

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1888 . Jan.-Mdrz.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I

***Berichte der deutschen  
chemischen Gesellschaft***

**Tome 1**

**1888**



C P m g

C

BERICHT

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.



21/1

EINUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

No. 1.

(Ausgegeben am 23. Januar.)

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1888.

Es wird gebeten, alle zur Veröffentlichung in den Berichten bestimmten Originalmittheilungen an den Redacteur

Hrn. Prof. Dr. Ferd. Tiemann, Berlin N.W. Georgenstrasse 35,  
zu adressiren.

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

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst ersucht:

- 1) bei Anfertigung ihrer Manuscripte darauf Bedacht zu nehmen, dass Zweifel und Aufenthalt beim Lesen und Setzen derselben thunlichst erspart bleiben, daher die Blätter nur auf einer Seite zu beschreiben,
- 2) im Text ihrer Abhandlungen chemische Verbindungen möglichst mit Worten und nicht mit Formeln zu bezeichnen,
- 3) im Interesse der Raumersparniss alle chemischen Formeln soweit als irgend möglich horizontal zu schreiben.

Der Redacteur der »Berichte«  
*Ferd. Tiemann.*

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

Alle Zusendungen für die Bibliothek der Deutschen chemischen Gesellschaft sind zu richten an Hr. 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. Januar 1888, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr,  
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.



## Sitzung vom 9. Januar 1888.

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

Der Vorsitzende begrüsst die in der ersten Sitzung des Jahres 1888 erschienenen Mitglieder und giebt dem Wunsche Ausdruck, dass das soeben begonnene Jahr ein gedeihliches sowohl für die Gesellschaft als auch für die einzelnen Mitglieder derselben werden möge.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. W. Will berichtet, dass der in der General-Versammlung vom 16. December 1887 zum Ehrenmitgliede erwählte Geh. Medic.-Rath Professor Dr. Max von Pettenkofer in München, ebenso dass sämtliche in der General-Versammlung gewählte Mitglieder des Vorstandes die auf sie entfallene Wahl dankend angenommen haben.

Der Vorstand für das Jahr 1888 ist demnach in folgender Weise zusammengesetzt:

### Vorstand für das Jahr 1888.

Präsident:

A. W. Hofmann.

Vice-Präsidenten:

C. A. Martius.	A. von Baeyer.
H. Landolt.	Aug. Kekulé.

Schriftführer:

F. Tiemann.	A. Pinner.
-------------	------------

Stellvertretende Schriftführer:

Eug. Sell.	W. Will.
------------	----------

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

## Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
C. Scheibler.	F. Beilstein.
H. Wichelhaus.	C. Graebe.
A. Bannow.	W. Staedel.
G. Krämer.	A. Hantzsch.
M. Dennstedt.	V. Meyer.
C. Liebermann.	E. Lucius.
E. Jacobsen.	C. Engler.
O. N. Witt.	C. Glaser.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Buschin, Otto, Berlin;  
 Ruffi, Dr. Hans, Leopoldshöhe;  
 Bokorny, Dr. Thomas, Erlangen;  
 Hitchcock, Albert, Iowa City;  
 Prager, R.,  
 Rosenthal, E., } Berlin;  
 Heyl, Dr. Carl, }  
 Hensel, F.,  
 Reitter, Hans, }  
 Earp, J. S., } Bonn a./Rh.;  
 Kreutz, Adolf, }  
 Reusch, Ed., }  
 Rupe, Hans,  
 Schieffelin, Wm. Jay, } München;  
 Mecke, Dr. Paul,  
 Dreyfus, S., } Manchester.  
 Hart, W. B., }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Abrahall, John Leigh Hoskys, Einhuberstr. 3a, München  
 (durch S. Gabriel und E. Bamberger);  
 Sicha, Anton J., Spitalgasse 31, Wien IX. (durch S. Gabriel und J. Biedermann);  
 Boehmer, Carl, Wilhelmstr. 42, Aachen (durch G. Neumann und J. Messinger);  
 Bruneau, B., 39 rue des Poissonniers, St. Denis (durch C. Daboust und E. Ruhlmann);  
 Lang, Dr. Julius, Giessen (durch Alex. Naumann und F. Tiemann);

Hoppe-Seyler, Dr. Georg, Privatdozent, Kiel (durch F. Hoppe-Seyler und A. Kossel);

Fomin, Alexander, Petersburger Seite, Grosser Prospect 2, St. Petersburg (durch L. Jawein und A. Kurpatow);

Salmon, Edgar H.R., } technical College, Finsbury, London East; J. K. Ino, } (durch J. F. Holtz u. H. Finzelberg);

Culmann, Julius, }  
Kohlrausch, Karl, } Würzburg (durch E. Fischer und  
Neufeld, Albert, } W. Wislicenus);

Rudolph, Otto,

Bender, Adolf, Alte Jacobstrasse 84, Berlin S. (durch P. Julius und S. Kleemann);

Stavenhagen, A., Lieutenant, Bismarkstr. 15, Charlottenburg (durch G. v. Knorre und S. Kleemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

578. Mendeleeff, D. Etude des dissolution aqueuses, fondées sur les changements de leurs poids spécifiques. St. Petersburg 1887. (In russischer Sprache.)

579. Schwalbe, B. Griechisches Elementarbuch. Grundzüge des Griechischen zur Einführung in das Verständniss der aus dem Griechischen stammenden Fremdwörter. Berlin 1887.

Nach Erledigung der geschäftlichen Vorlagen erinnert der Vorsitzende an die schmerzliche Veranlassung, welche den Hrn. Schatzmeister verhindere, der heutigen Sitzung beizuwohnen. Er habe indessen zu seiner Freude vernommen, dass in dem Befinden der Tochter des Hrn. Holtz eine Wendung zum Besseren eingetreten sei. Hr. Scheibler bedauert, mittheilen zu müssen, dass die Familie noch immer in der grössten Unruhe schwebt. Der Vorsitzende glaubt im Sinne der Versammlung zu sein, wenn er der Hoffnung Ausdruck gebe, Hrn. Holtz, jeder Sorge ledig, in der nächsten Sitzung wieder in unserer Mitte begrüßen zu können.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 1. Fr. Rüdorff: Zur Constitution der Lösungen. I.

(Eingegangen am 27. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. In seiner Arbeit über Diffusion von Flüssigkeiten theilt Th. Graham<sup>1)</sup> unter anderem die Resultate von Versuchen mit, welche er angestellt hat mit Lösungen von Salzgemischen. Aus den Versuchen geht hervor, dass Salze in einer gemeinsamen Lösung sich in Bezug auf ihre Diffusionsgeschwindigkeit nicht oder nur unerheblich beeinflussen. Versuche anderer Chemiker haben späterhin diese Thatsache bestätigt. Sodann theilt Graham Diffusionsversuche mit, welche er mit den Lösungen zweier Doppelsalze angestellt hat, deren Bestandtheile eine verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. Es sind dieses saures Kaliumsulfat und Alaun. Es geht aus den Versuchen hervor, dass auch in diesen Fällen die einzelnen Salze ihre Diffusionsgeschwindigkeit nahezu beibehalten, so dass daraus der Schluss zu ziehen ist, dass diese Doppelsalze in ihrer Lösung nicht als moleculare Verbindungen existiren, sondern dass beide Bestandtheile unverbunden neben einander in der Lösung vorhanden sind.

Seitdem sind zwar über die Diffusion der Flüssigkeiten sehr zahlreiche und interessante Untersuchungen angestellt worden, die Frage aber, ob die Bestandtheile von Doppelsalzen in gemeinsamer Lösung in molecularer Verbindung oder unverbunden neben einander bestehen, ist nur in vereinzelt Fällen nebenbei berührt. In einer größeren Arbeit über Diffusion von Salzgemischen hat Marignac<sup>2)</sup> auch Diffusionsversuche mit Lösungen von Alaun und Kaliummagnesiumsulfat mitgetheilt. Auch er folgert aus denselben, dass Doppelsalze in der Lösung nicht bestehen. P. H. B. Ingenhous<sup>3)</sup> schliesst aus Diffusionsversuchen mit Lösungen von Bariumacetonitrat, Calciumacetochlorür und Bariumformionitrat, dass diese Verbindungen diffundiren wie ein Gemisch der Bestandtheile. Der Verfasser erwähnt, dass N. van de Wal<sup>4)</sup> Diffusionsversuche mit Lösungen von Alaun, Kaliummagnesiumsulfat, Kaliumzinksulfat, Kaliumkupfersulfat, Kaliumferrosulfat und dem Doppelsalze von Zinnchlorür mit Chlorkalium und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 77, 56 (1851).

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [5], 2, 546 (1874).

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 1678.

<sup>4)</sup> Inaugural-Dissertation. Leiden 1869.

Chlorammonium angestellt und gefunden habe, dass diese Salze in der Lösung nicht zu Doppelsalzen verbunden seien.

Die Ansicht, dass Doppelsalze in der Lösung nicht bestehen, hat noch eine Stütze an den Versuchen von P. A. Favre und C. A. Valson<sup>1)</sup> gefunden, welche zeigten, dass die Lösungswärme von Aluminiumsulfat in Wasser und in einer Lösung von Kalium- oder Ammoniumsulfat dieselbe sei. Aus diesen Thatsachen hat man dann den allgemeinen Schluss gezogen, welcher in vielen Lehrbüchern Aufnahme gefunden hat: Doppelsalze bestehen in Lösung überhaupt nicht.

2. Da aber die Frage, ob Doppelsalze in Lösungen bestehen, in den oben angeführten Arbeiten nur nebenbei berührt worden ist, so schien es mir von Interesse, durch Versuche, welche sich auf eine grössere Anzahl von Doppelsalzen der verschiedensten Art erstrecken, diese Frage zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung zu machen. Unzweifelhaft bieten die Diffusionserscheinungen ein vorzügliches Mittel zur Lösung dieser Frage und ich habe zunächst die Diffusionsverhältnisse einer grösseren Anzahl von Doppelsalzen zu ermitteln versucht. Da es mir nur darauf ankam, die oben erwähnte Frage zu entscheiden, so schien mir die Diffusion durch eine Membran am besten zum Ziele zu führen und ich habe mich des folgenden Apparates bedient. Von Flaschen von etwa 60 mm Durchmesser wurde der Boden abgesprengt, der scharfkantige Ring auf einem Sandsteine matt geschliffen und von den scharfen Kanten befreit. Ueber die Oeffnung wurde eine nasse Membran mit trockenem dünnen Bindfaden festgebunden. Beim Eintauchen in Wasser wurde dadurch ein durchaus dichter Verschluss bewirkt. In das Glasgefäss wurden jedesmal 100 ccm der zu untersuchenden Lösung gegossen und dasselbe dann so tief in einen Cylinder mit 600 ccm Wasser getaucht, dass die Flüssigkeit innen und aussen gleich hoch stand. Die das Wasser enthaltenden Cylinder waren etwa 20 cm hoch und innen 85 mm weit, das Wasser stand in denselben etwa 15 cm hoch. In der Regel wurden 4 Versuche in 4 Apparaten mit derselben Lösung gleichzeitig angestellt. Da bei diesen Versuchen nur die relative Menge der durch die Membran diffundirenden Bestandtheile des Doppelsalzes, nicht aber die absolute Menge desselben von Interesse war, so brauchte auf eine völlige Gleichheit am Querschnitt der Gläser nicht Bedacht genommen zu werden. Obwohl geringe Temperaturschwankungen ohne wesentlichen Einfluss sind, so wurden doch die zusammengehörigen Versuche erst angestellt, nachdem der Apparat, die Lösungen und das Wasser über Nacht die Temperatur des Versuchsraumes angenommen hatten.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 74, S. 1165, 1872.

Ich will jedoch nicht unerwähnt lassen, dass Diffusionsversuche mit dem von Graham angewendeten Apparat zu demselben Resultat führten. Da aber diese Versuche eine Zeit von mehreren Tagen in Anspruch nahmen, die Versuche mit Membranen aber nur wenige Stunden, so habe ich letzteren den Vorzug gegeben.

Was nun die zu den Versuchen angewendeten Membranen betrifft, so sind bereits zu ähnlichen Versuchen Membranen verschiedenster Art in Vorschlag gebracht. Die meisten früheren Versuche sind angestellt mit Pergamentpapier und es ist nicht zu leugnen, dass dasselbe erhebliche Vorzüge vor allen anderen Membranen besitzt. Aber bei der Anstellung von 3 bis 4 gleichzeitigen Versuchen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen stellten sich sowohl bei dem dünnsten wie dem dicksten Pergamentpapier so erhebliche Unterschiede in Bezug auf die Grösse der Zersetzung der Doppelsalze heraus, dass von der Anwendung dieses Materials Abstand genommen werden musste. Wie wenig übereinstimmend die Resultate bei 3 oder 4 zusammengehörenden Versuchen auch sein möchten, die Frage, ob eine Zersetzung eintritt oder nicht konnte unter allen Umständen entschieden werden. Nach Anwendung sehr verschiedener thierischer Membranen erhielt ich mit der zarten Oberhaut des Blinddarmes der Ochsen, welche zu Goldschlägerhaut verarbeitet wird, die übereinstimmendsten Resultate. Diese Haut wurde frisch abgezogen in Wasser längere Zeit gespült, zum Trocknen ausgespannt und dann in geeigneter Grösse über die Gläser gebunden.

Zum Beweise, wie verschieden die Versuche mit verschiedenen Membranen derselben Art unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ausfielen, mag folgendes Beispiel mitgetheilt werden.

Je 100 ccm einer bei 18° gesättigten Lösung des Doppelsalzes Kaliumkupfersulfat wurden in 3 Diffusionsgefässe gebracht und in je 600 ccm Wasser eingesenkt bis die Flüssigkeiten innen und aussen gleich hoch standen. Als Membran diente dünnes sehr gleichmässig ausschendes Pergamentpapier. Dauer des Versuchs 4 Stunden. In je 100 ccm der Flüssigkeit im äusseren Gefäss (diese Flüssigkeit mag kurz Diffusat genannt werden) wurde gefunden:

I.	0.019	Kupfer	und	0.0788	Kalium
II.	0.013	»	»	0.0734	»
III.	0.031	»	»	0.0860	»

Berechnet man hieraus wie viel Kalium auf 100 Gwth. Kupfer kommen, so ergibt sich:

auf 100 Kupfer in	I.	415	Kalium
» 100	»	»	II. 565
» 100	»	»	III. 277



In dem Doppelsalz selbst ist das Verhältniss von Kupfer zu Kalium gleich 100 : 122.4. Eine Zersetzung des Doppelsalzes hat unzweifelhaft stattgefunden, das Kaliumsulfat ist viel rascher diffundirt, als das Kupfersulfat, aber die Grösse der Zersetzung ist eine sehr wenig übereinstimmende.

Versuche mit Diaphragmen von dickem, ebenfalls sehr gleichmässig aussehendem Pergamentpapier unter sonst gleichen Verhältnissen ergaben:

auf 100 Kupfer in I.	284 Kalium
» 100 » » II.	460 »
» 100 » » III.	486 »

Bei Anwendung von Schweinedarm ergaben 3 Versuche angestellt mit der obigen Lösung:

auf 100 Kupfer in I.	388 Kalium
» 100 » » II.	380 »
» 100 » » III.	398 »

Und bei Anwendung von Blinddärmbaut:

auf 100 Kupfer im I.	203.0 Kalium
» 100 » » II.	203.5 »
» 100 » » III.	224.0 »

Der Grund, weshalb die Versuche mit Pergamentpapier untereinander so wenig übereinstimmen, dürfte wohl darin zu suchen sein, dass das Pergamentpapier trotz seiner scheinbaren Gleichmässigkeit, doch nicht von homogener Beschaffenheit, sondern an einzelnen Stellen weniger pergamentirt ist und an diesen die Lösungen unverändert nach Art des Filtrirpapiere durchlässt. In diesem Falle kann man daher das Diffusat betrachten als ein Gemenge von diffundirter und durchfiltrirter Lösung. Es ist aber klar, dass jemehr letztere vorherrscht, das Verhältniss der beiden Salze sich dem nähern muss, in welchem dieselben in der krystallisirten Verbindung enthalten sind. Wenn auch die thierischen Membranen nicht ganz frei von dieser ungleichmässigen Beschaffenheit sind, so zeigen doch die Versuche, dass fehlerhafte Stellen, die sich dem Auge entziehen, bei denselben in geringerem Grade vorhanden sind, als bei dem Pergamentpapier. Die obigen Versuche, angestellt mit den thierischen Membranen dürften auch zeigen, innerhalb welcher Grenzen die Diffusionsversuche, angestellt mit derselben Lösung, mit einander übereinstimmen. Um etwaige fehlerhafte Stellen in einer Membran zu ermitteln, wurden die Gläser mit der Membran auf Glasplatten gestellt und bis zu etwa 4 cm mit Wasser gefüllt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde zeigte sich, ob

Wasser durch die Membran gedrungen war. Bei den Pergamentpapieren war dieses meistens und in sehr verschiedenem Grade der Fall, während die Blinddarmhaut dieses sehr selten zeigte und dann durch ein besseres Stück ersetzt wurde. Deshalb wurden die meisten Versuche mit Blinddarmhaut angestellt.

3. Auf die Grösse der Zersetzung ist von grossem Einfluss die Zeitdauer der Diffusion, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Eine bei 18° gesättigte Lösung von Kaliumkupfersulfat, welche 13.2 Theile kryst. Salz auf 100 Wasser enthielt, wurde verschieden lange Zeit der Diffusion unter den oben beschriebenen Verhältnissen unterworfen. Es wurde als Mittel aus mehreren gleichzeitig angestellten Versuchen gefunden, dass auf 100 Kupfer bei einer Zeitdauer von

20 Min.	2 Std.	4 Std.	8 Std.	14 Std.
323.9	246.3	210.1	168.8	147.0 Kalium

diffundirt waren.

Bei Versuchen mit einer 16procentigen Lösung von Kaliumkupferchlorid erhielt ich folgende Resultate: Auf 100 Kupfer wurden bei einer Versuchsdauer von

5 Std.	10 Std.	16 Std.	24 Std.
296.0	237.3	193.3	181.4 Kalium

gefunden.

Der Grund dieser so grossen Verschiedenheit ist folgender: Bekanntlich hängt die Menge der diffundirenden Salze ab von dem Konzentrationsunterschiede der innen und aussen befindlichen Lösungen. Da das Kaliumsalz rascher diffundirt als das Kupfersalz, so wird die Lösung in dem Innengefäss rascher an Kaliumsalz ab- und die Aussenflüssigkeit an diesem Salz zunehmen als an Kupfersalz. Alsbald wird aber eine Verlangsamung in der Diffusion des Kaliumsalzes eintreten, in dem Maasse wie die Aussenflüssigkeit an diesem Salz reicher wird. In hinreichend langer Zeit wird sich die Concentration in der Innen- und Aussenflüssigkeit völlig ausgleichen.

4. Um deshalb die verschiedenen Versuche unter sich vergleichbar zu machen, wurden alle zusammengehörigen Versuche bei gleicher Zeitdauer angestellt. Indessen musste bei verschiedenen Salzen die Dauer der Diffusion verschieden lange gewählt werden, je nachdem die Salze ein verschieden starkes Diffusionsvermögen besitzen, um eine für die Analyse hinreichende Menge Salz im Diffusat zu erhalten. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse mit den Lösungen solcher Doppelsalze zusammengestellt, deren Bestandtheile unabhängig von einander diffundiren.

	Salz in 100 Wasser	Versuchs- dauer Stunden	Auf 100 Theile Schwer- metall sind	
			im Diffusat	im Salz
$K_2SO_4 + NiSO_4 + 6H_2O \dots$	10	12	299	133 K
$K_2SO_4 + MnSO_4 + 6H_2O \dots$	10	12	509	142.3 K
$(NH_4)_2SO_4 + MnSO_4 + 6H_2O$	15	0.5	188.1	65.7 $NH_4$
$K_2SO_4 + Cr_2S_3SO_4 + 24H_2O \dots$	15	6	449	50.9 K
$2KCl + CuCl_2 + 2H_2O \dots$	16	5	206	122.9 K
$2NH_4Cl + CuCl_2 + 2H_2O \dots$	15	6	148.9	56.9 $NH_4$
$2KCl + ZnCl_2 + H_2O \dots$	12	6	294.6	120.2 K
$KCl + MgCl_2 + 6H_2O \dots$	12	6	420	162.8 K
$2NaCl + CdCl_2 + 3H_2O \dots$	12	6	98.0	41.2 Na
$BaCl_2 + CdCl_2 + 4H_2O \dots$	10	5	539	122.5 Ba

Bei Versuchen mit einer Lösung von Kaliumzinnchlorid fand sich im Diffusat nach 6 stündiger Dauer der Diffusion eine reichhaltige Menge Chlorkalium, Zinn konnte in demselben nur in Spuren nachgewiesen werden.

Aus den hier mitgetheilten Versuchen dürfte der Schluss gerechtfertigt sein, dass die obigen Doppelsalze in ihren Lösungen nicht als moleculare Verbindung vorhanden sind, sondern dass deren Bestandtheile unverbunden neben einander bestehen.

5. Es ist aber unzulässig, diesen Schluss auf alle Doppelsalze auszudehnen. Durch die von mir angestellten Diffusionsversuche lernte ich eine grosse Anzahl von Doppelsalzen kennen, welche eine solche Zersetzung nicht zeigen. Bei den Versuchen mit diesen Salzen ist es aber zur Erzielung eines richtigen Resultates unerlässlich; dass man die Salze in völlig reinem Zustande anwendet. Doppelsalze, welche nur aus Lösungen krystallisiren, die den einen oder anderen Bestandtheil im Ueberschuss enthalten, sind zu Diffusionsversuchen überhaupt nicht zu gebrauchen, dieselben werden beim Auflösen in Wasser zersetzt, wie schon der Umstand beweist, dass aus ihrer Lösung in Wasser erst der eine Bestandtheil und dann erst das Doppelsalz krystallisirt. Nur solche Doppelsalze sind zu unseren Diffusionsversuchen zu verwenden, welche sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren lassen. Es wurden alle Versuche mit solchen Salzen angestellt, welche sich durch wiederholtes Umkrystallisiren im Zustande möglicher Reinheit befanden. Es dürfte als allgemein gültig gelten, dass Doppelsalze ein viel geringeres Diffusionsvermögen besitzen, als ihre Bestandtheile. Haftet nun dem Doppelsalz, welches zu Diffusionsversuchen dient, der eine Bestandtheil an, so diffundirt dieser rascher und im Diffusat tritt dieser

Ueberschuss in verhältnissmässig grösserer Menge auf. Lässt man z. B. das Doppelsalz Kaliumquecksilbercyanid aus einer Lösung krystallisiren, welche überschüssiges Cyankalium enthält, so haftet dieses dem Doppelsalze an, dasselbe wird bei der Diffusion rascher die Scheidewand durchdringen, als das Doppelsalz, und im Diffusat wird das Verhältniss zwischen Quecksilber und Kalium ein merklich anderes sein, als in der angewendeten Lösung, was folgender Versuch beweist:

Von dem durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Doppelsalz von Kaliumquecksilbercyanid wurden 30 g in 300 ccm Wasser gelöst und die Lösung in 3 gleiche Theile getheilt. Lösung I. enthielt in 100 ccm 10 g des Doppelsalzes, zu der Lösung II. wurden 0.3 g Cyankalium und zur Lösung III. 0.3 g Cyanquecksilber gesetzt. Diese 3 Lösungen wurden 6 Stunden lang der Diffusion unterworfen. In 100 ccm des Diffusates der Lösungen wurden gefunden:

Von Lösung I.	0.3051	Quecksilber	und	0.1205	Kalium.
» » II.	0.4956	»	»	0.21907	»
» » III.	0.3448	»	»	0.1290	»

Aus diesen Versuchsergebnissen berechnet sich, dass auf

100 Quecksilber in I.	39.4	Kalium
100 » » II.	44.2	»
100 » » III.	37.6	»

kommen, während in dem Doppelsalz das Verhältniss zwischen Quecksilber und Kalium gleich 100:39.03, also wie in dem Diffusat des reinen Doppelsalzes ist. In den Lösungen II. und III. macht sich der geringe Zusatz des einen wie des anderen Bestandtheiles deutlich geltend.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche mit einigen anderen Doppelsalzen:

	Salz in 100 Wasser	Versuchs- dauer Stunden	Auf 100 Theile Schwer- metall sind	
			im Diffusat	im Salz
K Cy + Ag Cy . . . . .	8	3	36.5	36.2 K
K Cy + Ag Cy . . . . .	10	24	35.8	36.2 K
2 K Cy + Hg Cy <sub>2</sub> . . . . .	10	6	39.4	39.03 K
2 K Cy + Hg Cy <sub>2</sub> . . . . .	10	24	40.4	39.03 K
2 K Cy + Cd Cy <sub>2</sub> . . . . .	15	6	69.8	69.9 K
2 K Cy + Ni Cy <sub>2</sub> . . . . .	12	6	130.4	133.0 K
6 K Cy + Cu <sub>2</sub> Cy <sub>2</sub> . . . . .	10	6	184.3	185.0 K
2 Na Cl + Pt Cl <sub>4</sub> + 6 H <sub>2</sub> O . . .	12	2	24.1	23.7 Na
3 Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Fe <sub>2</sub> 3 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 6 H <sub>2</sub> O	15	6	122.8	123.2 Na
3 K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Fe <sub>2</sub> 3 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	10	6	208.8	208.8 K
3 K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Cr <sub>2</sub> 3 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 6 H <sub>2</sub> O	12	8	221.9	222.8 K

Es geht aus diesen Zahlen unzweifelhaft hervor, dass eine Zersetzung dieser Doppelsalze durch Diffusion nicht eintritt, dass diese Doppelsalze vielmehr als moleculare Verbindungen diffundiren, und hiernach dürfte der Schluss gerechtfertigt sein, dass diese Doppelsalze sich in der Lösung als solche befinden. Die hier mitgetheilten Beispiele mögen zur Begründung dieses Satzes genügen, über das Verhalten anderer Doppelsalze werde ich demnächst berichten.

Charlottenburg, den 23. December 1887.

## 2. Victor Meyer: Ueber die Constitution der gemischten Azoverbindungen.

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

Die Notiz »Ueber die Ersetzbarkeit des Methylenwasserstoffs im Benzolazoacetone«, welche die HH. Japp und Klingemann im letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> veröffentlichen, giebt mir Anlass, die Ansichten öffentlich mitzuthellen, die ich mir über die Constitution der gemischten Azoverbindungen gebildet habe, und welche ich bei wiederholten Gelegenheiten privatim sowie in Sitzungen der Göttinger chemischen Gesellschaft dargelegt habe.

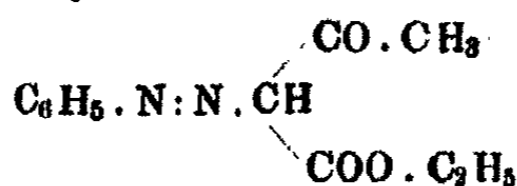
Das Nitroäthan ist eine schwache Säure; es löst sich in starker Kalilauge erst bei langem Schütteln als Kaliumsalz auf, ist in Soda-lösung unlöslich und wird nur durch alkoholisches Natron momentan in das (in Alkohol unlösliche) Natriumsalz  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNaNO}_2$  übergeführt.

Durch Behandlung mit Diazobenzolchlorid geht das Nitroäthan, als Alkalisalz angewandt, in den gemischten Azokörper  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Benzolazonitroäthan, über, welcher eine ausgesprochene Säure ist, sich in der verdünntesten Alkalilauge augenblicklich auflöst und wohlcharakterisirte Salze bildet.

Hieraus folgt, dass die Benzolazogruppe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2$  acidificirende Eigenschaften besitzt, da sie das schwach saure, kaum phenolartig wirkende Nitroäthan durch ihren Eintritt in eine entschieden saure Substanz verwandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3192.

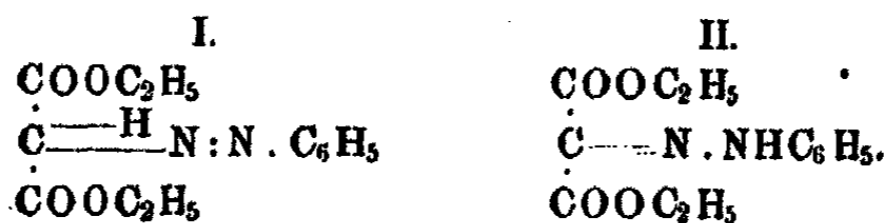
Dem gegenüber ist die Thatsache höchst auffallend, dass der Aether der von mir im Jahre 1877 dargestellten Benzolazoacetessigsäure, welchen man bis jetzt



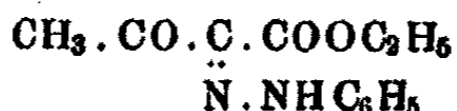
formulirt, in Alkalien unlöslich ist.

Der Acetessigäther ist bei weitem saurer als das Nitroäthan. Während dies neutral reagirt, röthet jener in wässriger Lösung Lakmus <sup>1)</sup>, und er löst sich in Alkalien augenblicklich unter Erwärmung auf, während beim Nitroäthan, wie erwähnt, hierzu längeres Schütteln erforderlich ist. Das schwach saure Nitroäthan wird durch Einführung der Benzolazogruppe zu einer stärkeren Säure, der entschieden negativeren Acetessigäther wird durch Einführung derselben Gruppe seiner sauren Eigenschaften völlig beraubt.

Diese Thatsache ist mir lange Zeit räthselhaft gewesen, scheint mir aber aufgeklärt durch die kürzlich publicirte wichtige Beobachtung von Richard Meyer <sup>2)</sup>, dass das Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid auf Malonsäureäther identisch ist mit dem Phenylhydrazid des Mesoxalsäureäthers. Nach ihren Entstehungsweisen sollte die erstere Verbindung die Formel I, die letztere die Formel II haben:



Da beide Körper aber identisch sind, so muss nothwendig in einer der beiden Reactionen eine Atomverschiebung stattgefunden haben, und eine solche wird auch bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetessigester anzunehmen sein. Die Unlöslichkeit des entstehenden Körpers in Alkalien lässt keinen Zweifel darüber, dass die Verbindung also kein Azokörper, sondern ein Phenylhydrazid ist, und dass ihr die Formel:

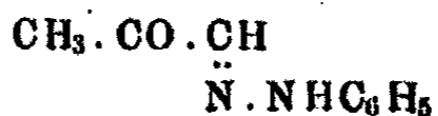


zukommt, nach welcher es selbstverständlich erscheint, dass sie nicht im Stande ist, mit Metallen Salze zu bilden.

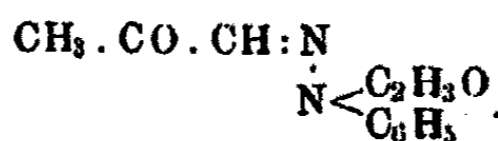
<sup>1)</sup> Geuther, Jahresberichte 1863, 325.

<sup>2)</sup> Sitzungsbericht der Münchener Chemischen Gesellschaft vom 1. Juli 1887, Chemiker-Zeitung 1887, No. 55, pag. 836.

Das Benzolazoacetone von V. v. Richter wird dementsprechend auch nicht mehr als Azokörper aufzufassen, sondern:



zu formulieren sein. Ueber die Constitution des von Japp und Klingemann beschriebenen Methylderivates dieses Körpers kann man hiernach verschiedener Ansicht sein; es kann das Methyl sowohl am Kohlenstoff wie am Stickstoff enthalten; das Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid aber, welches Japp und Klingemann dargestellt haben, hat gewiss nicht die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ , welche jene Forscher demselben zuschreiben, sondern vielmehr:



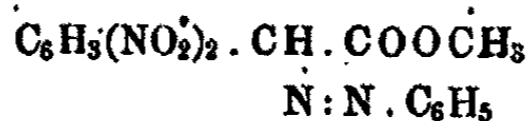
Es ist Japp und Klingemann aufgefallen, dass dieser Körper, welcher nach ihrer Meinung ein Diketon ist, sich nur mit einem Molekül Phenylhydrazin zu verbinden vermag. Nach der von mir angenommenen Formel erscheint das als selbstverständlich; denn der Körper ist ein Monoketon.

Die Frage nach der Constitution des Benzolazoacetons lässt sich übrigens in experimentaler Weise leicht weiter verfolgen: es muss einerseits Bichloracetone  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$  (oder der von von Pechmann dargestellte Brenztrauben-Aldehyd  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}$ ), andererseits das Benzolazoacetone mit überschüssigem Phenylhydrazin behandelt werden, und es ist dann zu prüfen, ob die entstehenden Körper identisch sind. Ich zweifle nicht, dass in beiden Fällen dieselbe Verbindung:



erhalten werden wird.

Hr. Alexander Meyer hat vor einiger Zeit in meinem Laboratorium durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Dinitrophenyl-essigäther ein Benzolazoderivat dargestellt, welches, gemäss den bisher geltenden Ansichten, die Formel:



erhalten musste. Allein auch für diese Substanz (und deren zahlreiche Analoga, welche von Hrn. Haussknecht gegenwärtig untersucht werden) wirft sich die Frage auf, ob sie Azokörper oder Hydrazide seien. Hr. Haussknecht hat es daher unternommen, den





ein kohlenstoffhaltiges Radical zu ersetzen, was doch bei Acetessig- und Malonsäureäther so leicht gelingt; ich erinnere ferner daran, dass die Natriumnitroäthane durch Jod und Brom momentan in Jod- und Bromsubstitutionsproducte verwandelt werden, während der Acetessigäther und der Malonsäureäther, unter Verdoppelung ihrer Moleküle, in Diacettherenthensäureäther, bzw. Acetylentetracarbonsäureäther verwandelt werden.

Hier möge endlich noch ein Wort

Ueber die Benzolazofettsäuren (von Japp und Klingemann<sup>1)</sup>)

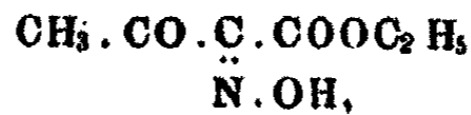
Platz finden.

In ihrer Abhandlung über Azobenzolfettsäuren haben diese Autoren vor Kurzem eine höchst interessante und merkwürdige Reaction beschrieben.

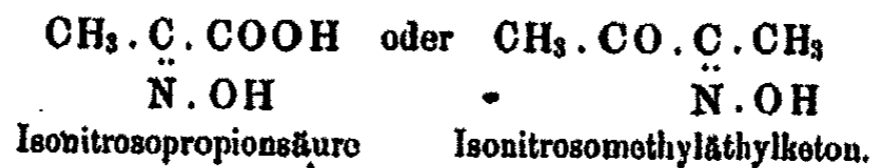
Meine und meines Assistenten Züblin Untersuchungen hatten im Jahre 1878 ergeben, dass Diazobenzol mit Acetessigäther, ohne Spaltung des Moleküls, die sogenannte Benzolazoacetessigsäure liefert. Japp und Klingemann haben nun jetzt analoge Versuche mit dem homologen Methylacetessigäther angestellt; sie erhalten aber, anstatt der zu erwartenden Azobenzolmethylacetessigsäure, unter sofortiger Verdrängung einer Acetylgruppe (Säurespaltung) eine Säure, welche sie »Benzolazopropionsäure« nennen. Diese Thatsache ist ganz räthselhaft, wenn man die von Japp und Klingemann angenommene Constitution der Säure adoptirt, denn es ist absolut nicht einzusehen, warum der sonst ganz beständige Methylacetessigäther um so vieles leichter gespalten werden solle, als der Acetessigäther. Dies erscheint aber nicht nur verständlich, sondern nothwendig, wenn man die Einwirkungsproducte von Diazobenzol auf die Acetessigäther, gemäss meinen obigen Darlegungen, als Hydrazide auffasst. Die einwerthige Gruppe  $C_6H_5 \cdot N_2$  könnte in das Molekül des Methylacetessigäthers ohne Spaltung des Moleküls eintreten, die zweiwerthige Gruppe  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N$ : vermag dies nicht. Eine Reaction ist hier nur bei Eintritt der Säure- oder der Ketonspaltung möglich, und sie vollzieht sich unter Abspaltung des Acetylrestes, welche die zwei für den Eintritt der bivalenten Stickstoffgruppe nöthigen Plätze frei macht. Diese Reactionen stehen in einer so vollkommenen Uebereinstimmung mit meinen vor 9 Jahren gemachten Beobachtungen über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die verschiedenen Acetessigäther, dass ein derartiger Verlauf der Reaction fast hätte vorausgesagt werden können. Von den Acetessigäthern ist der Acetessigäther par

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2942.

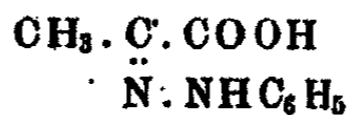
excellence der einzige, welcher mit salpetriger Säure ohne Spaltung des Moleküls reagiren kann; er liefert die Verbindung



da er 2 Methylenwasserstoffatome enthält, welche durch das zweiwertige Oximid ersetzt werden können. Die Homologen des Acetessigäthers werden aber durch salpetrige Säure momentan gespalten; aus Methylacetessigäther entsteht niemals ein Nitrososubstitutionsproduct von gleichem Kohlenstoffgehalt, sondern, je nachdem die Ketonspaltung oder Säurespaltung eintritt, die eine der beiden Verbindungen:



Diese Betrachtungen, im Verein mit den eingangs angestellten, führen aber dazu, die Säure von Japp und Klingemann nicht als Benzolazopropionsäure aufzufassen, sondern ihr die Structurformel



zuzuschreiben.

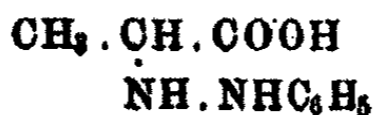
Darnach aber wäre die Substanz identisch mit dem von Emil Fischer im Laufe seiner grundlegenden Arbeiten über die Hydrazine untersuchten Phenylhydrazinderivat der Brenztraubensäure. In der That erinnert auch die Beschreibung, welche die Herren Japp und Klingemann von ihrer Säure geben, so lebhaft an die Phenylhydrazinbrenztraubensäure, dass man an der Identität kaum zu zweifeln vermag. Die Aethylester der beiden Säuren zeigen nahezu denselben Schmelzpunkt; E. Fischer<sup>1)</sup> giebt 114—115° C., Japp und Klingemann geben 117° C. an. Die Säuren selbst krystallisiren in den so charakteristischen gelben Nadelchen; zwar giebt Emil Fischer<sup>2)</sup> den Schmelzpunkt der Säure zu 192° an, Japp und Klingemann zu 182°; allein auf diesen Unterschied ist kein Gewicht zu legen, da ja für die Substanzen beiderseitig hervorgehoben wird, dass sie nicht unzersetzt, sondern unter Gasentwicklung schmelzen, und da unter solchen Umständen die Art und Geschwindigkeit der Erhitzung stets auf den beobachteten Schmelzpunkt einen Einfluss ausübt.

Japp und Klingemann haben ihre Säure durch Reduction in eine Hydrazosäure verwandelt, welche unter allen Umständen, mag

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2242.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 578, wo die ältere Schmelzpunktsangabe berichtigt wird.

nun ihre »Azosäure« als eine solche oder als Hydrazid aufgefasst werden, die Formel:



erhalten muss, die Japp und Klingemann auch aufstellen. Es scheint diesen Forschern entgangen zu sein<sup>1)</sup>, dass Emil Fischer<sup>2)</sup> dieselbe Verbindung durch Reduction seiner Phenylhydrazinbrenztraubensäure erhalten und dass er für diese auch die gleiche Structurformel gegeben hat. Fischer nennt diese Säure Phenylhydrazinpropionsäure, welcher Name indess weniger bezeichnend erscheint, als der von Japp und Klingemann gewählte: Benzolhydrazopropionsäure.

Den Schmelzpunkt der Hydrosäure finden Japp und Klingemann bei 162° C., während Emil Fischer 152—153° C. angiebt; allein auch hier findet, wie beiderseitig angeführt wird, das Schmelzen unter Gasentwicklung statt, und es ist daher nur ein gleichzeitig von demselben Forscher mit beiden Präparaten angestellter Vergleich entscheidend.

Obwohl die Beschreibung, welche die Herren Japp und Klingemann von ihrer Azosäure geben, trotz der geringfügigen Differenzen es schon jetzt höchst wahrscheinlich macht, dass sie mit der Phenylhydrazinbrenztraubensäure identisch ist, so ist es doch nothwendig, dass beide Präparate direct neben einander untersucht und verglichen werden, und ich bin der Meinung, dass Japp und Klingemann sich ein grosses Verdienst erwerben würden, wenn sie ihre interessanten und wichtigen Untersuchungen in dieser Richtung vervollständigen wollten.

Die vorstehenden Mittheilungen zeigen, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf substituierbare aliphatische Verbindungen die Reaction in verschiedenem Sinne verlaufen kann, und dass in jedem einzelnen Falle zu ermitteln ist, welches die Constitution der stickstoffhaltigen Gruppe sei. So bleibt z. B. die Frage, ob die »Tartrazine« Azokörper oder Hydrazide sind, noch eine offene. Während bei den normalen aromatischen Azofarbstoffen offenbar die Azogruppe — N:N — vorhanden ist, welche wir in den Benzolazoderivaten der Nitroäthane wieder finden, tritt bei der Bildung von Benzolazoderivaten des Acetessigäthers und seiner Homologen und — höchst wahrscheinlich —

<sup>1)</sup> Vgl. auch: Arnold Reissert, zur Kenntniss der  $\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäuren. Diese Berichte XX, 3110.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 22.

auch bei denen des Malonsäureäthers ein Bindungswechsel in dem Sinne ein, dass Hydrazide gebildet werden.

Das Zustandekommen dieser Umlagerung kann man sich durch Mitwirkung von 2 Molekülen Wasser erklären, wenn man annimmt, dass hier, wie so häufig, die beiden Bestandtheile des Wassers,  $H_2$  und  $O_2$ , getrennt reducirend und oxydirend wirken. Die Umwandlung z. B. des Malonsäureesters in das Hydrazid des Mesoxalsäureesters wäre dann folgendermaassen zu erklären: Durch 4 Atome nascirenden Wasserstoffs wird das salzsaure Diazobenzol zu Hydrazinsalz reducirt, während der nascirende Sauerstoff,  $O_2$ , die Methylengruppe der Malonsäure zu Carboxyl oxydirt; der so entstehende Mesoxalester setzt sich dann in der bekannten Weise mit dem gleichzeitig gebildeten Phenylhydrazinsalz um.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

#### Nachschrift.

Das mir heut zugegangene Heft der »Abstracts of the Proceedings of the Chemical Society« vom 15. December 1887 enthält einen Aufsatz über die Constitution der gemischten Azoverbindungen von Japp und Klingemann, welcher in seinen Schlussfolgerungen Punkt für Punkt zu denselben Resultaten gelangt, die in meiner Abhandlung über diesen Gegenstand entwickelt sind. Ich gestatte mir, darauf hinzuweisen, dass ich über das Thema am 13. December in der Göttinger chemischen Gesellschaft vorgetragen habe, und dass meine Abhandlung, welche schon im December bei der Redaction dieser Berichte eingegangen ist, von dieser, laut mir gemachter Mittheilung, ursprünglich für Heft 13 der Berichte bestimmt war, nachträglich aber — laut zweiter Mittheilung der Redaction — wegen Ueberhäufung mit Material für Heft 1 des Jahrganges 1888 zurückgelegt werden musste.

Noch sei mir erlaubt, zu bemerken, dass die Herren Japp und Klingemann im Irrthume sind, wenn sie annehmen, Emil Fischer habe den Schmelzpunkt der Phenylhydrazinbrenztraubensäure »viel zu niedrig« — zu  $169^\circ$  — angegeben. Er hat vielmehr schon 1884 — diese Berichte XVII, 578 — mitgetheilt, dass der Schmelzpunkt bei  $192^\circ$  liege, und dass seine erste Angabe vom Jahre 1883 auf einem Druckfehler beruhe.

Göttingen, den 4. Januar 1888.

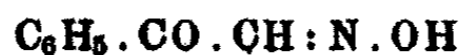
### 3. Erich Braun und Victor Meyer: Ueber die Aldine und das Iso-Amidoacetophenon.

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

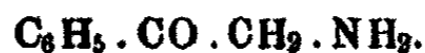
Die Iso-Nitrosoketone, welche der Eine von uns vor 10 Jahren auffand, geben bekanntlich bei der Reduction nicht die zu erwartenden  $\alpha$ -Amido-Ketone, sondern Ketine. Ebenso wenig entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf  $\alpha$ -Chlorketone  $\alpha$ -Amidoketon. Vielmehr liefert bekanntlich das Isochloracetophenon bei dieser Reaction das den Ketinen analoge Isoindol.

Diese vielen Misserfolge bei den Versuchen,  $\alpha$ -Amidoketon zu gewinnen, haben zu der Ansicht geführt, dass solche Körper nicht bestehen, sondern sogleich in Ketine übergehen. Dies ist indessen doch nicht unter allen Umständen der Fall.

Wir haben das von Claisen entdeckte Isonitrosoacetophenon



— mit freundlicher Zustimmung des Hrn. Claisen, für welche wir ihm unsern herzlichsten Dank aussprechen — der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff unterworfen. Dasselbe giebt bei der Reduction in salzsaurer Lösung in vollkommen glatter Weise das Chlorhydrat eines Amidoacetophenons:



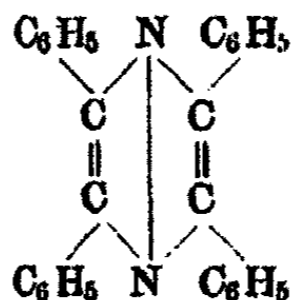
Das Salz, welches aus Wasser in grossen harten farblosen Krystallen ausgiesst, ist vollkommen beständig, lässt sich beliebig oft aus heissem Wasser umkrystallisiren, giebt ein schön krystallisirendes Platinsalz u. s. w. — aber es zeigt diese Beständigkeit nur in saurer Lösung. Scheidet man die Base mit Ammoniak ab, so löst sich dieselbe, frisch bereitet, wieder klar in Säure auf. Wird sie aber durch Auswaschen, Umkrystallisiren aus Alkohol u. s. w. gereinigt, so nimmt die anfangs farblose Substanz bald eine schöne Orangefarbe an, geht ihrer basischen Eigenschaften (Löslichkeit in Salzsäure) vollkommen verlustig und verwandelt sich in einen schön krystallisirenden, gefärbten Körper, welcher die grösste Aehnlichkeit mit dem Isoindol zeigt und wahrscheinlich mit diesem identisch ist.

Wir sind mit der eingehenden Untersuchung dieser interessanten Verhältnisse beschäftigt und haben überhaupt die aromatischen Ketine näher zu studiren begonnen. Aus dem von V. Meyer und Wittenberg dargestellten Monooxim des Benzils, welches ja als ein rein aromatischer Vertreter der Isonitrosoketone aufzufassen ist — ist

es doch ein Isonitrosophenylbenzylketon und identisch mit dem Isonitrosoderivat des Desoxybenzoins von V. Meyer und Oelkers —



haben wir mit Leichtigkeit ein Ketin



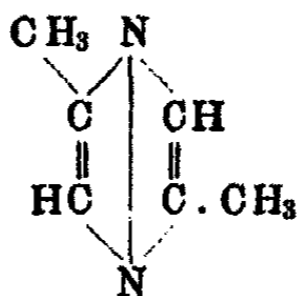
erhalten, welches sich durch sehr charakteristische Reactionen auszeichnet und von uns näher studirt worden ist.

Es möge gestattet sein, hier noch einige kurze Bemerkungen über die

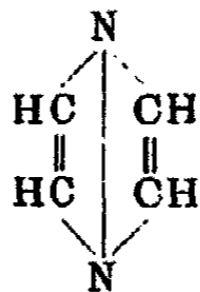
#### Nomenclatur der »Ketine«

anzufügen.

Die Bezeichnung »Ketine« hat der eine von uns bei Auffindung dieser Körperklasse eingeführt, da die Basen aus Derivaten der Ketone entstehen. Die Benennung ist aber nicht zweckmässig, da das einfachste Glied der Reihe, das »Ketin«, die Formel:



besitzt und als das Dimethyl-Substitutionsproduct einer einfacheren Base:

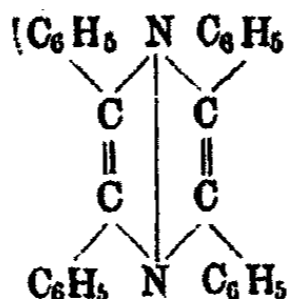


erscheint. Diese hypothetische Base wird ohne allen Zweifel aus dem noch unbekanntem Isonitrosoaldehyd,  $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{COH}$ , bei der Reduction in derselben Weise entstehen wie die Ketine aus den Isonitrosoacetonen. Es scheint daher zweckmässiger, die »Ketine« von dieser Muttersubstanz abzuleiten, für welche sich, in Rücksicht auf das eben Gesagte, ein Name von selbst aufdrängt: die Mutter-

substanz ist als »Aldin« zu bezeichnen, und die Ketine sind substituierete Aldine.

Wir nennen deswegen:

das bisher sogenannte Ketin: Dimethylaldin, die vielfach untersuchten Dialkylketine: Tetraalkylaldine; das Isoindol: Diphenylaldin, die oben erwähnte Base:



Tetraphenylaldin u. s. w.

Die Nomenclatur zeichnet sich durch Klarheit und Kürze aus und wir halten daher an derselben (welche der eine von uns schon seit Jahren im Privatverkehr regelmässig gebraucht) fest, obwohl L. Wolff<sup>1)</sup> bei Anlass seiner wichtigen und interessanten Untersuchungen über diese Körper einen anderen Nomenclatur-Vorschlag gemacht hat. Er verwirft aus denselben Gründen wie wir den Namen »Ketine« und bezeichnet die Muttersubstanz, welche wir Aldin nennen, als »Pyrazin«, die Ketine als substituierete Pyrazine. Den gleichen Vorschlag hatte unmittelbar vorher auch V. Merz<sup>2)</sup> gemacht. Diese Bezeichnungsweise kann indessen nicht adoptirt werden, da L. Knorr<sup>3)</sup> denselben Namen »Pyrazin« für eine andere Substanz, nämlich für den Körper  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$  (Tetrahydropyrazol) eingeführt hat. In dem von Knorr gebrauchten Sinne ist aber der Name entschieden bezeichnender, da er sich auf Substanzen bezieht, die in naher Beziehung zu Körpern stehen, welche von Anfang an ähnlich benannt worden sind, nämlich den Pyrazolen, Pyrazolonen, Pyrazolinen u. s. w.

Wir sind mit eingehender Untersuchung über die  $\alpha$ -Amidoketone und die denselben so nahe stehenden aromatischen Aldine beschäftigt und gedenken darüber bald ausführlichere Mittheilungen folgen zu lassen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 433.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 268.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 144.

#### 4. Heinrich Biltz und Victor Meyer: Ueber Siedepunkt und Molecularformel des Zinnchlorürs.

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

Ueber Siedepunkt und Moleculargrösse des Zinnchlorürs haben wir eine eingehende Untersuchung angestellt, welche zur kurzen Wiedergabe in diesen Berichten nicht geeignet ist und daher in einer demnächst erscheinenden Abhandlung an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt worden wird. Hier möge es uns gestattet sein, nur die Resultate derselben anzugeben.

Den Siedepunkt des Zinnchlorürs haben wir mit dem von Goldschmidt und V. Meyer<sup>1)</sup> beschriebenen Luftthermometer bestimmt. Der Inhalt der Birne an trockener Luft (abzüglich des Compensators) betrug, bei 11.3° C. Zinn-temperatur, 11.5° C. Ablese-Temperatur und 761 mm Druck: 43.95, 43.75, 44.15 ccm — feucht abgelesen; derselbe ergab sich im Dampf des Zinnchlorürs in fünf Versuchen, gemessen bei 9.8° C. und 762.5 mm Druck, zu 14.13, 14.43, 14.43, 14.33, 14.33 ccm und in fünf weiteren Versuchen bei 13° C. und 754 mm Druck zu 14.65, 14.55, 14.65, 15.05, 14.75 ccm — sämtliche Volumina feucht gemessen. Die vorletzte Bestimmung, welche von den 9 anderen, vorzüglich übereinstimmenden, etwas abweicht, darf wohl als mit einem unbemerkten Fehler behaftet angesehen und ausser Acht gelassen werden; als Mittel ergibt sich dann für den Siedepunkt des Zinnchlorürs aus den Resultaten der ersten Versuchsreihe 604.5°, aus denen der zweiten 607.7°, im Mittel beider 606.1° C. —

Wir haben ferner eine grössere Anzahl von Dampfdichtebestimmungen mit Zinnchlorür vorgenommen. Bekanntlich hatten V. und C. Meyer<sup>2)</sup> und V. Meyer und Züblin<sup>3)</sup> für das Salz zwei, bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Molecularformeln angenommen, nämlich bei niedrigeren Temperaturen die Formel  $\text{Sn}_2\text{Cl}_4$ , bei höheren dagegen  $\text{SnCl}_2$ .

Wir sind nun bei den neuen Bestimmungen, die unter sorgfältigster Ermittlung der Temperatur vorgenommen wurden, zu dem Resultat gekommen, dass der Dampf des Salzes bei Steigerung der Temperatur seine Dichte nur sehr allmählich verringert, so dass man denselben Hunderte von Graden über den Siedepunkt erhitzen muss, um zu dem Werthe  $\text{SnCl}_2$  zu gelangen. Die Bestimmungen aber, die wir um weniger als 100° über dem Siedepunkte vornahmen, führten zu dem Resultate, dass die früher von V. und C. Meyer gemachte An-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 141.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1195.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIII, 811.



nahme<sup>1)</sup>, das Chlorür habe bei niederen Temperaturen die Molecularformel  $\text{Sn}_2\text{Cl}_4$  nicht aufrecht erhalten werden kann. Indem wir, bezüglich des Verhaltens bei hohen Temperaturen, auf die ausführliche Untersuchung des Salzes von V. Meyer und H. Züblin<sup>2)</sup> verweisen, bemerken wir, dass man bei relativ niederen Temperaturen zwar Werthe erhält, die erheblich grösser sind, als die der Formel  $\text{SnCl}_2$  entsprechenden, dass wir aber einen constant bleibenden Werth, welcher zu der doppelten Formel führt, nicht haben constatiren können.

Das abweichende Resultat, zu welchem vor 9 Jahren V. und C. Meyer gelangt waren, beruht wesentlich auf dem damals angewandten calorimetrischen Verfahren der Temperaturmessung, welches es, bei den benutzten Apparaten, unmöglich machte, Bestimmung der Dampfdichte und Ermittlung der Temperatur gleichzeitig auszuführen. — Bei unsern neuen Versuchen wurde die Temperatur luftthermometrisch bestimmt, und zwar unmittelbar vor und nach der Dampfdichtebestimmung, und unter Benutzung des Dampfdichtebestimmungsgefässes selbst als Luftthermometer<sup>3)</sup>.

Das Zinnchlorür, als ein beständiger und leicht in beliebiger Menge zu beschaffender Körper von constantem Siedepunkt, vervollständigt in erwünschter Weise die Zahl der bei höheren Temperaturen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1195.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 311.

<sup>3)</sup> Die oben angeführte Beobachtung des so äusserst langsamen Herabsinkens der Dichte des Zinnchlorürdampfes bei Steigerung der Temperatur hat mich veranlasst, auch das Eisenchlorid einer erneuten Untersuchung zu unterziehen. In derselben Abhandlung, in welcher sie für das Zinnchlorür die Formel  $\text{Sn}_2\text{Cl}_4$  zu begründen suchten, haben V. und C. Meyer auch zwei Versuche über das Eisenchlorid mitgetheilt, welche zu der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  führten. In Rücksicht auf die oben mitgetheilten Erfahrungen über das Zinnchlorür kann indessen diese Formel als definitiv bewiesen heut nicht mehr angesehen werden, und eine ausführliche Untersuchung ist daher von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Grünwald begonnen. Eine Reihe von Beobachtungen im Schwefel- und im Schwefelphosphordampf haben wir schon angestellt; zu Versuchen bei höheren Temperaturen werden wir demnächst übergehen, welche um so nothwendiger erscheinen, als Nilson und Pettersson kürzlich für das Aluminiumchlorid — über welches bisher nur die bekannten Beobachtungen von Deville und Troost vorlagen — bei hoher Temperatur Werthe erhielten, die nahe mit den für die Formel  $\text{AlCl}_3$  berechneten übereinstimmen. — Auch die Dampfdichte des Kupferchlorürs, für welches von mir bekanntlich bei Gelbgluth die Formel  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  festgestellt worden ist, habe ich, gemeinsam mit Hrn. Mensching, bei Weissgluth (in dem mit Gebläse verbundenen Kohlenschmelzofen) von neuem bestimmt, und auch bei dieser Temperatur wiederum entsprechend der Formel  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  gefunden. Ob dies Salz bei noch höherer Temperatur eine kleinere Dichte zeigt, wird sich wohl kaum jemals entscheiden lassen. V. Meyer.

anwendbaren Erhitzungsflüssigkeiten. Wir sind eben damit beschäftigt, Dampfdichtebestimmungen im Dampf siedenden Zinnchlorürs vorzunehmen, und hoffen, dass die 3 Körper:

Schwefel (448°) Phosphorsulfid (518°) Zinnchlorür (606°),  
eine für derartige Untersuchungen nützliche Reihe von fixen Temperaturpunkten liefern werden.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

##### 5. Victor Meyer: Zur Darstellung der $\beta$ -Jodpropionsäure.

(Eingegangen am 30. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das vereinfachte Verfahren zur Darstellung der  $\beta$ -Jodpropionsäure, welches ich vor einiger Zeit<sup>1)</sup> beschrieben habe, hat sich nach vielen im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen als sehr bequem erwiesen. Dagegen ist mir von massgebendster Seite privatim die freundliche Mittheilung gemacht worden, dass die Ausbeute beim Arbeiten nach demselben unbefriedigend ausgefallen sei. Diese Mittheilung hat mich veranlasst, das Verfahren nochmals durchzuarbeiten, und ich habe mich dabei überzeugt, dass in meiner ersten Mittheilung allerdings die Punkte nicht genügend klar hervorgehoben worden sind, welche nothwendig beobachtet werden müssen, wenn eine gute Ausbeute erzielt werden soll. Es scheint mir daher, dass es für manchen Fachgenossen nützlich ist, wenn ich das Verfahren etwas genauer beschreibe.

Die entweder von selbst eintretende oder durch gelindes Erwärmen eingeleitete Reaction vollzieht sich unter gewaltsamer, stromweiser Entwicklung von Jodwasserstoffsäure, aber sie vollendet sich dabei nicht. Nachdem die erste stürmische Reaction vorüber, ist es nothwendig, die Flüssigkeit noch so lange, als Jodwasserstoff entweicht, auf dem kochenden Wasserbade zu erhitzen. Es ist wichtig, dass der für die Bereitung des Jodphosphors dienende gelbe Phosphor frisch und noch möglichst wenig in die dunkle Modification umgewandelt ist.

Während der gesammten Reaction, sowohl während der ersten stürmischen Phase, als während der nachträglich beim Erwärmen auf dem Wasserbade eintretenden, verliert man absolut keine Jod-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3294.

wasserstoffsäure, sondern dieselbe lässt sich, selbst bei rapidem Eintreten der ersten Reaction, vollkommen in Wasser absorbiren. Ich verbinde zu diesem Zwecke den Reaktionskolben mit einem zweimal rechtwinkelig gebogenen, sehr weiten Gasentbindungsröhr, welches in einen offenen, halb mit Wasser gefüllten Kolben führt und etwa 1 cm über dem Spiegel des Wassers endet. Das Gas wird dann vom Wasser vollkommen absorbirt, und durch Rectification der erhaltenen Lösung erhält man die entwichene Säure in Gestalt von constant bei 127° siedendem, wässrigem Jodwasserstoff zurück.

Nach Beendigung der Reaction lässt man erkalten, die Flüssigkeit erstarrt dann zu einem Krystallbrei von hellgelb gefärbter Jodpropionsäure. Nach dem Absaugen der Krystalle wird die Mutterlauge eingedampft und so noch eine zweite Krystallisation gewonnen.

Die rohe Glycerinsäure, welche ich, im Gegensatz zu dem älteren Verfahren, verwende, enthält zwar ausser Glycerinsäure noch Oxalsäure, Glycerin und andere Körper; aber keiner derselben giebt mit Jodphosphor eine krystallisirende Verbindung, so dass die Reinheit der Jodpropionsäure nicht beeinträchtigt wird.

Das Glycerin wird zum Theil in Jodäthyl resp. Jodisopropyl verwandelt, von denen man geringe Mengen als Oel in dem vorgelegten Wasser findet. Diese gehen bei der späteren Rectification des wässrigen Jodwasserstoffes mit dem Wasserdampf vor der Jodwasserstoffsäure über.

Aus 50 g Jod erhält man so regelmässig 30 g  $\beta$ -Jodpropionsäure, ausserdem gewinnt man 30 g constant siedende Jodwasserstoffsäure — eine Ausbeute, die in Rücksicht auf die grosse Ersparniss an Zeit und Arbeit, welche durch das Fortfallen jeder Operation mit Bleisalzen, Schwefelwasserstoff, Waschwasser u. s. w. bedingt wird, als eine sehr befriedigende bezeichnet werden muss.

Auf Grund vieler in jüngster Zeit von meinen Schülern gemachten Erfahrungen glaube ich versichern zu dürfen, dass, wer einmal nach diesem Verfahren gearbeitet hat, sich schwerlich entschliessen wird, zu der umständlicheren älteren Methode der vorgängigen Reindarstellung der Glycerinsäure zurückzukehren.

Den HHrn. Knövenagel und Dr. Demuth, die mir bei diesen Versuchen wesentliche Hilfe geleistet haben, spreche ich meinen besten Dank aus.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

### 6. Victor Meyer: Ueber Vorlesungsexperimente mit Chlorstickstoff.

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

Mit Chlorstickstoff pflegte ich bisher in meinen Vorlesungen — wie wohl die meisten Lehrer der Experimentalchemie — nur zwei Versuche anzustellen: einerseits die Elektrolyse von Salmiaklösung, andererseits die Aufsammlung eines Tropfens von etwa doppelter Erbsengrösse in einer Bleischale und Explosion desselben durch Berührung mit einer in Terpentinöl getauchten Feder.

Von diesen beiden Versuchen ist der erste ein hübsches Vorlesungsexperiment, welches aber von den gewaltsamen Wirkungen des Körpers keine Vorstellung gewährt. Der zweite, in seiner Wirkung grossartige Versuch, erfüllt diese Bedingung insofern, als der furchtbare Knall, das Umherschleudern der Flüssigkeitstheilchen und die starke Deformation des dickwandigen Bleischälchens einen grossen Eindruck hervorrufen. Allein ich bin der Meinung, dass man die zerstörende Wirkung eines Explosivstoffes nicht in völlig befriedigender Weise zur Anschauung bringt, wenn man denselben frei und offen liegend explodiren lässt. Kein Lehrer der Experimentalchemie begnügt sich damit, die Explosion des gewöhnlichen Knallgases nur in Seifenblasen oder offenen Glaszylindern zu demonstrieren; denn er weiss wohl, dass der Studirende den gebührenden Respect vor dem gefährlichen Gasgemisch erst dann gewinnt, wenn er eine Knallgasexplosion im luftdicht verkorkten Glaskolben bei elektrischer Zündung gesehen hat.

Beim Experimentiren mit Chlorstickstoff hatte ich daher stets den Wunsch, auch mit diesem einen ähnlichen Versuch anstellen zu können, und als ich vor kurzem in meiner Wintervorlesung wieder an die Darstellung des Chlorstickstoffs gelangt war, habe ich die Gelegenheit benutzt, ein paar Versuche anzustellen, welche mir zeigten, dass sich mein Wunsch in ebenso leichter als gefahrloser Weise erfüllen lässt, und dass man in der That in vollkommenerer Art, als es bisher geschah, die zerstörende Wirkung dieses Körpers vorführen kann.

Ich stelle demgemäss jetzt, ausser den beiden oben erwähnten Versuchen — von denen natürlich keiner in der Vorlesung fehlen darf — noch das folgende Experiment an:

In einem Kolben von ungefähr einem Liter Inhalt — birnenförmig und aus besonders dünnem Glase geblasen, wie man ihn wohl allgemein in der Vorlesung zur Darstellung des Chlorstickstoffs in etwas grösserer Menge benutzt — wird der Chlorstickstoff in der bekannten Weise erzeugt, so dass sich erbsengrosse Tropfen desselben auf der Oberfläche der Salmiaklösung ansammeln. Nun aber unter-

bleibt das Schütteln, durch welches man sonst bewirkt, dass die Tropfen in die untergestellte Bleischale fallen. Die Tropfen halten sich dann längere Zeit auf der Oberfläche der Salmiaklösung im Glaskolben schwimmend. Der Kolben steht unter dem aus grossen Scheiben bestehenden Glaskasten, welcher auf den Experimentirtisch gestellt wird und Zuhörer wie Lehrer allseitig durch eine oder besser zwei Glasscheiben von dem Kolben trennt. Ausserhalb dieses Glaskastens befindet sich, in einer die Kuppe des Kolbens überragenden Höhe aufgehängt, ein Scheidetrichter, dessen unterer Theil mittelst eines langen Gummischlauches und endlich mittelst eines nach oben gebogenen Glasröhrchens mit dem Kolben in Verbindung steht, so zwar, dass das umgebogene Stückchen Glasrohr, wie das Ende einer gekrümmten Pipette, erlaubt, eine leichtere Flüssigkeit in der Salmiaklösung aufsteigen zu lassen. In der That ist die ganze Vorrichtung nichts anders, als eine gekrümmte Pipette, welche nur etwas verlängert ist und es dadurch dem Experimentator ermöglicht, ohne sich in die Nähe des Chlorstickstoffes zu begeben, etwas Terpentinöl in dem Kolben aufsteigen zu lassen.

In den Scheidetrichter und den verbindenden Gummischlauch bringt man Salmiaklösung, auf welcher, im Scheidetrichter selbst, eine beträchtliche Schicht von Terpentinöl schwimmt. Hat sich genügend Chlorstickstoff im Kolben angesammelt, so öffnet man den Hahn des Scheidetrichters ein wenig, so dass die Salmiaklösung und, ihr folgend, das Terpentinöl langsam hinunter sinken; sie gelangen in den Kolben und nach etwa einer Minute steigt das leichte Oel in diesem in die Höhe. In dem Augenblicke, da das Terpentinöl die Oberfläche der Salmiaklösung erreicht, erglüht der obere, von Flüssigkeit freie Theil des Kolbens, der Chlorstickstoff explodirt mit donnerähnlichem Knall und die Salmiaklösung, sowie die Trümmer des Kolbens werden in dem Glaskasten umhergeschleudert.

Allein trotz der Gewaltigkeit des Vorganges ist dabei jede Gefahr ausgeschlossen; denn die entstehende Verwüstung beschränkt sich auf das Innere des Glaskastens, dessen Scheiben dabei vollkommen intact bleiben. Ich bemerke übrigens, dass ich, der Vorsicht halber, um im Innern des Kastens keinen Druck entstehen zu lassen, stets die Thüren desselben nach derjenigen Seite, an welcher sich Niemand befindet, halb geöffnet lasse, so dass ein kleiner Theil der Flüssigkeit hinausgespritzt wird.

Bei dieser Art des Versuchs treten einige Erscheinungen auf, welche einer kurzen Erwähnung werth sind. Zunächst sei bemerkt, dass der Kolben nicht wie bei den Knallgas-Explosionen in Splitter verwandelt, sondern nur in Stücke von mässiger Grösse zerbrochen wird. Dies erklärt sich leicht aus der Kleinheit des im Kolben entstehenden Druckes, da er nirgends verschlossen ist. Auffallender ist

es, dass wohl der grösste Theil, nicht aber die gesammte Menge des Chlorstickstoffs bei dem Versuche explodirt. Ein Theil desselben fällt vielmehr unverändert in kleinen Tröpfchen in die untergestellte Bleischale, in welcher er sich nachträglich zersetzt, so dass die Lösung in der Bleischale noch minutenlang ein Pelotonfeuer explodirender Chlorstickstoffbläschen unterhält. Es ist daher zweckmässig, nach dem Versuch durch Umrühren der Salmiaklösung mit einer in Terpentinöl getauchten Feder den Rest zu beseitigen.

Ich bemerke bei diesem Anlasse, dass ich das zur Aufnahme des Chlorstickstoffs dienende Bleischälchen nicht, wie es meistens geschieht, in eine Porzellanschale, sondern in eine geräumige zweite Bleischale stelle, in welcher der Kolben umgestülpt wird, da so, auch für den Fall, dass ein Theil des Chlorstickstoffs neben das Bleischälchen fallen sollte, jede Gefahr ausgeschlossen ist. Es bedarf keiner Erwähnung, dass diese Vorsicht, welche schon bei dem andern Versuche mit Chlorstickstoff sehr empfehlenswerth ist, bei dem neuen Experimente absolut geboten ist.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

#### 7. J. Stanley Kipping: Versuche zur Darstellung von isomeren Naphtalinderivaten.

(Eingegangen am 27. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

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

Die complicirteren Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe enthalten zwei oder mehr Benzolkerne, welche sich mit einander condensirt haben, wie durch folgende Figuren ersichtlich wird:



Naphtalin.



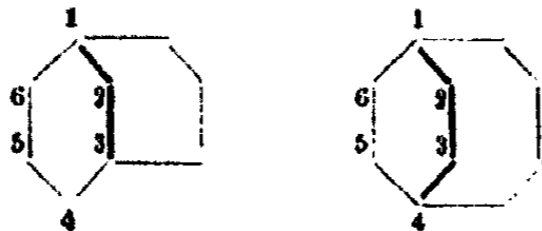
Anthracen.



Phenanthren.

Wenn man diese und ähnliche Schemata betrachtet, so bemerkt man, dass die Benzolkerne, aus welchen diese Körper bestehen, auffallender Weise immer in der 1. 2. oder Orthostellung (i. e. durch die dicken Linien bezeichnet) mit einander verbunden sind.

Nach dem Stande unserer jetzigen Kenntnisse liegt nun kein Grund vor, weshalb nicht isomere Naphtalinderivate existiren sollten, deren Constitution durch die Formeln

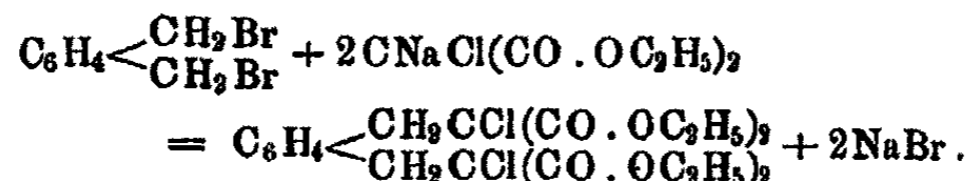


ausgedrückt werden könnte.

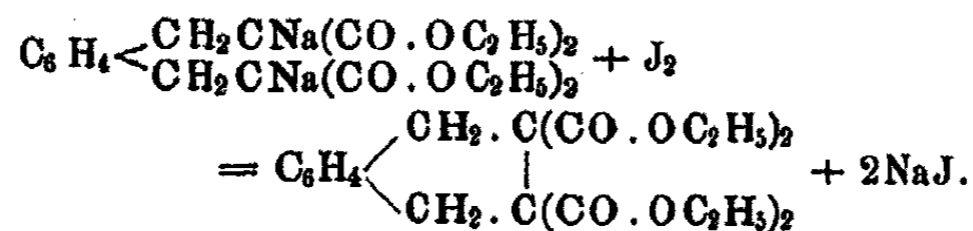
Da nun gegenwärtig kein experimenteller Beweis vorhanden ist, welcher über die Existenzfähigkeit solcher Körper entscheidet, schien es von Interesse, Versuche zur synthetischen Darstellung solcher Kohlenwasserstoffderivate anzustellen, und sollen im ersten Theil dieser Abhandlung die zu diesem Zwecke ausgeführten Experimente beschrieben werden.

Leider ist es mir nicht gelungen solche Verbindungen zu gewinnen. Die Existenzfähigkeit solcher acht und neun Kohlenstoffatome enthaltenden Ringe aber wird durch diese Versuche sehr unwahrscheinlich gemacht, und dies findet in der von Baeyer aufgestellten »Spannungstheorie«<sup>1)</sup> Erklärung.

Vor einiger Zeit ist es Baeyer und Perkin<sup>2)</sup> gelungen, eine Synthese des Naphtalins in folgender Weise auszuführen: Zunächst gewannen sie durch Einwirkung von Natriumchloromalonsäureester auf Orthoxylylenbromid Orthoxylylendichloromalonsäureester, der nach folgender Gleichung gebildet wird:



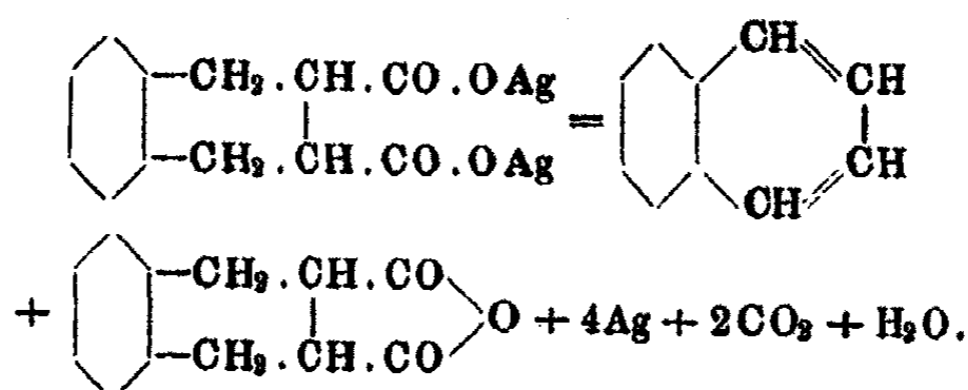
Aus diesem Körper wurde sodann durch Behandeln mit Reductionsmitteln das Chlor herausgenommen und so eine Verbindung erhalten, in der, ähnlich wie im Malonsäureester und in allen Körpern, welche die Gruppe  $\text{RCH} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$  enthalten, ein Wasserstoffatom leicht durch Natrium ersetzbar war. Auf die Natriumverbindung liessen nun Baeyer und Perkin Jod einwirken und erhielten Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2277.

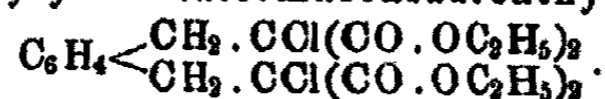
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 449.

Derselbe gab durch Verseifen und Kohlensäureabspaltung Tetrahydronaphtalindicarbonsäure, deren Silbersalz beim Erhitzen in Naphtalin und das Anhydrid der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure zersetzt wurde:

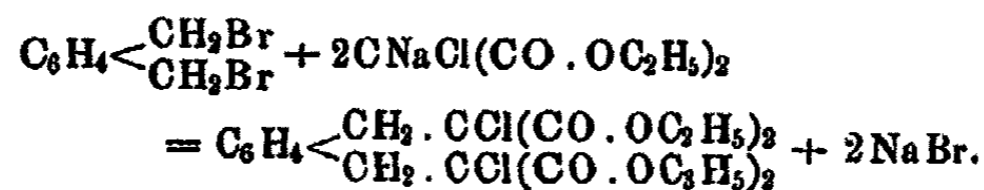


Wenn nun isomere Naphtaline oder Naphtalinderivate von der oben angedeuteten Constitution existenzfähig sind, so müssen sie in ähnlicher Weise erhalten werden können, indem man statt ortho- das meta- und para-Xylylenbromid anwendet, und sollen die zu diesem Zwecke angestellten Versuche in Folgendem beschrieben werden.

Metaxylylendichlormalonsäureäthylester,



Diesen Körper erhielt ich auf folgende Weise: eine Lösung von 4.4 g Natrium in möglichst wenig Alkohol wurde mit dem zehnfachen Volum reinen Aethers gemischt und dann eine Lösung von 37.8 g Chlormalonsäureester in 500 ccm reinem Aether zugegossen. Die Mischung wurde dann gut abgekühlt, 25.5 g fein gepulvertes Metaxylylenbromid (dargestellt durch Bromiren von Metaxylol bei 125° C.) zugesetzt und in einem Rundkolben stark geschüttelt. Der zuerst entstehende weisse Niederschlag ist Natriumchlormalonsäureester; in dem Maasse, wie das Xylylenbromid sich löst, wird dieser Körper jedoch unter Abscheidung von Bromnatrium zersetzt, und zwar unter so starker Wärmeentwicklung, dass der Aether zu sieden beginnt. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Es wurde noch zwei Stunden auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt, Wasser zugesetzt, die ätherische Lösung abgehoben, nochmals mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, wodurch man das gewünschte Product als ein gelb gefärbtes, dickes Oel erhält, welches auch durch langes Stehen über Schwefelsäure im Vacuum nicht zum Krystallisiren zu bringen war.



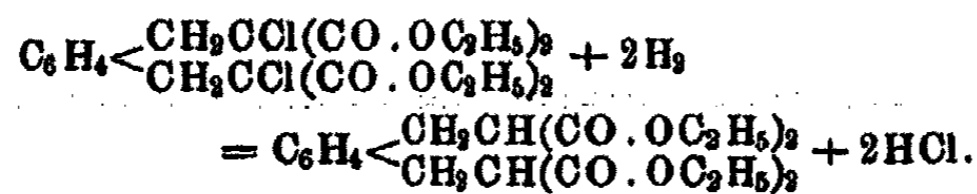
Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{12}H_{10}Cl_2O_6$	Gefunden	
	I.	II.
Cl 14.4	15.5	14.6 pCt.

Wenn das Xylylenbromid und der Chlormalonsäureester genau abgewogen worden waren, so ist der entstehende Metaxylylendichlormalonsäureester fast ganz rein und die Ausbeute quantitativ.

#### Metaxylylendimalonsäureäthylester.

Löst man den im Vorhergehenden beschriebenen Metaxylylendichlormalonsäureester in 15 Volumen Eisessig und setzt eine geringe Menge Zinkstaub zu, so beginnt unter Erwärmung sofort die Reduction, die nach folgender Gleichung vor sich geht:



Man schüttelt am besten die Lösung unter zeitweiligem Zusatz von Zinkstaub eine Stunde lang, setzt dann Wasser zu, extrahirt das Ganze oft mit Aether, wäscht die ätherische Lösung behufs Entfernung der Essigsäure mit Wasser und Soda, trocknet über wasserfreiem Kaliumcarbonat und destillirt endlich den Aether ab. Es resultirt ein Oel, das jedoch erhebliche Quantitäten Chlor enthält. Um dieses zu entfernen, wurde die Reduction mit Eisessig und Zinkstaub wiederholt; nach dreimaligem Behandeln waren nur noch Spuren von Chlor zugegen. Das reinste Product erhielt ich, wenn ich mit kleinen Quantitäten auf einmal arbeitete. Um den Körper analysenrein zu bekommen, bediente ich mich der Natriumverbindung.

Dieselbe bildet sich, wenn man eine Lösung der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol, mit dem zehnfachen Volum Aether gemischt, zu einer stark verdünnten ätherischen Lösung des Metaxylylendimalonsäureesters zusetzt, und zwar sofort, als weisser Niederschlag. Derselbe wird schnell abgesaugt, mit Aether gewaschen und sofort mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei er in den Ester und Natriumsulfat zerfällt. Ersterer, der sich als Oel abscheidet, wird mit Aether extrahirt, nach dem Trocknen über Chlorcalcium nochmals in genau derselben Weise mit Natriumäthylat behandelt und nach dem Auswaschen mit Aether mit Wasser zersetzt, das Oel mit Aether extrahirt, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, getrocknet und der Aether abdestillirt.

Ich erhielt den Metaxylylendimalonsäureester so ganz rein als ein dickes, farbloses Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure etc., unlöslich in Wasser.

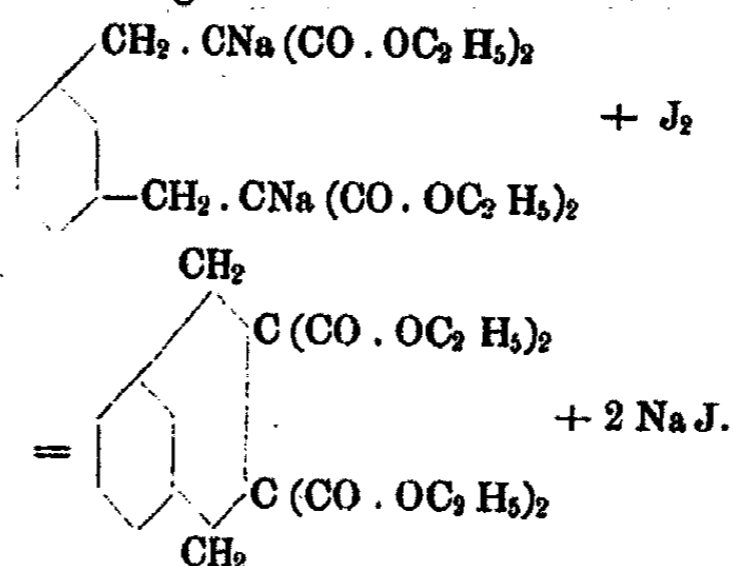
Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{22}H_{20}O_8$	Gefunden
C	62.56	61.97 pCt.
H	7.11	7.28 „
O	30.33	30.75 „

Die Natriumverbindung ist ein weisser, fester Körper, der jedoch an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und sich zersetzt. Ein mit Aether gewaschenes Präparat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{22}H_{20}Na_2O_8$	Gefunden
Na	9.9	9.7 pCt.

Es schien jetzt wahrscheinlich, dass dieser Körper bei zweckmässiger Behandlung mit Brom (oder Jod) ein metahydrirtes Naphtalin-derivat bilden würde, analog wie der Natriumorthoxylylendimalonsäure-ester durch Jod in Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester übergeführt wird, und zwar nach folgendem Schema:



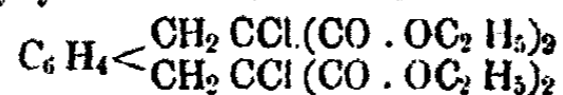
Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt: Zu einer Lösung von 1.4 g Natrium in 15 g absolutem Alkohol, die mit 50 ccm Aether verdünnt worden war, wurden 12 g Metaxylylendimalonsäure-ester zugefügt und die Mischung bis zur völligen Abscheidung der Natriumverbindung stehen gelassen; hierauf wurden 4.6 g Brom unter sorgfältiger Abkühlung tropfenweise zugefügt. Jeder Tropfen wurde sofort entfärbt, nur die beiden letzten verursachten eine schwache gelbliche Färbung. Den Ester verseifte ich ohne weiteres durch zwei-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali und erhielt endlich 9 g der vierbasischen Säure in Gestalt eines nicht krystallisirenden braunen Oels. Dasselbe wurde mit 30 g Wasser gemischt und die Lösung im zugeschmolzenen Rohr zuerst auf  $110^\circ$ , dann auf  $150^\circ$  und schliesslich auf  $180^\circ$  erhitzt, bis alle Kohlensäure abgespalten war. Der Rohrinhalt bestand nachher aus zwei Schichten, von denen die untere nach längerem Stehen beinahe fest wurde, während die obere sich mit Krystallen füllte. Letztere wurden abfiltrirt und durch ihren Schmelzpunkt, wie durch die sonstigen Eigenschaften leicht als Meta-

phenylendipropionsäure, welche in der nächsten Abhandlung beschrieben wird, erkannt. Die untere Schicht lieferte, nach dem Auskochen mit Wasser und Krystallisirenlassen, ebenfalls ganz reine Metaphenylendipropionsäure, und zwar ca. 1½ bis 2 g; ausserdem hatten sich 3 g schwarzer, harziger Masse gebildet, aus der nichts Krystallisirtes erhalten werden konnte. Die von Krystallen abgegossene Mutterlauge wurde dann noch eingedampft, hinterliess jedoch nichts als eine sehr stark mit harziger Substanz verunreinigte Metaphenylendipropionsäure, die in Form eines gelben Oeles zurückblieb.

Auch andere Versuche, bei welchen die Natriumverbindung mit Jod, statt des Broms, behandelt wurde, gaben ganz ähnliche Resultate; das Product der Einwirkung des Halogens auf die Natriumverbindung des Metaxylylendimalonsäureesters liefert also beim Abspalten von Kohlensäure nichts als Metaphenylendipropionsäure, woraus folgt, dass dies Product selbst aus Metaxylylendimalonsäure besteht. Es ist dies sehr bemerkenswerth, und meines Wissens eine noch nicht beobachtete Erscheinung, dass aus der Natriumverbindung eines Säureesters derselbe Säureester durch Halogeneinwirkung zurückgebildet werden kann. Ich kann dies nur so erklären, dass zunächst das Brom (oder Jod) einen Theil der Substanz vollständig zerstört unter Bromwasserstoffbildung und dieser Bromwasserstoff den Rest, unter Entstehung von Bromnatrium, in den Ester zurückverwandelt.

Jedenfalls ist durch obige Versuche nachgewiesen, dass ein Metaring auf diese Weise nicht erhalten werden kann, und dass die Existenzfähigkeit eines solchen überhaupt sehr unwahrscheinlich ist.

Paraxylylendichlormalonsäureäthylester,

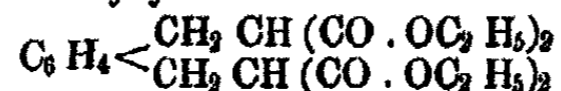


Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 36.8 g Chlormalonsäureester in 500 ccm trockenem Aether gelöst, eine mit dem zehnfachen Volum Aether verdünnte Lösung der berechneten Menge Natrium in Alkohol hinzugefügt, in die Mischung 25 g Paraxylylenbromid eingetragen und das Ganze heftig geschüttelt. Nach vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler wird zwei Mal mit Wasser geschüttelt, um das Bromnatrium zu lösen, und aus der getrockneten ätherischen Lösung der Paraxylylendichlormalonsäureäthylester als ein dickes, bräunlich gefärbtes Oel erhalten. Die Ausbeute ist eine quantitative. Im Gegensatz zu der Metaverbindung, die nicht krystallisirt, schied sich aus dem Product nach mehrstündigem Stehen eine reichliche Menge von Krystallen ab, die durch Ausbreiten auf einem Thonteller von anhaftender Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollends gereinigt wurden. Ich erhielt den Körper so in

schönen, durchsichtigen, sechseitigen Tafeln. Er schmilzt bei 86 bis 87° C. und ist in Aether, Ligroin, Essigsäure etc. leicht, in Wasser aber unlöslich. Die Chlorbestimmung ergab Folgendes:

Ber. für $C_{27}H_{28}Cl_2O_8$	Gefunden
Cl 14.4	14.6 pCt.

Paraxylylendimalonsäureester,



Diesen Körper erhält man, ganz wie den Metaxylylendimalonsäureester, leicht durch Reduction der oben beschriebenen Chlorverbindung mittelst Zinkstaub. Circa 15 g derselben wurden in Eisessig gelöst und unter eine Stunde lang fortgesetztem Schütteln successive kleine Portionen Zinkstaub zugesetzt. Nach Zusatz von Wasser extrahirt man mit Aether, wäscht mit Wasser und Sodalösung, um die Essigsäure zu entfernen, trocknet über Kaliumcarbonat und destillirt den Aether ab. Der Rückstand ist noch chlorhaltig, wie das auch bei dem Metaester der Fall war; man wiederholt daher die Operation noch zwei Mal. Keinesfalls ist es rathsam grössere Mengen als 15 g auf einmal anzuwenden.

Zuletzt wurde ein fast halogenfreies, schwach bräunlich gefärbtes Oel erhalten, welches nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum reichliche Mengen von farblosen Krystallen absetzte. Diese erhält man sofort rein, wenn man sie auf einem Thonteller ausbreitet und behufs Entfernung von anhaftenden Verunreinigungen mit Alkohol wäscht; nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurden sie analysirt und dabei folgende auf die Formel des Paraxylylendimalonsäureesters stimmende Zahlen erhalten:

Ber. f. $C_{27}H_{30}O_8$	Gefunden
C 62.56	62.24 pCt.
H 7.11	7.27 »
O 30.33	30.49 »

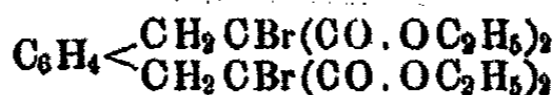
Der Körper bildet schöne, farblose Krystalle, schmilzt bei 51° C. und ist in Aether leicht, in Alkohol weniger und in Wasser gar nicht löslich. Auch er vermag eine Natriumverbindung zu bilden, die sich genau wie die des Metakörpers bildet; sie wurde dargestellt und analysirt, und dabei das folgende Resultat erhalten:

Ber. für $C_{27}H_{28}Na_2O_8$	Gefunden
Na 9.9	9.8 pCt.

Der Körper ist äusserst hygroskopisch und zersetzt sich schnell an der Luft; auf Zusatz von verdünnten Säuren oder Wasser regenerirt sich sofort der Ester.

Der Versuch, in dem Metaxylylendimalonsäureester eine Ringbildung zu bewerkstelligen, hatte zwar ein durchaus negatives Resultat

ergeben, doch folgt daraus nicht, dass auch bei der entsprechenden Paraverbindung eine solche unmöglich war, und wurde daher auch bei dieser der Versuch gemacht, den ich wie folgt ausführte: eine Lösung von 12 g Paraxylylendimalonsäureester wurde mit einer ätherischen Lösung von Natriumäthylat (1.4 g Natrium) gemischt, und dann langsam 5 g Brom zugesetzt. Beim Eintröpfeln verschwindet die braune Farbe des Broms momentan; als alles zugefügt war, wurde Wasser zur Lösung gegossen und nach dem Waschen und Trocknen der Aether vollständig abdestillirt. Es resultirte ein schweres Oel, das sich als bromhaltig erwies; es wurde 24 Stunden sich selbst überlassen, nach welcher Zeit sich eine Quantität von Krystallen abgeschieden hatte, die auf einem Thonteller ausgebreitet und mit kaltem Methylalkohol gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhielt ich 4½ g einer prachtvoll krystallisirenden Substanz, die den Schmelzpunkt 107—108° C. zeigte und bei der Analyse Zahlen gab, welche auf die Formel

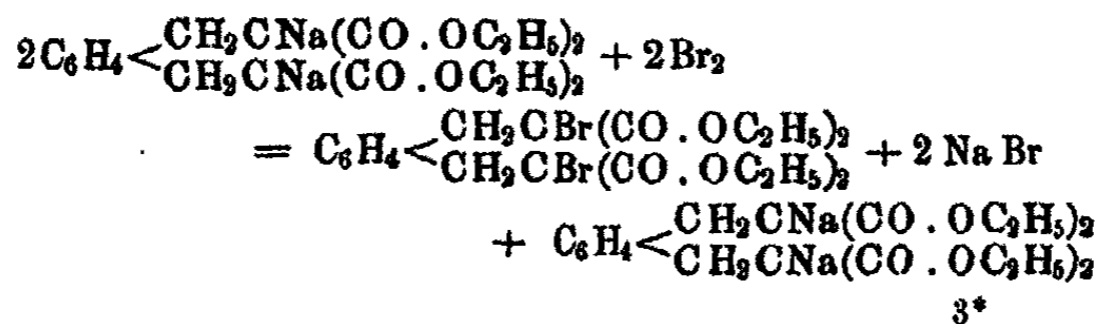


führten.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	45.6	45.9	—	
H	4.8	5.1	—	»
Br	27.5	—	26.5	»

Dieser Körper, der also als Paraxylylendibrommalonsäureester anzusehen ist, löst sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Methylalkohol.

Seine Constitution bewies ich durch Ueberführung in Paraxylylendimalonsäureester mittelst Reduction durch Zinkstaub und Eisessig. Das Brom wird viel leichter eliminirt als das Chlor in der entsprechenden Chlorverbindung, und die Reduction geht ganz glatt vor sich. Nach Beendigung derselben wurde mit Aether extrahirt, und erhielt ich schliesslich Paraxylylendimalonsäureester, was aus dem Schmelzpunkt (51°) und den sonstigen Eigenschaften des Productes unzweideutig sich ergab. Es kann demnach nicht zweifelhaft sein, dass das Brom aus der Natriumverbindung das Natrium herausgenommen hatte, dafür aber 2 Bromatome an die Stelle der Natriumatome getreten waren. Die Reaction scheint nach folgender Gleichung zu verlaufen:



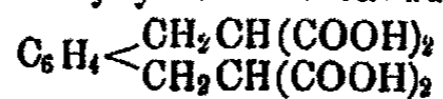
Eine Ringbildung hatte jedenfalls nicht stattgefunden, und erscheint daher auch die Existenzfähigkeit eines Pararings mehr als zweifelhaft.

Auch bei Anwendung von Jod statt Brom wird kein Ring erhalten; der Versuch wurde in genau derselben Weise, wie oben beschrieben, mit der berechneten Menge Jod angestellt und ein Oel erhalten, das nicht zum Erstarren zu bringen war, jedoch gebundenes Jod enthielt; beim Erhitzen im Reagenzrohre entwickelten sich nämlich violette Dämpfe und es sublimirte etwas Jod an die obere Wandung des Rohres. Die Analyse des rohen Productes zeigte jedoch, dass nur 2 bis 2½ pCt. Jod darin enthalten waren, und war daher Paraxylylendijodmalonsäureester gar nicht oder nur in sehr geringer Menge entstanden; derselbe müsste 38 pCt. Jod enthalten. Da nichts Krystallisirtes aus dem Product erhalten werden konnte, spaltete ich, wie bei den Versuchen mit der Metaverbindung beschrieben, Kohlensäure durch Erhitzen auf 120 bis 180° C. ab und bekam als Hauptmenge Krystalle, die sich als die in der nächsten Abhandlung zu beschreibende Paraphenyldipropionsäure erwiesen; ausserdem war ein öliges Zersetzungsproduct erhalten, das nichts Krystallisirbares mehr enthielt. Jod hatte also ebenso gewirkt, wie auf die Natriumverbindung des Metaxylylendimalonsäureesters, d. h. einen Theil der Substanz zerstört und aus dem Rest denselben Ester zurückgebildet.

#### 8. J. Stanley Kipping: Ueber die Meta- und Paraphenyldipropionsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 27. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Metaxylylendimalonsäure,

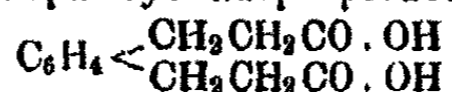


Um diesen Körper zu erhalten, wurde der rohe Metaxylylendimalonsäureäthylester (siehe S. 31) mit etwas mehr als der berechneten Quantität methylalkoholischem Kali gekocht, bis auf Zusatz von Wasser sich kein Oel mehr abschied, was nach ungefähr zwei Stunden der Fall war. Der Alkohol wird abdestillirt, die Lösung zur Trockene verdampft, das Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die etwas trübe Lösung filtrirt und die Säure durch zehnmaliges Ausschütteln mit Aether aus dem Filtrat extrahirt. Metaxylylendimalonsäure bleibt

dann nach Abdestilliren des Aethers als ein bräunliches Oel zurück, welches in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Leider konnte es nicht krystallisirt erhalten werden und wurde deshalb auch nicht analysirt; dass jedoch dem Körper die oben angegebene Formel zukommt, ist nicht zweifelhaft, es beweist das die Entstehungsweise, die Zersetzungen und die Uebereinstimmung mit dem später zu beschreibenden isomeren Parakörper.

Metaphenylendipropionsäure,



Metaxylylendimalonsäure wird beim Erhitzen durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlendioxyd leicht in Metaphenylendipropionsäure (Metaxylylendiessigsäure) übergeführt.

Diese Operation kann auf zwei Methoden ausgeführt werden:

I. Metaxylylendimalonsäure wird in einem Kolben auf dem Metallbade rasch auf 180° C. erhitzt; sobald die Temperatur höher als 100° C. ist, beginnt die Kohlensäureentwicklung, welche beim Steigen der Temperatur immer heftiger wird. Hat sie aufgehört, so lässt man erkalten, kocht den zurückbleibenden beinahe festen Kuchen mit Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle und filtrirt. Beim Abkühlen setzt sich die neue Säure in schönen farblosen Tafeln ab, welche leicht durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden können.

II. Diese Methode erfordert einen grösseren Zeitaufwand, aber da sie eine bessere Ausbeute und ein reineres Product giebt, ist sie vorzuziehen. Metaxylylendimalonsäure, im dreifachen Volum Wasser gelöst, wird im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde auf 100—120° C. erhitzt; man lässt erkalten, öffnet die Capillare, um den Druck zu beseitigen, schmilzt wieder zu und erhitzt eine Stunde lang auf 150°. Dies wiederholt man unter Erhitzung auf 180°, bis keine Kohlensäure mehr abgespalten wird. Die zuerst homogene Flüssigkeit hat sich jetzt in zwei Schichten getheilt, von denen die untere in der Kälte erstarrt, während sich die obere zu gleicher Zeit mit blätterigen Krystallen füllt. Um dieses Product zu reinigen, wird das Ganze filtrirt, der Rückstand auf einen Thonteller gebracht, um Spuren der Mutterlauge zu entfernen, in kochendem Wasser gelöst und heiss filtrirt. Beim Abkühlen scheidet sich dann Metaphenylendipropionsäure in prachtvollen, glänzenden, farblosen Tafeln aus, welche über Schwefelsäure und dann bei 100° getrocknet und analysirt wurden.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	64.86	64.71 pCt.
H	6.31	6.47 „
O	28.83	28.82 „

In ganz reinem Zustand schmilzt die Metaphenyldipropionsäure bei 146—147° C.; sie ist in heissem Wasser wenig, in kaltem fast gar nicht löslich; ziemlich leicht löst sie sich in Alkohol und Aether. Sie löst sich leicht in Ammoniak und giebt wohl charakterisirte Salze. Das Silbersalz wird als weisse amorphe Masse durch Fällung der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten. Nach sorgfältigem Waschen und Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum gab es bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{12}H_{12}Ag_2O_4$	Gefunden
Ag 49.54	49.37 pCt.

Das Silbersalz ist ein sehr beständiger Körper, schwärzt sich nicht im Licht; Bleiacetat fällt aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes einen amorphen weissen, Kupfersulfat einen hellgrünlich-bläulichen, Zinksulfat einen weissen krystallinischen Niederschlag; mit Chlorbaryum entsteht keine Fällung.

Um zu versuchen, ob diese Säure ein Anhydrid bildet, wurde eine kleine Menge eine halbe Stunde bis 250° auf dem Metallbade erhitzt. Sie schwärzt sich unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von Spuren Wassers. Beim stärkeren Erhitzen über freiem Feuer destillirt ein braunes Oel über, welches bald erstarrt. Nach dem Waschen auf einem Thonteller mit Aether zeigte das fast farblose Product den Schmelzpunkt 145—146° C. und bestand daher aus unveränderter Metaphenyldipropionsäure.

#### Metaphenyldipropionsäuremethylester.

Diesen Ester erhält man leicht, indem man Metaphenyldipropionsäures Silber mit Jodmethyl behandelt. Um ihn darzustellen, wird das reine trockene Silbersalz mit dem Ueberschuss einer Lösung von Jodmethyl im zehnfachen Volum Aether gemischt und fünf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich das ganze Silbersalz unter Abscheidung von gelbem Jodsilber zersetzt. Um den Ester zu isoliren, wird das Jodsilber abfiltrirt und gut mit warmem Aether gewaschen; nach dem Verdampfen des Aethers resultirt ein dickes farbloses Oel, welches nach kurzer Zeit zu einem harten Kuchen von Krystallen erstarrt: diese wurden auf einen Thonteller gebracht und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol leicht rein erhalten in Form von farblosen, bei 51° schmelzenden Blättchen. Die Analyse gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{14}H_{18}O_4$	Gefunden
C 67.20	67.14 pCt.
H 7.20	7.53 »



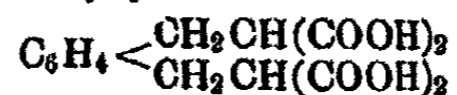
Metaphenylendipropionsäuremethylester ist sehr leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwieriger in kaltem Methylalkohol löslich. Wenn er in kleinen Quantitäten erhitzt wird, destillirt er bei hoher Temperatur fast ohne Zersetzung.

#### Metaphenylendipropionsäureäthylester.

Ausserdem wurde noch der Aethylester dargestellt, und zwar genau auf dieselbe Art, wie der Methylester. Derselbe bildet ein farbloses Oel, welches unter 60 mm Druck bei 247—250° C. unzersetzt siedet, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C 69.07	69.55 pCt.
H 7.91	7.74 »

#### Paraxylylendimalonsäure,



wurde durch Verseifen des Esters (vierstündiges Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali) gewonnen. Nach Beendigung der Reaction dampft man zur Entfernung des Alkohols zur Trockne ein, löst in wenig Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether. Derselbe wird dann abdestillirt, und man erhält die Säure als dicken Syrup, der beim Stehen vollständig zu einer Krystallmasse erstarrt.

Den Kuchen bringt man auf einen Thonteller und lässt zwei Tage stehen, um die anhaftenden öligen Producte vollständig zu entfernen; dann wird in wenig warmem Wasser gelöst und mit Thierkohle gut geschüttelt. Nach dem Filtriren lässt man über Schwefelsäure im Vacuum verdunsten und erhält so die Säure rein als ein weisses krystallinisches Pulver, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure mit folgendem Resultat analysirt wurde:

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	Gefunden
C 54.2	53.7 pCt.
H 4.5	4.9 »
O 41.3	41.4 »

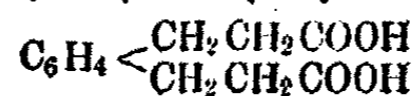
Beim Erhitzen schmilzt die Paraxylylendimalonsäure bei circa 195° unter Zersetzung und heftiger Kohlensäureentwicklung; nach Beendigung derselben erstarrt die Masse plötzlich wieder und schmilzt dann bei weiterem Erhitzen bei 223°, dem Schmelzpunkt der Paraphenylendipropionsäure (siehe unten).

Das Silbersalz, durch Fällen aus der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten, bildet einen weissen käsigen Niederschlag, in dem eine Silberbestimmung vorgenommen wurde:

Ber. für $C_{14}H_{10}O_8Ag_1$	Gefunden
Ag 58.47	58.07 pCt.

Auch Bleiacetat, Chlorbaryum und Chlorcalcium fällen die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes.

Paraphenylendipropionsäure,



Wie schon oben angedeutet, verliert die Paraxylylendimalonsäure beim Erhitzen sehr leicht zwei Moleküle Kohlendioxyd und zwar unter Bildung von Paraphenylendipropionsäure. Die Abspaltung der Kohlensäure wird am geeignetsten bewerkstelligt, indem man 1 Theil der Säure in 3 Theilen Wasser löst und im zugeschmolzenen Rohr auf 120—180° C. erhitzt, bis kein Gas mehr beim Oeffnen der Capillare entweicht, also genau wie bei der Darstellung der Metaphenylendipropionsäure schon des Näheren beschrieben wurde. Die Reaction verläuft sehr glatt; nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit im Rohr mit harten, körnigen Massen gefüllt, welche abfiltrirt und auf dem Thonteller von der Mutterlauge befreit wurden.

Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man dann die reine Säure in sehr charakteristischen, farblosen, warzigen Krystallaggregaten; am besten löst man in möglichst wenig siedendem Methylalkohol und lässt 24 Stunden stehen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Productes ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden
C 64.86	64.73 pCt.
H 6.31	6.34 »
O 28.83	28.93 »

Paraphenylendipropionsäure schmilzt bei 223—224° C., in kaltem Methyl- und Aethylalkohol löst sie sich schwer, in heissem Wasser sehr wenig, in kaltem gar nicht.

Das Silbersalz der Säure wurde näher untersucht, es bildet sich beim Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes als weisser, amorpher Niederschlag, der sich am Licht nicht schwärzt. Eine Silberbestimmung in demselben lieferte folgendes Resultat: 0.4300 g gaben 0.2125 g Ag.

Ber. für $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag 49.45	49.42 pCt.

Von den übrigen Salzen mögen die folgenden erwähnt werden:

Mit Kupfersulfat entsteht ein grünlich weisser Niederschlag, der wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser löslich ist: Bleiacetat, Zinksulfat und Quecksilberchlorid fällen weisse Niederschläge, dagegen ist das Baryum- und Calciumsalz löslich.

Bei der Anhydridbildung müsste sich aus dieser Säure offenbar ein aus zehn Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehender Ring bilden, doch führte der Versuch nur zu einem negativen Resultate. Er wurde in der Weise angestellt, dass 0,3 g der Substanz im Reagenzröhrchen zunächst im Metallbade auf 300—320° C. erwärmt wurden, bei welcher Temperatur jedoch bloss ganz geringe Spuren Wasser fortgingen. Bei stärkerem Erhitzen in der freien Flamme destillirte unter Verkohlung ein braunes Oel über, das sofort erstarrte; die Masse wurde auf einem Thonteller ausgebreitet und mit wenig Aether gewaschen; sie zeigte dann den Schmelzpunkt 222—224° und besass alle Eigenschaften der Paraphenyldipropionsäure. Es hatte also theilweise Zersetzung der Substanz aber keine Anhydridbildung stattgefunden.

#### Paraphenyldipropionsäuremethylester.

Man erhält denselben durch vierstündiges Kochen des Silbersalzes der Säure mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem Jodmethyl. Nach dem Abfiltriren des Jodsilbers und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt er als weisse Krystallmasse, die aus Methylalkohol umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_4$	Gefunden
C	67.20	67.14 pCt.
H	7.20	7.19 »

Der Körper ist schwer in kaltem, leichter in heissem Methylalkohol löslich und krystallisirt daraus in schönen farblosen glänzenden Tafeln. Schmelzpunkt 115° C.

9. J. Stanley Kipping: Ueber Meta- und Paraphenylendiessigsäuren.

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

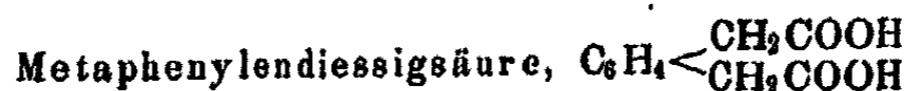
(Eingegangen am 27. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)



Dieser Körper wurde auf folgende Weise dargestellt: 13 g Metaxylylenbromid wurden in Alkohol gelöst und ein geringer Ueberschuss reines Cyankalium in wässriger Lösung zugefügt. Eine Reaction findet erst beim Erwärmen statt; dieselbe war nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler beendet. Der Alkohol wurde dann abdestillirt, Wasser zugesetzt und der entstandene Körper — ein dunkelbraunes Oel — von der wässrigen Schicht vermittelst eines Tropftrichters getrennt. Ganz rein erhielt ich ihn nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch Fractioniren im Vacuum; er stellt dann ein farbloses Oel dar, das nach einigem Stehen erstarrt; die Analyse gab folgende, auf die Formel von Metaxylylencyanid stimmende Zahlen:

	Ber. f. $C_{10}H_8N_2$	I.	Gefunden II.	III.
C	76.92	76.48	76.67	— pCt.
H	5.13	5.54	5.16	— „
N	17.95	—	—	17.75 „

Die Verbindung ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 28—29° C. und siedet unter 300 mm Druck bei 305—310° C. unter theilweiser Zersetzung. Sie ist in Aether, Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroin und Wasser unlöslich.



Zur Darstellung dieser Säure wird das rohe Metaxylylencyanid ohne weitere Reinigung durch Kochen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler mit alkoholischem Kali verseift. Auf diese Weise wird das Kaliumsalz der Metaphenylendiessigsäure gebildet.

Die Verseifung findet nur ziemlich schwierig statt und erst nach ungefähr sechsständigem Kochen hört die Ammoniakentwicklung auf. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst; auf Zusatz von einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure fällt eine kleine Menge einer braunen harzigen Verunreinigung aus; diese wird abfiltrirt und die völlig klare wässrige Lösung zwanzig Mal mit reinem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird

dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, die neue Säure bleibt als gelblich gefärbte krystallinische Masse zurück.

Um die Säure zu reinigen, wurden die Krystalle zuerst von wenig öligter Mutterlauge durch Ausbreiten auf einem Thonteller befreit, dann mit einer kleinen Menge Aether gewaschen und endlich zweimal aus Wasser umkrystallisirt. In dieser Weise gewinnt man sie in farblosen Nadeln, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten.

	Ber. f. $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C	61.86	61.54 pCt.
H	5.15	5.25 »

Metaphenylendiessigsäure schmilzt bei  $170^{\circ} C.$ , sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Chloroform und Ligroin aber kaum löslich; aus Wasser krystallisirt sie in schönen concentrisch gruppirten Nadeln.

Die Ausbeute an Säure durch Verseifung des Cyanids mittelst alkoholischem Kali ist beinahe quantitativ. Durch Fällung einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber gewinnt man das Silbersalz als einen weissen amorphen Niederschlag; nach sorgfältigem Waschen mit Wasser wird das Salz zuerst auf einem Thonteller, dann bei  $100^{\circ} C.$  getrocknet und gab bei der Silberbestimmung folgende Zahlen:

	Ber. f. $C_{10}H_8Ag_2O_4$	Gefunden
Ag	52.8	52.5 pCt.

Aus einer wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt essigsaures Blei einen weissen amorphen, Zinksulfat einen weissen krystallinischen Niederschlag, der in Salzsäure und Ammoniak leicht löslich ist. Chlorbaryum und Chlorcalcium geben keinen Niederschlag.

Versuche zur Darstellung des Anhydrids der Säure wurden zunächst angestellt; zu diesem Zwecke wurden 0.2 g der reinen Säure vierzig Minuten lang in einem Metallbade auf  $300-320^{\circ} C.$  erhitzt und hierauf destillirt. Es ging fast die ganze Menge als ein gelblich gefärbtes Oel über, das sofort erstarrte; nur wenig kohligter Rückstand blieb in der Röhre zurück. Das Destillat wurde auf einem Thonteller ausgebreitet, mit wenig Aether gewaschen und zeigte dann den Schmelzpunkt sowie alle übrigen Eigenschaften der Metaphenylendiessigsäure; es hatte also Anhydridbildung nicht stattgefunden.

#### Paraxylylencyanid.

Um diesen Körper zu gewinnen, löst man 15 g Paraxylylenbromid in heissem Alkohol und fügt zu der Lösung 8 g Cyankalium in wenig Wasser gelöst hinzu. Zuerst findet keine Reaction statt, beim Erhitzen aber bildet sich allmählich eine grosse Menge einer hellgelben flockigen Substanz, die jedoch nicht Paraxylylencyanid, sondern ein

harziges Product einer complicirteren secundären Reaction ist. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler, bis der durchdringende Geruch des Bromids nicht mehr bemerkbar ist, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei das Cyanid sich als eine weisse feste Substanz ausscheidet. Beim Schütteln mit Aether wird es gelöst, die in Aether unlöslichen Verunreinigungen aber bleiben zurück; die ätherische Lösung wird getrocknet und der Aether abdestillirt, worauf das Paraxylylencyanid als eine krystallinische Masse erhalten wird.

Um das Product zu reinigen, löst man es in Aether und kocht einige Zeit auf dem Wasserbade mit Thierkohle, dann krystallisirt man zweimal aus Aether um; in dieser Weise gewinnt man den Körper in prachttollen langen dreiseitigen Prismen, welche bei  $96^{\circ}$  C. schmelzen. Bei der Analyse wurde das folgende Resultat erhalten:

	Ber. für $C_{10}H_8N_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	78.9	76.7	—	pCt.
H	5.1	5.4	—	»
N	17.95	—	18.16	»

Ich habe den Versuch mehrfach variirt, um die Bildung der in Aether, Alkalien und Säuren unlöslichen Verunreinigungen zu vermeiden, doch ist es mir nicht gelungen, eine bessere Methode als die oben beschriebene ausfindig zu machen. Die Ausbeute an Paraxylylencyanid ist daher eine schlechte und beträgt höchstens 50 pCt. von der zu erwartenden Menge.

#### Paraphenylendiessigsäure.

Diese Säure wird durch Verseifung des im obigen beschriebenen Körpers gewonnen. Zu diesem Zwecke fügt man zu einem Ueberschuss einer wässerigen methylalkoholischen Kalilösung 2 g Paraxylylencyanid hinzu und kocht auf dem Wasserbade mit Rückflusskühler, bis keine Ammoniakentwicklung mehr wahrzunehmen ist; hierauf wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser gelöst; beim Ansäuern mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure fällt die Paraphenylendiessigsäure theilweise mit einer kleinen Menge einer braunen Verunreinigung zusammen aus. Beim Ausschütteln mit Aether wird die Säure gelöst, während die unlöslichen Flocken zurückbleiben, die ätherische Lösung wird getrocknet und der Aether abdestillirt, worauf die Säure als krystallinische Masse hinterbleibt. Die Ausbeute ist beinahe die theoretische. Um sie zu reinigen, wurde sie in Alkohol gelöst, und mit wenig Thierkohle einige Zeit gekocht, die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand zweimal aus eine Spur Alkohol enthaltendem Wasser umkrystallisirt.

Auf diese Weise wird die Säure in schönen farblosen Nadeln erhalten, welche bei 240—241° C. schmelzen.

Paraphenyldiessigsäure ist in Alkohol leicht, weniger in Wasser und Aether löslich, bei der Analyse derselben wurden die folgenden Zahlen gefunden:

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C	61.86	61.80 pCt.
H	5.15	5.46 »

Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer neutralen wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Silbersalz als weisser amorpher Niederschlag aus; nach dem Waschen wird es auf einem Thonteller und dann bei 100° C. getrocknet.

Die Silberbestimmung gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_8Ag_2O_4$	Gefunden
Ag	52.8	52.5 pCt.

0.2 g der reinen Säure wurden eine halbe Stunde in einem Metallbade auf 300—320° erhitzt, hierauf das Product destillirt und das sofort erstarrende Oel auf einem Thonteller mit wenig Aether gewaschen. Die erhaltene Substanz zeigte den Schmelzpunkt der angewandten Säure 240—242° C.

Es ist daher klar, dass auf diese Weise kein Anhydrid gebildet worden ist.

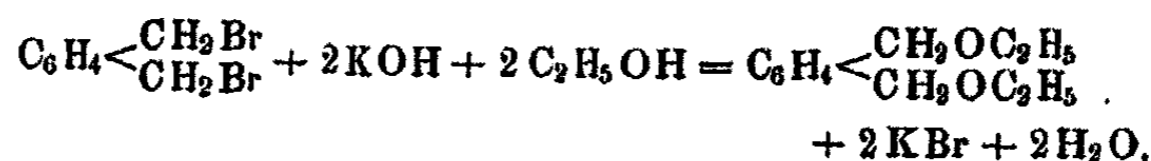
#### 10. J. Stanley Kipping: Notiz über die Darstellung von Isophtalsäure.

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

(Eingegangen am 27. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das bisher angewendete Verfahren zur Darstellung von Isophtalsäure besteht bekanntlich darin, dass man Metaxylol mit Chromsäuremischung oxydirt (Fittig, Velguth, Ann. Chem. Pharm. 148, S. 11). Diese Methode ist jedoch wegen der ausserordentlichen Beständigkeit des Kohlenwasserstoffs mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, und selbst durch tagelanges Kochen gelingt es nicht, eine quantitative Ausbeute zu erzielen. Es schien daher von Werth zu sein, eine neue Methode zur Darstellung dieser wichtigen Substanz auszuarbeiten, und ist mir dies, wie folgt, in befriedigendster Weise gelungen.

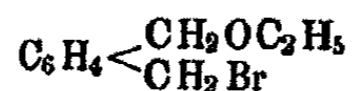
Zunächst wird Metaxylole bei 125° C. mit Brom behandelt und zwar in dem zur Erzeugung von Xylylenbromid erforderlichen Verhältniss; also 2 Moleküle Brom auf 1 Molekül Metaxylole. Dann kocht man das rohe Product mit überschüssigem alkoholischem Kali, wobei sich nach folgender Gleichung Metaxylylendiäthyläther bildet:



Wenn man diesen Körper mit Chromsäuremischung in der Kälte oxydirt, so erhält man eine quantitative Ausbeute von Isophtalsäure.

Zunächst wurde jedoch der Aether rein dargestellt und einer Untersuchung unterworfen, da derselbe bis jetzt noch nicht dargestellt ist. Zu diesem Zwecke kochte ich reines Metaxylylenbromid sechs Stunden lang unter Rückflusskühler mit einer Lösung von alkoholischem Kali, die doppelt so viel als die berechnete Quantität Aetzkali enthielt; sodann fügte ich Wasser hinzu und hob das Oel, welches sich ausschied, von der Flüssigkeit ab; es wurde in Aether gelöst, die Lösung gut gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, worauf die rohe Substanz in Form eines braunen, dicken Oeles zurückblieb.

Dasselbe enthielt etwas Brom, entweder von unverändertem Metaxylylenbromid oder von einem nach der Formel:



zusammengesetzten Zwischenproduct herrührend; um es fortzubringen, wurde das Product mit Eisessig und Zinkstaub behandelt.

Beim Fractioniren ging sodann fast die ganze Quantität zwischen 235—255° über; nach zweimaligem Wiederholen dieser Operation erhielt ich die Substanz rein in Form eines beweglichen, farblosen Oeles, das bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	74.23	74.53 pCt.
H	9.28	9.19 »

Es siedet bei 246—248° C. (712 mm uncorr. Druck) und erstarrt nicht bei 0° C.; mit dem von Leser (diese Berichte XVII, 1825) dargestellten, bei 247—249° (720 mm Druck) siedenden Orthoxylylendiäthyläther ist es isomer.

Wenn man den Aether zur Darstellung von Isophtalsäure benutzen will, ist es selbstverständlich unnöthig, ihn ganz rein darzustellen; man versetzt vielmehr einfach das Rohproduct der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Metaxylylenbromid mit einem Ueberschuss von Kaliumbichromat in einem grossen Kolben und fügt Schwefel-



säure hinzu. Die Reaction verläuft unter starker Erwärmung sehr energisch; wenn man mit grösseren Quantitäten arbeitet, ist es rathsam, die Schwefelsäure allmählich zuzusetzen, da sonst die Flüssigkeit leicht überschäumt.

Nach Beendigung der Oxydation findet sich die Isophtalsäure als weisses sandiges Pulver auf dem Boden des Gefässes; sie wird abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Da es schwierig ist, alle Mutterlauge durch blosses Aussüssen zu entfernen, thut man am besten, die Säure in Natriumcarbonat zu lösen und nach Abfiltriren von Chromoxyd nochmals mit Schwefelsäure zu fällen.

Der Körper ist dann analysenrein, wie die folgenden Zahlen bewiesen.

	Ber. für $C_8H_6O_4$	Gefunden
C	57.77	57.75 pCt.
H	3.61	3.76 »

Jedenfalls ist die im obigen beschriebene Methode der bis jetzt gebräuchlichen weitaus vorzuziehen, denn sie liefert in verhältnissmässig kurzer Zeit aus Metaxylole eine theoretische Ausbeute an Isophtalsäure, während man früher Tage brauchte, um nur wenige Gramm zu erhalten.

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Adolf von Baeyer, für die werthvolle Hülfe, die er mir bei der Ausführung dieser Versuche stets entgegenkommen liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

#### 11. Alfred Einhorn. Beiträge zur Kenntniss des Cocains.

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)  
[Mittheilung aus d. Organ. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.]

Ueber die Alkylverbindungen des Benzoyllegonins hat zuerst W. Merck<sup>1)</sup> berichtet, welcher dieselben durch circa achtstündiges Erhitzen von Benzoyllegonin mit Jodalkylen und den entsprechenden Alkoholen im Einschmelzrohr auf 100° erhielt. Skrap<sup>2)</sup>, der lediglich die Methylierung studirte, giebt an, dass das Benzoyllegonin durch Digestion mit Jodmethyl und Natriummethylat in methylalkoholischer

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2764, 2954.

<sup>2)</sup> Wiener Monatshefte für Chemie 1885, 560.

Lösung bei derselben Temperatur schon in 3 Stunden theilweise in Cocaïn übergeht.

Als ich vor einiger Zeit im Anhydroecgonin mit Sicherheit eine Carboxyl-Gruppe nachweisen konnte, war es selbstverständlich, dass eine solche auch im Benzoylecgonin vorhanden ist. Hierdurch erscheinen die Alkylderivate desselben als Ester, und es musste durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholischen Lösungen des Benzoylecgonins mithin gelingen auch diese Säure zu esterificiren, Prozesse, die in der That so glatt verlaufen, dass man zur Darstellung der Homologen des Cocaïns aus dem Benzoylecgonin zweckmässig nur diese Methode in Zukunft benutzen dürfte.

Das Benzoylecgonin, welches zu den Versuchen nöthig war, habe ich durch mehrstündiges Kochen des Cocaïns mit Wasser hergestellt. Dabei schmilzt das Cocaïn zunächst und liegt als Oel am Boden; nach und nach löst es sich aber in dem Maasse, wie die Verseifung fortschreitet, vollständig auf, wozu, bei einer Menge von etwa 10 g Cocaïn, mehr als 10 Stunden erforderlich sind. Aus der eingedunsteten Flüssigkeit scheidet sich dann das Benzoylecgonin direkt quantitativ in reinem krystallisirten Zustand aus.

Paul soll im Pharmaceutical Journal 1885, welches mir leider nicht zugänglich war, bereits den Nachweis erbracht haben, dass sich Cocaïn mit Wasser verseifen lässt.

**Benzoylecgoninäthylester.** Zur Herstellung dieses von W. Merck entdeckten und unter dem Namen Cocäthylin beschriebenen Esters leitet man trockene Salzsäure in die äthylalkoholische Lösung des Benzoylecgonins ein. Der Krystallwassergehalt des letzteren stört die Reaction nicht, welche sich Anfangs durch starkes Erwärmen der Flüssigkeit bemerkbar macht. Man hört mit dem Einleiten von Salzsäure erst auf, wenn sich die Lösung wieder abgekühlt hat, kocht sie noch eine Stunde unter Rückfluss, um sie dann möglichst weit einzudunsten. Löst man das Reactionsproduct nun in Wasser auf, so fällt Soda den Benzoylecgoninäthylester im festen Zustande aus. Er wurde beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in prachtvoll ausgebildeten, weissen Prismen erhalten, die bei 109° schmelzen. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.1330 g Substanz gaben 0.3320 g Kohlensäure und 0.0905 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{23}NO_4$	Gefunden
C	68.13	68.04 pCt.
H	7.2	7.5 »

Digerirt man den Ester mit verdünnter Salzsäure und filtrirt von etwas nicht gelöster Substanz ab, so scheidet sich beim Eindunsten der neutralen Flüssigkeit das salzsaure Salz des Benzoylecgoninäthylesters in derben, weissen Krystallen ab.

Nach der beschriebenen Methode habe ich auch noch einige andere Ester, nämlich den Benzoylregonin-propyl und -isobutylester, die Merck<sup>1)</sup> schon beschrieben hat, dargestellt. Ich habe den diesbezüglichen Mittheilungen nur noch hinzuzufügen, dass durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Benzoylregonin-isobutylesters dessen äusserst hygroskopisches salzsaures Salz ausgefällt werden kann.

Bei der Oxydation des Anhydroregonins mit übermangansaurem Kali in der Wärme hatte ich früher die Bildung einer Verbindung beobachtet, die sich nach dem Entfernen des Braunsteins, aus dem festen Rückstand, der beim Eindampfen des Filtrates mit Salzsäure zurückbleibt, durch Extraction mit absolutem Alkohol isoliren lässt, und deren vorläufige Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung zu der Vermuthung Anlass gab, dass sie das salzsaure Salz einer Hydro-pyridyldicarbonsäure sein könnte. Neuerdings habe ich diese Verbindung wieder hergestellt und gefunden, dass sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser ihren Chlor- und Stickstoff-Gehalt vollständig verliert ohne bei der Analyse andere Werthe zu geben. Es hat sich bei näherer Untersuchung herausgestellt, dass diese Verbindung nichts anderes als Bernsteinsäure ist, die früher durch anhaftende Spuren eines salzsauren Salzes einer Stickstoffhaltigen Verbindung verunreinigt gewesen sein mag. Eine neuerdings ausgeführte Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

0.0985 g Substanz gaben 0.1452 g Kohlensäure und 0.0483 g Wasser.

	Bernsteinsäure verlangt	Salzs. Hydro-pyridyl- dicarbonsäure verlangt	Früher gefunden	Jetzt gefunden
C	40.67	40.4	40.08	40.2 pCt.
H	5.08	4.8	5.3	5.4 »

Wenn man die Säure mit Ammoniak neutralisirt und Chlorbaryum zusetzt, so scheidet sich beim Erwärmen das charakteristische Barytsalz der Bernsteinsäure aus.

0.13625 g Salz gaben 0.1242 g Baryumsulfat.

0.2389 » » » 0.218 » »

	Ber. für $C_4H_4O_4Ba$	Gefunden
Ba	54.15	53.59 53.65 pCt.

Auch bei der Oxydation des Egonins mit übermangansaurem Kali und zwar sowohl bei gewöhnlicher als bei Wasserbadtemperatur bin ich der Bernsteinsäure oft begegnet. Wenn man 10 g salzsaures Egonin in kohlensaurem Natron auflöst und bei Wasserbadtemperatur

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation, Kiel 1886.

nach und nach mit je 50 ccm einer kalt gesättigten Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Röthung mindestens eine Viertelstunde lang bestehen bleibt, und nun das überschüssige Oxydationsmittel durch Zusatz von Alkohol zerstört, den gebildeten Braunstein entfernt und das Filtrat mit Salzsäure eindunstet, so lassen sich aus dem Rückstand durch Extrahiren mit absolutem Alkohol, etwa 2.2 g Bernsteinsäure isoliren. Zur Analyse wurde die Säure mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt; sie schmilzt dann bei 180° und lieferte folgende Zahlen:

0.2154 g Substanz gaben 0.3215 g Kohlensäure und 0.102 g Wasser.  
0.1753 » » » 0.2614 » » » 0.0888 g »

Ber. für $C_4H_6O_4$		Gefunden	
C	40.67	40.7	40.66 pCt.
H	5.08	5.16	5.59 »

Fügt man zur Lösung ihres Ammoniumsalmes Chlorbaryum und erwärmt, so scheidet sich das Barytsalz in glänzenden Krystallen ab. 0.2962 g Salz gaben bei der Barytbestimmung 0.2738 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_4H_4O_4Ba$		Gefunden	
Ba	54.15	54.35	pCt.

Am einfachsten kann man aus dem Ecgonin Bernsteinsäure gewinnen, wenn man dessen salzsaures Salz mit Salpetersäure unter Rückfluss eine Zeit lang kocht, und dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbad, trotz der Entwicklung von nitrosen Dämpfen, eindunstet. Auf diese Weise erhält man mit Leichtigkeit aus 2 g salzsaurem Ecgonin etwa 1 g Bernsteinsäure.

Hr. Professor O. Lehmann in Aachen war so freundlich auf mikroskopischem Wege die Identität der beschriebenen Säuren aus Anhydroecgonin und Ecgonin unter einander und mit auf gewöhnlichem Wege hergestellter Bernsteinsäure zu constatiren.

Die Beobachtung, dass sich eine so beträchtliche Menge Bernsteinsäure aus den Spaltungsproducten des Cocaïns gewinnen lässt, scheint mir für die Frage nach der Constitution des Cocaïns nicht ganz belanglos zu sein. Es darf wohl als ausgeschlossen angesehen werden, dass sich die Bernsteinsäure aus der Seitenkette des Anhydroecgonins ( $.CH:CH.COOH$ ) oder Ecgonins ( $.CHOH.CH_2.COOH$ ) gebildet hat, weil man weder vom übermangansaurem Kali noch von der Salpetersäure reducirende Wirkungen erwarten darf, mithin muss der Atomcomplex  $C.CH_2.CH_2.C$ , welcher in der Bernsteinsäure enthalten ist, aus dem hydrirten Pyridinring der Cocaïnderivate stammen. Die Bildung von Bernsteinsäure auf diesem Wege würde aber vollkommen ausgeschlossen sein, wenn sich die Seitenkette in den Cocaïnabkömmlingen in der  $\gamma$ -Stellung befinden würde, mithin muss sie entweder die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung einnehmen. Sobald diese Frage entschieden sein wird,

und dahin zielende Versuche beschäftigen mich zur Zeit, wird die beobachtete Bildung von Bernsteinsäure auch über die Stellung zweier an den Pyridinring des Cocains angelagerter Wasserstoffatome Aufklärung zu geben vermögen.

Bernsteinsäure ist übrigens nicht das alleinige Product der Oxydation des Anhydroecgonins und Ecgonins, vielmehr entstehen dabei noch andere, stickstoffhaltige Verbindungen, über welche demnächst berichtet werden soll.

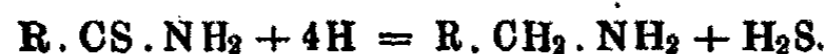
Auch bei dieser Untersuchung hatte ich mich der sachkundigen Unterstützung des Hrn. Dr. Arthur Liebrecht zu erfreuen, wofür ich demselben meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

## 12. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber die Reduction aromatischer Säurethiamide.

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

(Eingegangen am 31. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung aromatischer Basen der allgemeinen Formel  $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , welche man wohl auch nach ihrem bekanntesten Repräsentanten als Benzylaminbasen bezeichnet, schlägt man in der Regel einen von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> vor nahezu zwanzig Jahren angegebenen Weg ein: man reducirt aromatische Säurethiamide mit Zink und Salzsäure; die Aufnahme von Wasserstoff erfolgt in diesem Falle leichter, als wenn man die entsprechenden Nitrile — wie man dies bis dahin dem Beispiele von Mendius folgend gethan hatte — der Reduction unterwirft. Der Vorgang, welcher dieser Darstellungsmethode zu Grunde liegt, wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



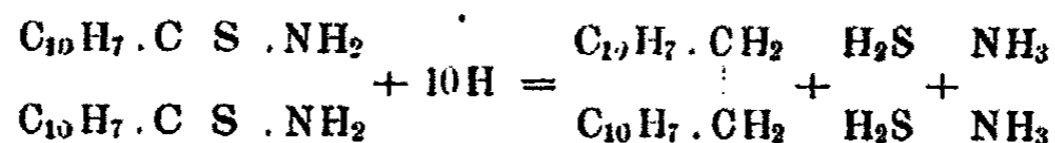
Zum Zweck der Darstellung grösserer Mengen verschiedener Benzylaminbasen haben wir uns in letzter Zeit eingehender mit dem Reducionsprocess aromatischer Säurethiamide beschäftigt und bei dieser Gelegenheit erkannt, dass die angeführte Gleichung ein nur unvollständiges Bild der wirklich stattfindenden Reducionsvorgänge darstellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte I, 102.

Die Benzylaminbasen sind nicht die einzigen Producte der Reaction; neben ihnen entstehen stets — freilich nur in untergeordneter Menge — hochmoleculare Kohlenwasserstoffe, welche entweder dem Typus des Dibenzyls oder demjenigen des Stilbens angehören.

Das Auftreten dieser Körper<sup>1)</sup> fiel uns zuerst auf, als wir das Thiamid der  $\alpha$ -Naphthoesäure nach Hofmann's Angaben mittelst Zink und Salzsäure in das  $\alpha$ -Naphthobenzylamin überführten; stets sahen wir als Begleiter der Base einen in schönen Täfelchen krystallisirenden, stickstofffreien Körper entstehen, über dessen Natur die übereinstimmenden Resultate von Analyse und Gasdichtebestimmung keinen Zweifel liessen: er stellte sich als das bisher nicht beschriebene Dibenzyl der Naphtalinreihe heraus, welches man vielleicht zweckmässig als »symmetrisches  $\alpha\alpha$ -Dinaphtyläthan« bezeichnet.

Seine Bildung ist — zumal unter Berücksichtigung der complementären Reactionsproducte — leicht zu deuten: er entsteht durch einen Nebenprocess, der sich in folgender Gleichung spiegelt:



Diese zufällige Beobachtung lenkte unsere Aufmerksamkeit auch dem Entstehungsprocess der isomeren  $\beta$ -Base wieder zu, welche der Eine von uns erst kürzlich in Gemeinschaft mit O. Böckmann aus dem Thiamid der  $\beta$ -Naphthoesäure gewonnen hat. In der That gelang es bei Verarbeitung grösserer Mengen des als Ausgangsmaterial benutzten  $\beta$ -Naphtonitrils — wir führten jetzt ein halbes Kilo in das Thiamid über — in dem zinkhaltigen, harzigen, höchst unerquicklichen Schlamm, welcher nach der Reduction in der sauren alkoholischen Flüssigkeit als Bodensatz hinterbleibt und der bisher keine Beachtung gefunden hatte, einen in silberweissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirenden Kohlenwasserstoff — auch hier freilich nur in geringer Menge — zu entdecken, in welchem das der  $\beta$ -Reihe des des Naphtalins zugehörige Analogon des oben erwähnten Körpers, das »symmetrische  $\beta\beta$ -Dinaphtyläthan« vorlag.

<sup>1)</sup> Benzoëthiamid wird durch Jod in einen schwefelhaltigen Körper verwandelt, welchem A. W. Hofmann die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} : \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

S

(Diese Berichte II, 647) zuerthilt; bei andauernder Reduction mit Zink und Salzsäure entsteht daraus nach Wanstrat (Diese Berichte VI, 335) neben einer Base Benzol. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen, die sich auf Verkettung zweier Kohlenstoffatome zurückführen lassen, ist unseres Wissens jedoch bisher nicht beobachtet worden.

Da wir diese Beobachtungen auch in ihrer einfachsten Form bestätigt zu finden wünschten, unterzogen wir endlich die alte, oft benutzte Methode der Darstellung von Benzylamin aus Benzoëthiamid einem erneuten Stadium, indem wir gerade jene harzigen Nebenproducte besonders berücksichtigten, welche bei der Reduction mit Zink und Salzsäure niemals fehlen, ohne dass sie bisher, wie es scheint, der Durchsichtung für werth gehalten worden sind; wie erwartet wurde, war das Dibenzyl darin verborgen, aber nur in äusserst winzigen Mengen; statt seiner wurde ein audrer, durch nicht minder schöne Krystallform ausgezeichnet Kohlenwasserstoff herausgearbeitet, in welchem unschwer das um zwei Wasserstoffatome ärmere Stilben  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  zu erkennen war.

Um ein richtiges Bild von der durch Zink<sup>1)</sup> und Salzsäure bewirkten Reduction aromatischer Säurethiamide zu geben, wird man also die bisher benutzte Reaktionsgleichung:



durch Hinzufügung der folgenden ergänzen müssen:



Die beiden letzteren treten jedoch — als nur accessorisch — sehr erheblich gegen die erstere zurück; welche unter ihnen überwiegt, scheint von der Natur des angewandten Säurethiamids, vielleicht auch von der Art der Ausführung abhängig zu sein.

Die Menge der gebildeten Kohlenwasserstoffe dürfte kaum mehr als ein bis zwei Procent des verwendeten Thiamids betragen; bisweilen nicht einmal soviel.

Die Bildung aller dieser Körper ist auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen: auf die schon häufiger beobachtete Tendenz zur Verkettung der Kohlenstoffatome, welche aromatischen Körpern, die eine kohlenstoffhaltige Seitenkette besitzen, in besonderem Grade eigenthümlich ist; dieser allgemeine Hinweis möge genügen, da der Eine von uns erst kürzlich bei Gelegenheit des Studiums der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid die Aufmerksamkeit auf diesen Punkt<sup>2)</sup> zu lenken gesucht hat.

<sup>1)</sup> Wendet man Natriumamalgam als Reductionsmittel an, so spielen sich verschiedene, theils sehr complexe Vorgänge neben einander ab; siehe Bernthsen, Ann. 192, 54.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2635. — Inzwischen hat auch W. Roser in der Reducirbarkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids zu *p*-Dinitrodibenzyl eine in ähnlichem Sinn zu interpretirende Thatsache festgestellt. Ann. Chem. Pharm. 238, 363.

Symmetrisches  $\alpha\alpha$ -Dinaphtyläthan,  $(\alpha) C_{10}H_7 \cdot CH_2$   
 $(\alpha) C_{10}H_7 \cdot CH_2$

$\alpha$ -Naphtronitril wird mit alkoholischem Schwefelammonium einige Zeit in verschlossenem Gefäss bei 30—35° digerirt, bis eine Probe in Wasser gegossen nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das so in quantitativer Ausbeute entstehende  $\alpha$ -Naphthoëthiamid wird in alkoholischer Lösung bei 30—40° durch abwechselnden Zusatz von Zinkstaub und Salzsäure reducirt, bis die gelbe Farbe nahezu verschwunden ist, die entfärbte Flüssigkeit bis zur Ausscheidung des salzsauren Naphthobenzylamins eingedunstet, die mit Harz und Oel reichlich durchsetzte Krystallmasse in Natronlauge eingetragen und das abgetrennte Oel nach Zusatz von Aether abgehoben. Nachdem das Naphthobenzylamin, welches alle von seinem Entdecker angegebenen Eigenschaften zeigte, überdestillirt ist, steigt die Temperatur schnell und oberhalb 360° geht nun — man entfernt das Thermometer rechtzeitig — ein gelbes dickflüssiges Oel über, das in kurzer Zeit blättrig krystallinisch erstarrt. Nachdem es durch Aufstreichen auf poröses Porcellan von unhaftendem Oel und durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von beigemengter Base befreit ist, wird es durch Krystallisation aus — mit wenig Alkohol versetztem — Benzol gereinigt.

$\alpha\alpha$ -Dinaphtyläthan krystallisirt in sechsseitigen, glänzenden Tafeln, welche von Benzol und Chloroform leicht, von Aether weniger leicht, von Alkohol schwierig mit prächtig grünblauer Fluorescenz aufgenommen werden und bei 160° zu einem gelben, moosgrün fluorescirenden Oel schmelzen. Die Krystalle zeigen die bekannte grünlich gelbe Färbung, welche so vielen hochmolecularen Kohlenwasserstoffen anhaftet, ohne dass sie durch die gewöhnlichen Mittel der Krystallisation oder Sublimation beseitigt werden kann.

Die Analyse ergab mit der Formel  $C_{22}H_{18}$  übereinstimmende Werthe <sup>1)</sup>:

0.1257 g gaben 0.4802 g Kohlensäure und 0.076 g Wasser.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}$	Gefunden
C	93.6	93.33 pCt.
H	6.4	6.71 „

Zu gleichem Resultat führte die von Hrn. Br ö m m e nach V. Meyer's Luftverdrängungsverfahren bei der Siedetemperatur des Schwefels ausgeführte Bestimmung der Gasdichte:

0.0473 g gaben 4.3 ccm Luft bei  $b = 720$  mm und  $t = 22^\circ$ .

	Berechnet für $C_{22}H_{18}$	Gefunden
Dichte =	9.76	9.98

<sup>1)</sup> Unter gewissen Umständen lassen sich bei der Reduction von  $\alpha$ -Naphthoëthiamid mit Zink und Salzsäure noch andere Substanzen isoliren, mit deren Untersuchung Hr. Brandis beschäftigt ist. Bamberger.



Symmetrisches  $\beta\beta$ -Dinaphtyläthan,  $(\beta)\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2$   
 $(\beta)\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2$

Die Darstellung des  $\beta$ -Naphtoëthiamids und des  $\beta$ -Naphtobenzylamins hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. Boökmann vor einiger Zeit angegeben. Wir haben den zinkhaltigen Harzschlamm, welcher nach der Reduction als fest haftender Bodensatz hinterbleibt, im Extractionsapparat mit kochendem Benzol behandelt und auf diese Weise krystallinische Ausscheidungen eines Kohlenwasserstoffs erhalten, welcher durch mehrfach wiederholte Krystallisation aus kochendem Benzol oder Chloroform unter Zuhilfenahme von Thierkohle die Form silberweisser, perlmutterglänzender Tafeln vom constanten Schmelzpunkt  $253^\circ$  annahm.

Der Kohlenwasserstoff wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwierig aufgenommen; am leichtesten von kochendem Chloroform oder Benzol — wenig von Aether und Alkohol selbst bei Siedetemperatur; die Lösungen sind durch eine schöne blauviolette Fluorescenz ausgezeichnet.

Die Analyse lieferte die der Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$  entsprechenden Zahlenwerthe:

0.1037 g gaben 0.3545 g Kohlensäure und 0.0591 g Wasser.

Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$	Gefunden
C 93.6	93.23 pCt.
H 6.4	6.32 „

Stilben,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \end{matrix}$  aus Benzoëthiamid.

100 g Benzotrill wurden durch Digestion mit alkoholischem Schwefelammonium bei  $30-35^\circ$  in das beim Eingiessen in Wasser sofort krystallinisch ausfallende Benzoëthiamid übergeführt und dieses in der bei den analogen Naphtalinverbindungen angegebenen Weise der Reduction mit Zink und Salzsäure unterworfen. Man goss die entfärbte Flüssigkeit von dem harzigen Zinkschlamm ab, kochte letzteren mit Alkohol aus, dunstete die vereinigten Lösungen zur Trockne ein, um den Alkohol zu vertreiben und entfernte die flüchtigen Substanzen durch Destillation im Dampfstrom. Derselbe führt — neben etwas Mercaptan und Spuren von Dibenzyl—Stilben, Benzotrill, welches bei der Reduction des Thiamids stets theilweise regenerirt wird, und Benzoësäure mit sich fort; letztere scheidet sich in glänzenden, farblosen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt  $120^\circ$  zum grossen Theil aus der öligen Masse aus, während die Kohlenwasserstoffe in dem Benzotrill gelöst bleiben. Die Isolirung derselben — durch Krystallisation schwer oder garnicht erreichbar — gelingt ohne Mühe

durch Behandeln der gesammten Reaktionsmasse mit alkoholischem Kali bei 120°; das Benzotrill wird verseift, das Stilben bleibt unverändert. Sendet man jetzt durch die von der Hauptmenge des Alkohols befreite Flüssigkeit einen Dampfstrom, so nimmt derselbe nahezu reines Stilben auf, welches sich bereits in der Kühlröhre in weissen Krystallblättchen abscheidet; es wird von äusserst geringen Mengen Dibenzyl begleitet, welche — zu wenig, um in Substanz isolirbar zu sein — gleichwohl in Folge des äusserst charakteristischen Geruches nicht verkannt werden können. Das Stilben zeigt alle diesem Körper zugehörenden Eigenschaften; es krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in irisirenden, silberweissen Tafeln vom constanten Schmelzpunkt 124° und giebt, in ätherischer Lösung mit Brom behandelt, die sich sofort ausscheidenden, in Aether schwer löslichen Nadeln des zweifach gebromten Dibenzyls vom Schmelzpunkt 237°. Zum Ueberfluss wurde die Zusammensetzung ermittelt, welche sich wie erwartet in Uebereinstimmung mit der Formel  $C_{14}H_{12}$  zeigte:

0.102 g gaben 0.3473 g Kohlensäure und 0.0651 g Wasser.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}$	Gefunden
C	93.33	92.86 pCt.
H	6.66	7.09 »

18. F. Urech: Zur thermodynamischen Formulirung des Temperatureinflusses auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit.

[Fortsetzung zur Abhandlung III. Diese Berichte XX, 1836.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine Bemerkung am Ende der vorigen Abhandlung muss ich dahin ergänzen, dass man für den Temperatureinfluss zu derselben Schlussgleichung gelangt, ob man bei der hierzu verwendeten Formulirung des Gleichgewichtszustandes von der Entropie ausgehe, indem man wie Horstmann die Bedingung stellt, dass die Entropie einen Maximalwerth, oder ob man von der freien Energie ausgehend bedingt, dass letztere einen Minimumwerth annehmen muss<sup>1)</sup>. Erwähnt sei auch, dass Hr. Wald<sup>2)</sup> die vereinfachte Schlussgleichung der mittelst der

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrb. d. a. Chem. Bd. II, 719.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. I, 299.

Entropie oder auch der freien Energie formulierten Gleichgewichtszustandsdifferentialgleichungen von Horstmann und Gibbs zu einer Formulierung der freien Energie verwendet, indem er die Arbeitsfähigkeit einer Reaction (ausgedrückt durch die Reactionswärme und einige Coefficienten) als Maass der freien Energie gesetzt, d. h.  $\lg \frac{c_1}{c_2} = \frac{-q}{RT} + B'$  in  $R \cdot T \lg \frac{c_1}{c_2} = -q + RTB' = F =$  freie Energie transformirt hat.

Das wiederholte Studium der Literatur über diesen Gegenstand zeigte mir, dass jene Formel zur Formulierung des Temperatureinflusses genau genommen nicht verwendet wurde, sondern nur ähnliche. Um dies betreffend und meiner am Schlusse dieser Abhandlung mitgetheilten anderen Berechnungsweise wegen den Leser nicht mit allzuvielen Hinweisen zu bemühen und seine Zeit für Sichtung derselben zu sehr in Anspruch zu nehmen sowohl, als auch in Folge eines gründlicheren und schärferen Eingehens in den Gegenstand, als es in der vorigen Abhandlung der Fall war, muss ich auf einige dort besprochene Formeln zurückkommen.

Van't Hoff hat zur Formulierung des Temperatureinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit sehr einfache Formeln zutreffend gefunden<sup>1)</sup>, nämlich  $\lg c = -\frac{A}{T} + C$  und  $\lg c = B \cdot T$ . Beide Gleichungen besagen, dass wenn die Temperatur in arithmetischer Progression zunimmt, die Geschwindigkeitsconstante nach geometrischer Progression sich ändert, denn statt  $\lg c = B \cdot T$  kann man auch schreiben  $N \cdot \lg c = N \cdot T \cdot \lg \beta^T = c$  und statt  $\lg c = -\frac{A}{T} + C$  kann man setzen  $\lg c - C = -\frac{\lg \alpha}{T} = \lg c - \lg \gamma$  und  $N (\lg c - \lg \gamma) = N \cdot -\frac{1}{T} \lg \alpha = \alpha^{-\frac{1}{T}} = \frac{c}{\gamma}$  also  $c = \gamma \cdot \alpha^{-\frac{1}{T}}$ , wobei  $B$ ,  $A$  und  $C$  als Logarithmen der Zahlen  $\beta$ ,  $\alpha$  und  $\gamma$  betrachtet wurden.

Van't Hoff leitet seine Gleichungen von der thermodynamischen Differentialgleichung  $\frac{d \cdot \lg c}{dT} = -\frac{A}{T^2} + B$  ab, deren Integration  $\lg c = -\frac{A}{T} + B \cdot T + C$  giebt, in letzterer wird dann bei ihrer Anwendung auf die von Van't Hoff bestimmten Reactionen eine oder zwei der Constanten gleich Null, während für die andere Reactionen z. B. Esterverseifung nach Reichers, und für Inversion der Saccharose nach meinen Berechnungen alle drei Constanten zur Anwendung kommen.

<sup>1)</sup> Etudes d. dyn. chim. 716.

Ueber die Ableitung der thermodynamischen Differentialformel spricht sich Van't Hoff nicht näher aus, hingegen bringt sie Ostwald in Zusammenhang mit der Eingangs dieser Mittheilung besprochenen Gleichung  $\lg c = -\frac{q}{RT} + B'$ , letztere differenzirt, giebt nämlich  $\frac{d \lg c}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$ , daran knüpft Ostwald die Bemerkung, »man könne schliessen, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur durch eine Formel von der Gestalt  $\frac{d \lg c}{dT} = -\frac{A}{T^2} + B'$  ausgedrückt werde<sup>1)</sup>, also durch die Integralformel  $\lg c = -\frac{A}{T} + BT + C$ . Obschon mit dieser Gleichung in der That viele Reactionen stimmen, so hat sie doch vorläufig bloss empirische Bedeutung.

Ich habe daher versucht, ob man nicht direct mittelst einer der thermodynamischen Formel  $\lg c = -\frac{q}{RT} + B'$  entsprechenden Formel  $\lg c = -\frac{A}{T} + B'$  mit meinen Geschwindigkeitsconstanten für Inversion der Saccharose<sup>2)</sup> Uebereinstimmung erhalte (letztere Formel ist durch Vereinfachung der Gleichung:  $R \lg \frac{c_1}{c_2} = -\frac{q}{T} + m(C'_1 - C'_2)$ ,  $\lg \frac{T}{T_0} + B$  entstanden, indem, da  $C'_1 - C'_2 = 0$  gesetzt werden darf, das mittlere Glied rechts wegfällt).<sup>3)</sup>

Folgende Tabellen zeigen in welchem Umfange eine Uebereinstimmung vorhanden ist, wenn man als Ausgangspunkt der Temperaturzählung den Siedepunkt  $-80^\circ$  statt  $-273^\circ$  einführt.

I. Concent. 11.48 g Salzsäure in 100 cbm.      II. Concent. 5.74 g Salzsäure in 100 cbm.  
 A = 615.5. B = 8.00.      A = 545.5. B = 6.527.

Temperatur	lg c		Temperatur	lg c	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
10°	1.140	1.146	10°	0.477	0.477
20°	1.850	1.875	20°	1.087	1.097
30°	2.405	2.398	30°	1.570	1.602
16°	1.590	1.496			

<sup>1)</sup> Lehrb. d. a. Chem. II, 737.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 762.

<sup>3)</sup> Ostwald, Lehrb. d. a. Chem. II, 733.

III. Concent. 2.87 g Salzsäure  
in 100 cbm.

A = 665.0. B = 7.22.

Tempe- ratur	lg c	
	Berechnet	Gefunden
10°	-0.50	-0.0457
20°	0.67	0.653
30°	1.27	1.278
11°	0.53	0.592
12°	0.59	0.55

IV. Concent. 0.287 g Salzsäure  
in 100 cbm.

A = 632.95. B = 5.73.

Tempe- ratur	lg c	
	Berechnet	Gefunden
10°	-1.30	-1.24
20°	-0.60	-0.69
30°	0.03	0.04

Tübingen, im December 1887.

14. Richard Möhlau und C. W. Krohn: Ueber die Umwandlungen des Dimethylanilins und Monomethylanilins unter dem Einfluss des Schwefels.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die Einwirkung des Schwefels auf aromatische Stickstoffverbindungen ist bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Man weiss aus den Arbeiten von Merz und Weith<sup>1)</sup>, dass Anilin und Paratoluidin unter dem Einfluss des Schwefels bei höherer Temperatur unter Schwefelwasserstoffentwicklung in das Thioanilin und das Thiotoluidin übergehen.

A. W. Hofmann<sup>2)</sup> hat alsdann gezeigt, dass sich unter diesen Umständen die Anilide gewisser organischer Säuren in Verbindungen einer eigenthümlichen Körperklasse verwandeln, welche als Anhydroderivate von am Stickstoff durch Säureradikale substituirten Ortho-amidothiophenolen zu betrachten sind, »Thiazole«, wie sie neuerdings A. Hantzsch<sup>3)</sup> genannt hat. Als Prototyp dieser Verbindungen sei das

»Methenylamidophenylmercaptan«  $C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ | \\ S-CH \end{array}$  besonders erwähnt.

Aber nicht nur aromatische Amide und Anilide, auch ein secundäres Amin ist in ähnlicher Weise behandelt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 384.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 2359; XIII, 1223; XX, 1798.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3118.

Bekanntlich gelangte A. Bernthsen <sup>1)</sup>, vom Diphenylamin ausgehend, zum Thiodiphenylamin  $C_6H_5 \begin{matrix} NH \\ | \\ S \end{matrix} C_6H_5$ , der Muttersubstanz der Verbindungen der Methylenblaugruppe.

Angaben über die Wirkungsweise des Schwefels gegenüber secundären und tertiären aromatischen Aminen vom Typus des Monomethyl- und des Dimethylanilins sind in der Litteratur nicht vorhanden.

Bei früheren Arbeiten, welche sich um das Methylenblau gruppirten, war von dem Einen von uns gelegentlich festgestellt worden, dass Schwefel und Dimethylanilin unter Schwefelwasserstoffentwicklung lebhaft auf einander einwirken, und dass sich dem Reactionsproduct unschwer zwei scharf von einander verschiedene Substanzen entziehen lassen; eine mit ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen behaftete indifferente Verbindung und ein in physikalischer wie chemischer Beziehung an das Chinolin erinnerndes Oel.

Die damals zurückgestellte, weil nicht zu dem beabsichtigten Ziele führende Untersuchung, haben wir neuerdings gemeinschaftlich wieder aufgenommen und theilen im Folgenden zunächst die Resultate mit, welche die

I. Einwirkung des Schwefels auf das Dimethylanilin ergeben hat.

Nach mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen sind wir bei nachstehendem, die verhältnissmässig günstigsten Ausbeuten lieferndem Verfahren stehen geblieben.

500 g Dimethylanilin und 600—700 g Stangenschwefel wurden in einer Retorte am aufsteigenden Luftkühler, dessen abwärts geneigtes Ende in eine mit Alkohol gefüllte Vorlage tauchte, während 12 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Das den Alkohol in regelmässigem Strom passirende Gas deutete auf einen gleichmässigen Reactionsverlauf in der Flüssigkeit hin, in welcher das eingetauchte Thermometer 289° anzeigte. Als sich nach Ablauf der oben angeführten Zeitdauer keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr bemerklich machte, wurde der Retorteninhalt direct der Destillation unterworfen und hierdurch eine 300 g betragende Menge eines von 210—345° siedenden gelbgefärbten mercaptanartig riechenden Oeles erhalten. In der Retorte blieb eine grösstentheils verkohlte, asphaltartige Masse zurück. Dieses Rohöl wurde mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.2, dann mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Aus der orangefarbenen warmen Flüssigkeit schied sich ein indifferentes Oel ab, welches alsbald zu Krystallen erstarrte. Von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2896. — Ann. Chem. Pharm. 230, 77.

diesen wurde nach völligem Erkalten die saure Lösung durch Filtration getrennt. Letztere liess beim Uebersättigen mit Natronlauge ein basisches Oel fallen, welches im Wasserdampfstrom destillirt und dem wässrigen Destillat mit Aether entzogen wurde.

Obwohl die eben erwähnten Krystalle ihrer leichten Isolirbarkeit und namentlich zweifellosen Einheitlichkeit halber in erster Linie zur näheren Untersuchung einluden, haben wir uns dennoch zunächst mit der

#### Untersuchung des Oeles

beschäftigt, in der, wie sich herausstellte, richtigen Voraussetzung, dass die Zusammensetzung desselben uns die Erkenntniss der Natur der Krystalle erleichtern werde.

Die getrocknete ätherische Lösung liess das Oel nach dem Abdestilliren des Aethers wenig gefärbt zurück.

Dem schon durch die Basicität angezeigten Stickstoffgehalt gesellte die Natriumprobe noch einen beträchtlichen Schwefelgehalt hinzu. Aber es zeigte sich gleich bei der ersten Destillation, dass ein keineswegs einheitliches Product vorliege, konnten doch Fractionen vom Siedepunkt 200—220°, 220—228°, 228—231° und 231—245° erhalten werden; allerdings bildeten die beiden mittleren Fractionen die Hauptmenge. Die Umständlichkeit, welche die Trennung der hier offenbar vorhandenen verschiedenen Basen von einander zu bereiten versprach, wurde in sehr erwünschter Weise durch die Beobachtung beseitigt, dass die in der Fraction vom Siedepunkt 228—231° schon in ziemlicher Reinheit enthaltene schwefelhaltige Verbindung ein durch seine grosse Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes ferrocyanwasserstoffsäures Salz zu bilden im Stande sei.

In der That gelang es durch Hinzufügen von Ferrocyankalium zu der verdünnten salzsauren Lösung des Basengemisches dieses Salz, wenn auch durch andere ferrocyanwasserstoffsäure Salze verunreinigt, in Form eines sofort sich abscheidenden kryptokrystallinischen weissen Niederschlages zu erzeugen. Zur Reinigung wurde derselbe nacheinander mit warmem Wasser und warmem Alkohol digerirt und ausgewaschen und lieferte bei der Zersetzung mit Natronlauge nunmehr eine constant bei 230° siedende Flüssigkeit, welche die Analyse nach der Formel



zusammengesetzt erwies.

	Berechnet		Gefunden		
C	84	62.22	62.69	—	pCt.
H	5	3.70	4.07	—	›
N	14	10.38	—	10.75	›
S	32	23.70	—	—	23.67 ›
	135	100.00			

Das in Nadeln krystallisirende Platindoppelsalz enthielt:

Berechnet		Gefunden
für $(C_7H_5NS \cdot HCl)_2PtCl_4$		
Pt	28.60	28.73 pCt.

Das ferrocyanwasserstoffsäure Salz ist gleichfalls analysirt worden. Es besitzt im Exsiccator getrocknet die Zusammensetzung



Berechnet		Gefunden
Fe	11.52	11.45 pCt.

Aus sehr viel siedendem Wasser lässt es sich, jedoch nicht ohne beträchtliche Zersetzung in Berlinerblau und Base, umkrystallisiren und erscheint dann in farblosen, denjenigen der entsprechenden Dimethylanilinverbindung ähnlichen, aber nicht so gut ausgebildeten Blättchen. Auch ist es in heissem Wasser ganz bedeutend schwerer löslich als das ferrocyanwasserstoffsäure Dimethylanilin, in Alkohol fast unlöslich, so dass es eben in Folge dessen aus einem Gemenge mit der correspondirenden Dimethylanilin-, Monomethylanilin- und Anilinverbindung leicht isolirt werden kann. Thatsächlich ist dies auch bei obiger Behandlung geschehen, denn die Begleiter der Base  $C_7H_5NS$  liessen sich nach bekannten Methoden als Anilin, Monomethyl- und Dimethylanilin erkennen.

Quecksilberchlorid brachte in der salzsauren Lösung der Base einen weissen Niederschlag eines Quecksilberchloriddoppelsalzes hervor, welches aus heisser Salzsäure in harten, den Blättern des Farrenkrautes ähnlich gruppirten Krystallen anschoss.

Fügten wir diesen Kennzeichen noch die Existenz eines schon bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Jodmethyladditionsproductes hinzu, zogen wir die grosse Energie, mit welcher der Schwefel gebunden erschien, den chinolinähnlichen Geruch und den brennenden Geschmack in Betracht, so schwand uns alsbald jeder Zweifel an der Identität unserer Base mit A. W. Hofmann's Methenylamido-phenylmercaptan.

Mit diesem theilt sie denn auch das charakteristische Verhalten gegenüber schmelzendem Kali, durch welches das Methenylamido-phenylmercaptan bekanntlich in Ameisensäure und Amidophenylmercaptan zersetzt wird; letzteres aber oxydirt sich sehr leicht zu der entsprechenden Disulfidverbindung. Der Identitätsnachweis wurde uns wesentlich durch die grosse Liebenswürdigkeit des Hrn. A. W. Hofmann erleichtert, welcher die Güte hatte, dem Einen von uns auf seine Bitte ein Präparat dieses Disulfids aus seiner Sammlung zu übersenden.

Hinsichtlich der Ausbeute an Methenylbase sei bemerkt, dass aus 500 g Dimethylanilin 50 g oder 10 pCt. erhalten wurden, ein Resultat,



welches in Berücksichtigung einer eigenthümlichen weiter unten beschriebenen Zersetzung der bei der Reaction nebenbei entstehenden krystallisirten Verbindung noch verbessert werden kann.

Es dürfte zu erwägen sein, ob sich diese Darstellungsmethode der Methenylbase aus dem jetzt so leicht zugänglichen Dimethylanilin nicht zu einer solchen des Amidophenylmercaptans erweitern liesse.

Nachdem somit das Oel als ein Gemisch von Methenylamidophenylmercaptan, Anilin, Monomethyl- und Dimethylanilin erkannt worden war, wandten wir uns der

#### Untersuchung der Krystalle

zu. Die durch Salzsäure aus dem Rohöl abgeschiedenen und unter den oben angegebenen Bedingungen in einer Menge von 40 g erhaltene krystallinische Verbindung war durch eine unangenehm riechende, anhaftende Verunreinigung gelblich gefärbt. Nach dem Auswaschen mit Salzsäure und Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig wurden farblose, Stickstoff und Schwefel enthaltende Prismen gewonnen, die, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse der Formel



entsprechende Werthe ergaben.

	Berechnet		Gefunden			
C	96	53.04	53.21	53.43	—	— pCt.
H	7	3.87	4.39	4.36	—	— >
N	14	7.73	—	—	8.01	— >
S	64	35.36	—	—	—	35.49 >
	181	100.00				

Die Substanz besitzt weder basische noch saure Eigenschaften. Sie ist in Wasser unlöslich, jedoch mit Wasserdämpfen flüchtig; in Chloroform und Benzol löst sie sich leicht, in Alkohol und Eisessig in der Kälte schwer, in der Wärme jedoch ebenfalls leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff ist sie ziemlich schwer löslich und wird aus letzterem Mittel in glänzenden, scheinbar monoklinen, feldspathähnlichen Krystallen erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 88—89°, der Siedepunkt oberhalb der Thermometergrenze, indessen niedrig genug, die Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf zu ermöglichen.

Dieselbe ergab nach dem Luftverdrängungsverfahren entsprechend obiger Formel

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	6.27	6.59

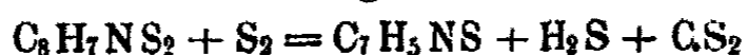
Hiernach unterscheidet sich diese Verbindung von dem Methenylamidophenylmercaptan,  $C_7 H_5 N S$ , durch ein Plus von  $CH_2 S$ . Sie

würde in letzteres übergeführt werden können, wenn sich dieses Plus eliminiren liesse. Dies ist nun in der That durch die Einwirkung des Schwefels möglich.

Als 2 Gewichtstheile der Verbindung mit 1 Gewichtstheil Schwefel einige Zeit zum gelinden Sieden erhitzt wurden, entwickelte sich Schwefelwasserstoff und es destillirte Schwefelkohlenstoff, welcher sowohl durch seine physikalischen Eigenschaften, als auch durch die Umwandlung in Kupferxanthogenat und in Rhodanammonium als solcher erkannt wurde. Der Rückstand lieferte bei der Destillation ein gelbes Oel, aus welchem sich durch Salzsäure etwas unveränderte Substanz abschied, während das gebildete Methenylamidophenylmercaptan gelöst blieb und nach der Isolirung durch den Siedepunkt  $230^{\circ}$  und durch eine Platinbestimmung in dem Platindoppelsalz identificirt wurde.

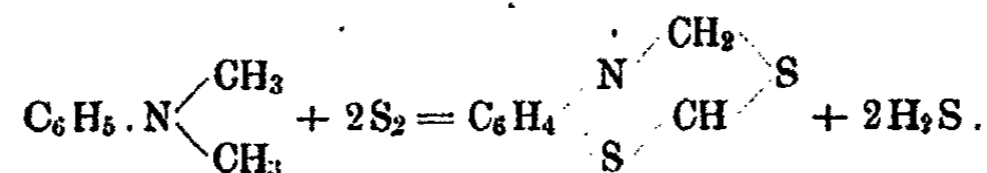
Berechnet für $(C_7H_7NS \cdot HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 28.60	28.70 pCt.

Somit macht sich der Einfluss des Schwefels auf den Körper  $C_7H_7NS_2$  im Sinne der Gleichung:

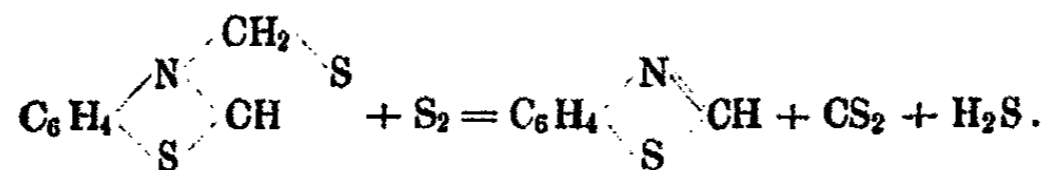


geltend.

Nicht unerwähnt möge bleiben, dass sich in dem als Vorlage für die bei der Wechselwirkung zwischen Schwefel und Dimethylanilin entweichenden Gase dienenden Alkohol eine erhebliche Menge Schwefelkohlenstoff gelöst vorfand, dessen Entstehung jedenfalls auf dieselbe Reaction zurückzuführen ist. Erscheint dieser Auffassung gemäss der Körper  $C_7H_7NS_2$  demnach als das primäre, das Methenylamidophenylmercaptan als das secundäre Reactionsproduct, so wird auch der Schluss berechtigt sein, dass die für letzteres charakteristische Atomgruppierung in ersterem schon vorhanden ist, und die erste Phase der Einwirkung des Schwefels auf das Dimethylanilin verläuft alsdann nach der Gleichung:



Der so constituirten Verbindung wird in zweiter Phase Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel unter Bildung von Methenylamidophenylmercaptan, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff entzogen.



Mit dieser Constitutionsformel des Körpers  $C_8H_7NS_2$  erscheint durchaus im Einklang stehend die Widerstandsfähigkeit derselben gegenüber nascirendem Wasserstoff, wie auch gegen rauchende Salzsäure und Jodwasserstoffsäure bei  $200^\circ$ .

Die Stabilität der Verbindung wird jedoch hinfällig, sobald letztere mit Salpetersäure zusammengebracht wird, welche sie lebhaft angreift. Der sich dabei abspielende Process nahm den glattesten Verlauf, als 5 g der pulverisirten Krystalle allmählich in ein Gemisch von 15 g Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.4 und 10 g Wasser eingetragen und dafür gesorgt wurde, dass die Temperatur  $30^\circ$  nicht überstieg. Unter heftiger Entwicklung von Stickstoffdioxyd lösten sich dieselben vollständig auf. Die klare Lösung ergab beim Abdampfen auf dem Wasserbade farblose Nadeln eines Nitrates; daneben fand sich freie Schwefelsäure gebildet vor. Wir haben die Menge derselben in einem besonderen Versuch bestimmt und gefunden, dass sie annähernd einem Atom Schwefel entspricht, welches dem Körper  $C_8H_7NS_2$  entzogen worden ist.

	Berechnet	Gefunden
S	17.68	16.63 pCt.

War dieser Austritt des Schwefelatoms nach der Gleichung  $C_8H_7NS_2 + 7HNO_3 = C_8H_7NS.HNO_3 + H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$  erfolgt, so lag dem Nitrat eine Base von der Zusammensetzung



zu Grunde. Wir haben diese Vermuthung durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt gefunden, welches aus der heissen salzsauren Lösung in wohlausgebildeten tafelförmigen Krystallen krystallisirte.

Der Formel  $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$  entsprechen die Werthe

	Berechnet		Gefunden	
C	192	27.15	27.33	— pCt.
H	16	2.26	2.51	— »
N	28	3.96	—	— »
S	64	9.05	—	— »
Cl	213	30.11	—	— »
Pt	194.3	27.47	—	27.47 »
	707.3	100.00		

Auch ein Quecksilberchloriddoppelsalz konnte aus heisser wässriger Lösung in Nadeln krystallisirend erhalten werden.

Die Zusammensetzung  $C_8H_7NS$  besitzt das nächst höhere Homologe der Methenylbase, das Aethenylamidophenylmercaptan; wir waren einen Augenblick geneigt, die beiden Verbindungen für identisch zu

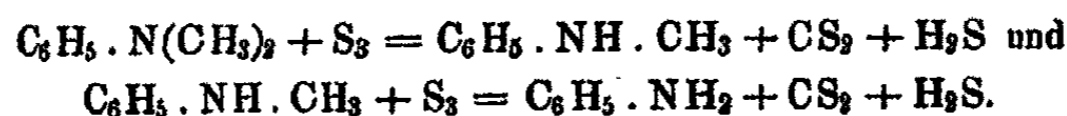
halten. Aber schon das Misslingen des Versuches, diese so wohl charakterisirte und beständige Base aus einem der Salze abzuscheiden, belehrte uns, dass wir ein Isomeres dieses Körpers vor uns hatten. Wie hätte auch aus einer Verbindung von der muthmaasslichen Consti-

tution  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ CH \end{array} S$  durch einfache Elimination von Schwefel

ohne Annahme einer höchst unwahrscheinlichen Atomverschiebung Aethenylamidophenylmercaptan entstehen können? Viel näher liegt die Vermuthung, dass der Austritt des Schwefels die gegenseitige Absättigung der beiden freien Kohlenstoffvalenzen zur Folge hat, und

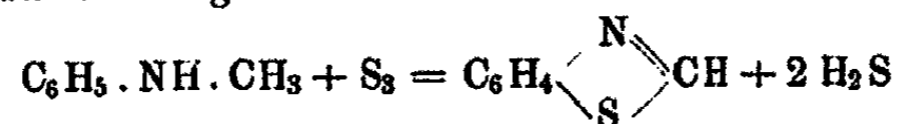
unsere Base demnach die Constitution  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH \end{array}$  besitzt. Wir sind noch mit Versuchen beschäftigt, die diese Hypothese unterstützen sollen.

Noch bleibt das Auftreten von Monomethylanilin und Anilin zu erklären übrig. Dasselbe ist offenbar auf eine Zersetzung und successive Abspaltung der Methylgruppen des Diaethylanilins zurückzuführen, welche entweder in Form eines Mercaptans, (daher der mercaptanartige Geruch), oder als Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff entweichen.



Thioanilin wird der hohen Reactionstemperatur wegen nicht entstehen können.

Erschien somit der Reactionsmechanismus zur Genüge beleuchtet, so harpte doch eine Frage noch der Beantwortung, nämlich die, ob nicht das Methenylamidophenylmercaptan seine Entstehung zum Theil der Einwirkung des Schwefels auf das gebildete Monomethylanilin gemäss der Gleichung



verdanke.

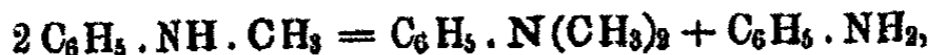
Aus diesem Grunde untersuchten wir die

## II. Einwirkung des Schwefels auf das Monomethylanilin.

Entsprechend dieser Gleichung wurden 100 g Monomethylanilin und 100 g Schwefel, wie im vorigen Abschnitt näher beschrieben, während 10 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Das Bild des Reactionsverlaufes war ganz dasselbe. Es wurden 60 g Rohöl, und aus

diesem 10 g der krystallinischen Verbindung  $C_8H_7NS_2$  neben Methenylamidophenylmercaptan, Anilin und unverändertem Monomethylanilin gewonnen.

Obwohl dieses Ergebniss obige Fragestellung nicht entschieden widerlegt, so ist es der in ihr enthaltenen Annahme doch auch nicht günstig, denn die Bildung des Körpers  $C_8H_7NS_2$  ist nur bei Anwesenheit von Dimethylanilin möglich. Dieses aber kann man sich aus zwei Molekülen Monomethylanilin neben Anilin gebildet denken.



und der übrige Process verläuft alsdann in vorstehend erörtertem Sinne.

Schliesslich sei erwähnt, dass Diäthylanilin von Schwefel zwar unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Aethylmercaptan angegriffen wird, dass aber das vermuthete Auftreten von Aethenylamidophenylmercaptan nicht beobachtet werden konnte.

Von theoretischem Interesse ist der von uns erbrachte Nachweis, dass, wenn im Anilinmolekül das eine oder beide Amidwasserstoffe durch Methyl ersetzt sind, der Schwefel auf dasselbe unter Bildung thiazolartiger Verbindungen einwirkt, und dass derselbe A. W. Hofmann's Untersuchungen gemäss zum Stickstoff in die Orthostellung tritt.

Dresden, den 7. Januar 1888.

Organisches Laboratorium des Polytechnicums.

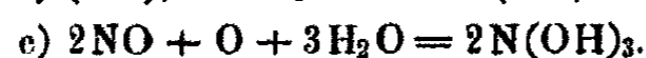
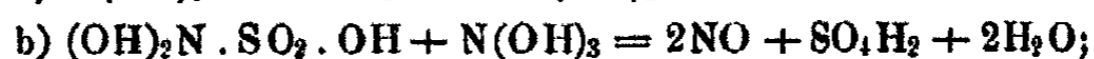
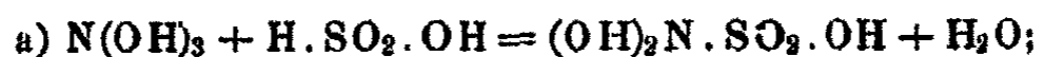
#### 15. G. Lunge: Zur Theorie des Bleikammerprocesses.

(Eingegangen am 27. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl auf den ersten Blick wenige chemische Prozesse so einfach scheinen, wie derjenige der Bildung von Schwefelsäure in dem Bleikammersystem, so beweist doch schon die weitschichtige Literatur dieses Gegenstandes, dass man darüber verschiedener Ansicht sein kann. Immerhin hatten bis auf die neueste Zeit alle Forscher, welche über die Theorie des Bleikammerprocesses arbeiteten, stets angenommen, dass hierbei nur diejenigen Körper in Betracht zu ziehen seien, welche in der Bleikammer wirklich gefunden werden, also die Oxyde des Stickstoffs und die Nitrosylschwefelsäure, die »Bleikammerkrystalle«.

In neuester Zeit ist nun aber von Raschig (Ann. Chem. Pharm. 241, S. 242) eine ganz eigenartige Theorie aufgestellt worden,

wobei die Vermittelung eines Körpers, der Dihydroxylaminsulfonsäure, in Auspruch genommen wird, »von dessen Existenz man bisher nichts wusste, und der sich im freien Zustande auch kaum wird fassen lassen« (a. a. O. S. 250). Dieser Körper soll entstehen, indem salpetrige und schweflige Säure zusammentreten, soll sich aber im Augenblicke des Entstehens in Berührung mit mehr salpetriger Säure in Stickoxyd, Schwefelsäure oder Wasser spalten; das Stickoxyd soll dann mit Sauerstoff und Wasser wieder salpetrige Säure geben:



So verdienstvoll auch Raschig's Arbeit in ihrem experimentellen Theile ist, so scheint es mir doch ganz unmöglich, seine theoretischen Betrachtungen über den Bleikammerprocess zu billigen. Die Untersuchungen, welche ihn auf die Annahme einer (von ihm nur als basisches Salz erhaltenen) Dihydroxylaminsulfonsäure führen, sind ausschliesslich mit Lösungen von Salzen der salpetrigen und schwefligen Säure angestellt, und sollen hier nicht bestritten werden, thun aber auch nichts zur Sache. Sehr indirect glaubt dann Raschig die vorübergehende Bildung von Dihydroxylaminsulfonsäure auch bei der Einwirkung von wässrigen Lösungen von salpetriger und schwefliger Säure auf einander annehmen zu dürfen; er bekommt jedoch nur Amidosulfonsäure, und zwar nur beim strengen Einhalten gewisser Bedingungen, nämlich wenn man eine mit Eis gekühlte, 4procentige Lösung von Kaliumnitrit in eine 5procentige wässrige Lösung von schwefliger Säure, welche durch Eisstücke beständig gekühlt wird, einfließen lässt. Wenn man mit concentrirteren Lösungen arbeitet, oder die Eiskühlung fortlässt, entsteht sofort eine kräftige Entwicklung von Stickoxydul. Das ist sehr interessant, aber nicht für den Bleikammerprocess, bei dem wahrlich ganz andere Bedingungen vorhanden sind; vor allem die, dass alle auf einander wirkenden Körper sich im Gas- oder Dampfzustand oder theilweise in dem des feinsten Nebels befinden. Raschig macht es (S. 236) den Forschern, welche über den letzteren Process gearbeitet haben, beinahe zum Vorwurf, dass sie die Reagentien im gasförmigen Zustande auf einander hätten einwirken lassen, mit der mir völlig unverständlichen und auch ohne Motivirung gelassenen Bemerkung: »ohne dass jedoch die Resultate solcher Versuche den Erwartungen gerade entsprochen hätten.«

Unvermittelt und unmotivirt überträgt nun Raschig seine unter völlig abweichenden Versuchsbedingungen gewonnenen Anschauungen auf den Bleikammerprocess. Sehr bezeichnend ist es da nun, dass er, welcher sonst überall mit sehr anerkennenswerthem Scharfsinn jede mögliche Reaction zwischen den in Frage kommenden Körpern be-

spricht, über jene Reaction, welche die Lehrer der Chemie ihren Schülern viel tausendmal vordemonstrirt haben, und welche sich in den Bleikammern im colossalsten Maassstabe vollzieht, mit fast absolutem Stillschweigen hinweggeht, nämlich die Bildung der Nitrosylschwefelsäure,  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ONO} \end{smallmatrix}$ . In seiner Abhandlung von 94 Seiten findet sich weder dieses Wort noch diese Formel; nur einmal heisst es (S. 244): »Sobald wesentlich weniger Dampf eingeleitet wird, als diesem Verdünnungsgrade [64 pCt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] entspricht, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle, deren Auftreten immer eine Störung des Processes bedeutet«. Letzteres gilt nur dann, wenn grössere Ansammlungen von festen Bleikammerkrystallen vorkommen; aber die von Raschig sonst völlig ignorirte Bildung der Nitrosylschwefelsäure an sich (warum vermeidet Raschig in diesem einzigen Falle die Anwendung eines wissenschaftlichen Namens?) tritt uns, wie wir sehen werden, immer und immer wieder als normale Reaction und als unbedingt immer zu beobachtende Thatsache entgegen, wenn wir die Bedingungen einhalten, wie sie zwar nicht bei Raschig's Versuchen, aber in jeder Schwefelsäurekammer existiren, vor allem auch einen Ueberschuss an Sauerstoff.

Schon die erste der von Raschig aufgestellten Gleichungen, a), ist also unrichtig, da der Beweis aussteht, dass unter den Bedingungen, wie sie in der Bleikammer existiren, d. h. bei der dort herrschenden Temperatur; der dortigen Zusammensetzung der Gase u. s. w. auch nur eine Spur Dihydroxylaminsulfonsäure entstehen kann, während kein Wort einer Erwähnung oder erst gar einer Erklärung darüber gefunden wird, warum sich nicht, da stets grosser Sauerstoffüberschuss vorhanden ist, Nitrosylschwefelsäure bildet, oder was aus ihr wird. Aber auch die zweite Gleichung, b), ist nach Raschig's eigenen Untersuchungen in der Bleikammer fast vollständig ausgeschlossen. Die Dihydroxylaminsulfonsäure wird nämlich nach ihm im Augenblicke ihres Entstehens jedenfalls wieder gespalten, aber nur dann in der Art, dass Stickoxyd auftritt, wenn sie sofort mit einem Ueberschusse von salpetriger Säure zusammenkommt, während sie sonst in Schwefelsäure, Wasser und Stickoxydul zerfällt. Da nun unbedingt die salpetrige Säure nicht überall und in jedem Zeitmoment in genügender Menge gegenwärtig ist, das  $\text{N}_2\text{O}$  aber, einmal gebildet, durchaus beständig ist, so müsste letzteres in den Bleikammern sicherlich in ganz erheblichen Mengen vorkommen. Das ist aber glücklicherweise für die Schwefelsäurefabrikation durchaus nicht der Fall. Ein positiver Nachweis von Stickoxydul in einer Bleikammer ist meines Wissens bisher überhaupt nicht gelungen, und die Menge desselben, die möglicherweise vorhanden sein könnte, ist, wie wir noch sehen werden, äusserst gering.

Auch die dritte Gleichung Raschig's, c), trifft nicht zu. Wie ich in Uebereinstimmung mit allen früheren Forschern nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, entsteht aus Stickoxyd, überschüssigem Sauerstoff und Wasser nur Salpetersäure, bei Abwesenheit von Wasser aber Untersalpetersäure. Den Fall, das Stickoxyd mit weniger Sauerstoff als im Verhältniss  $\text{NO}:\text{O}$  zusammenkomme, brauchen wir hier nicht in Betracht zu ziehen. Nur wenn Stickoxyd und Sauerstoff in unmittelbarer Berührung mit Schwefelsäure zusammentreten, vereinigen sie sich im Verhältnisse  $\text{N}_2$  zu  $\text{O}_3$ , geben aber im selben Augenblicke Nitrosylschwefelsäure.

Wir haben hiermit gesehen, dass die Theorie von Raschig auf unhaltbaren Voraussetzungen beruht. Er glaubt dieselbe allerdings auch noch auf einen indirecten, »ziemlich handgreiflichen«, Beweis stützen zu können; aber auch dieser steht auf sehr schwachen Füßen. Raschig konnte nämlich, während alle gewöhnlichen Kammerensäuren sich völlig ammoniakfrei zeigten, ausnahmsweise in einer zufällig einen Ueberschuss von Schwefligsäure enthaltenden Kammerensäure sehr kleine Mengen von Ammoniak nachweisen, welches letztere das Endproduct der von ihm angenommenen Stufenleiter von Reactionen sein soll. Dabei ist es nicht einmal ganz sicher, ob die von ihm aufgefundenen Spuren von Ammoniak (0.0028—0.0138 pCt.) nicht ganz oder doch theilweise aus der grossen Menge der verwendeten Natronlauge stammten, welche bekanntlich häufig ein wenig Ammoniak beim Kochen abgibt; jedenfalls hätte dieser Einwand durch einen Controlversuch mit der Natronlauge für sich abgeschnitten werden sollen. Noch weniger ist erwiesen, dass das Ammoniak gerade nach dem von Raschig aufgestellten complicirten Reactionsschema, unter Mitwirkung von fast ausschliesslich von ihm zuerst aufgefundenen oder auch nur vermutheten Verbindungen, entstanden war, während man sich doch seine (längst bekannte und analytisch allgemein verwendete) Entstehung bei der Reduction von Stickstoffoxyden weit einfacher vorstellen kann, und früher immer vorgestellt hat. Wenn man aber auch alle anderen schweren Bedenken gegen Raschig's Annahmen beiseite setzen wollte, so könnte doch die ausnahmsweise, oder eventuell selbst die häufigere Auffindung einer so winzigen Menge von Ammoniak höchstens dafür sprechen, dass in der Bleikammer Nebenreactionen in ganz geringem Betrage stattfinden, durch die das Ammoniak entsteht, möglicherweise nach dem Raschig'schen Reactionsschema. Ja er selbst giebt dies unmittelbar vorher (S. 247) zu, indem er sagt, es »könne vorkommen«, dass dieser Reactionsverlauf in der Bleikammer, »wenn auch nur von einem sehr kleinen Theil der Moleküle«, durchgemacht werde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1387.



Durchaus unbegründet sind die Ausstellungen, welche Raschig den bisherigen Anschauungen macht. Diese sollen nicht erklären können (S. 245), weshalb die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Schwefeldioxyd nur bei Gegenwart von Wasser, und zwar von relativ viel Wasser stattfindet. Es ist unbegreiflich, wie Raschig übersehen konnte, dass auch nach den »bisherigen Anschauungen« in der Bleikammer nicht Schwefelsäureanhydrid, sondern Schwefelsäure entsteht, und dass auch nach diesen Anschauungen relativ viel Wasser vorhanden sein muss, um zu verhüten, dass nicht die salpetrige Säure von der sonst entstehenden concentrirten Schwefelsäure aufgelöst und weggeführt wird — sicherlich eine der bekanntesten Thatsachen auf diesem Gebiete. Ebenso ist seine äusserst künstliche Erklärung des Verlustes an Stickstoffverbindungen durch Zersetzung rein hypothetischer Körper wahrlich nicht »mindestens ebensogut, zum Theil sogar noch besser«, als die bekannte, einfache, auf positive Versuche gestützte der Reduction von  $\text{NO}$  zu  $\text{N}_2\text{O}$  durch  $\text{SO}_2$  bei Gegenwart von viel Wasser.

Alles in allem kommt es mir widersinnig vor, dass man die Entstehung des Schwefelsäure in der Bleikammer nicht mit Hülfe der wirklich in dieser massenhaft vorhandenen Körper, sondern mit Hineinziehung solcher Verbindungen erklären soll, welche noch Niemand geschaut oder früher auch nur vermuthet hat, und denen ihr eigener Autor die Existenzfähigkeit im freien Zustande abspricht, auf Grund von Reactionen, die zum Theil gar nicht existiren, zum Theil nur unter Umständen eintreten, die von denen der Bleikammer enorm verschieden sind, und die nach Raschig's eigenem Zugeständniss nur als minimale Nebenreactionen gelten können, aber auch auf anderem einfacherem Wege erklärt werden können.

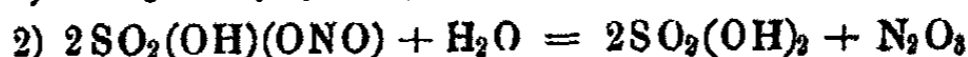
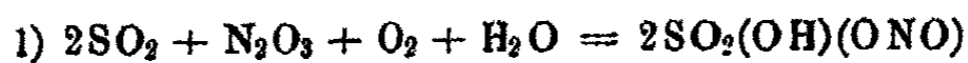
Ich glaube mithin, dass man seiner überaus künstlichen neuen Theorie des Bleikammerprocesses durchaus die Berechtigung absprechen muss. Nach meiner Ansicht ist es nicht nöthig, unsere bisherigen Anschauungen vollständig zu revolutioniren; aber ich glaube allerdings, dass dieselben einigermaassen modificirt werden sollten. Hierbei stütze ich mich auf lauter Beobachtungen, theils am Betriebsapparate selbst, theils im Laboratorium, ohne Annahme eines einzigen nicht massenhaft in der Kammer nachgewiesenen Körpers, oder einer einzigen nicht für diese Verhältnisse völlig sicher gestellten Reaction.

Zur Entwicklung meiner Anschauungen, wie sie sich allmählich aus dem Beobachtungsmateriale herausgebildet haben, möge es mir gestattet sein, an eine frühere kurze Aeusserung von mir (Diese Berichte XVIII, S. 1391) anzuknüpfen, welche im wesentlichen noch heut meine Ansicht über den Schwefelsäure-Bildungsprocess ist, aber nicht nur der damals schon angedeuteten Erweiterungen bedarf,

sondern auch einer Modification fähig ist, welche sie aus dem Bereich der Controverse über die Existenzfähigkeit des Stickstofftrioxyds im Gaszustande heraushebt. Ich hatte damals wörtlich gesagt:

»Das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer vertheilt ist, zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern vielmehr das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoffüberträger in der Bleikammer fungirt.«

Ich hatte darauf hingewiesen, dass der von mir angenommene Vorgang, welchen ich durch die Gleichungen:



versinnlichte, durch locale Umstände in der Bleikammer zum Theil modificirt wird, und hatte bemerkt, dass ich auf diese Punkte später in einer speciellen Arbeit eingehen würde. Ich wünschte für diese die Resultate von neuen Versuchen an einem wirklichen Kammer-systeme abzuwarten, ähnlich den von Naef und mir zu Uetikon und einigen später von Naef allein in Widnes angestellten<sup>1)</sup>. Es war mir nämlich in Aussicht gestellt worden, dass anderwärts solche Versuche in steter Föhlung mit mir durchgeführt werden würden. Dies scheint aber nicht möglich gewesen zu sein; die dazu nöthige Aufopferung von Seiten einer Fabriksleitung, nämlich mehrmonatliche Ueberlassung der Führung eines ganzen Kammer-systemes und der Zeit eines tüchtigen Chemikers, wie sie damals von der Firma Gebrüder Schnorf zu Uetikon bei Zürich geboten wurde, wird sich nicht so leicht wiederholen lassen. Bis jetzt bleiben also die Untersuchungen von Naef und mir die einzigen praktisch grundlegenden, mit einem wirklichen Betriebsapparat angestellten und in allen Einzelheiten durchgeführten, und müssen die folgenden Betrachtungen wieder von ihnen ausgehen. Ergänzt werden dieselben durch meine sehr zahlreichen früheren und späteren Laboratoriumsuntersuchungen auf diesem Gebiete, auf welche im Folgenden zum Theil verwiesen werden wird.

Es war bekanntlich von Naef und mir erwiesen worden, dass in keinem Theile eines normal arbeitenden Bleikammer-systemes die

<sup>1)</sup> Chemische Industrie 1884, 5.

Zusammensetzung der Stickstoffoxyde zu der Annahme des Vorhandenseins von Untersalpetersäure passt; vielmehr kann in der ersten Kammer Stickoxyd neben Stickstofftrioxyd, späterhin nur das letztere nachgewiesen werden. Untersalpetersäure tritt nur dann auf, wenn der Kammergang abnorm ist, nämlich bei unnötigem Ueberschuss von Salpetergasen im letzten Theile des Systems, wo die Schwefelsäurebildung so gut wie ganz aufgehört hat. Ein Mehr oder Weniger von Sauerstoff ist ganz ohne Einfluss auf die Frage, ob sich  $N_2O_3$  oder  $NO_2$ <sup>1)</sup> bildet. Indem wir nun festhalten, dass bei normalem Gange die empirische Zusammensetzung der Stickstoffoxyde in dem grösseren Theile des Kammerystems, gerade auch hinten, wo wenig Schwefligsäure mehr vorhanden ist, der Analyse nach  $= N_2O_3$  ist, werden wir auch die dabei noch immer denkbare Annahme abweisen müssen, dass diese Stickstoffoxyde doch nur ein Gemenge von  $NO$  und  $NO_2$  seien. Dies würde nämlich nur unter zwei so gut wie unmöglichen Bedingungen denkbar sein, erstens, dass das Stickoxyd sich trotz des langen Weges durch die Kammern und des enormen Sauerstoffüberschusses sich nicht höher oxydire, zweitens, dass bei unseren zahlreichen Analysen von normalen Kammergasen der hinteren Bleikammern ganz zufällig immer genau 1 Molekül Stickoxyd auf 1 Molekül  $NO_2$  nie mehr von letzterem vorhanden gewesen sei.

Unsere Versuche sind nie widerlegt oder öffentlich bestritten worden. Von privater Seite hat man eingewendet, es könne doch  $NO_2$  vorhanden gewesen sein, welche bei der Absorption in unserem analytischen Apparate durch die gleichzeitig vorhandene Schwefligsäure zu  $N_2O_3$  reducirt worden sei. Aber ein Blick auf unsere Analysen (u. a. O. S. 8, 10, 12) zeigt, dass in den hinteren Kammern eine sehr kleine Menge von Schwefligsäure im Verhältniss zu der anwesenden Menge der Salpetergase vorhanden war, welche nur sehr wenig  $NO_2$  hätte reduciren können; aber da ausserdem diese Schwefligsäure mit einer enormen Menge von Sauerstoff und Stickstoff verdünnt war, so konnte ihre Reducionswirkung während des augenblicklichen Durchstreichens durch unsere Absorptionsröhren nur so unbedeutend sein, dass kein merklicher Analysenfehler daraus entstehen konnte.

Eher möchte dies für die Analysen der Gase im vorderen Theile der Kammer gelten, wo noch sehr viel Schwefligsäure vorhanden ist, und wodurch die Bestimmung des dort gefundenen Stickoxyds zu hoch ausgefallen wäre, was um so besser zu meiner Theorie passt.

Obige Erwägungen führten uns zu der Folgerung, dass in einer normal arbeitenden Kammer wesentlich Stickstofftrioxyd vorkomme,

<sup>1)</sup> Der Einfachheit wegen behalte ich den Ausdruck Untersalpetersäure bei, und schreibe deren Formel immer  $= NO_2$ , obwohl natürlich je nach der Temperatur mehr oder weniger  $N_2O_4$ -Moleküle daneben vorhanden sind

und dass daneben Untersalpetersäure sicher nur in ganz kleinen, nur bei abnormem Gange in grösseren Mengen, und zwar auch dann stets nur am Ende des Systems auftrete, während umgekehrt im Anfang des Systems neben  $N_2O_3$  auch Stickoxyd gefunden wurde.

Gegen diesen Schluss könnte man einwenden, dass die Existenz des Stickstofftrioxyds oder Salpetrigsäureanhydrids im gasförmigen Zustande nicht feststehe. Ich habe zwar früher<sup>1)</sup> Beweise dafür gegeben, dass  $N_2O_3$  auch als Dampf existenzfähig ist, und habe die hiergegen von Ramsay und Cundall erhobenen Einwendungen<sup>2)</sup> als nicht zutreffend nachgewiesen<sup>3)</sup>. Diese Forscher haben jedoch in einer weiteren Arbeit<sup>4)</sup>, welche übrigens meine Argumente gegen die Giltigkeit ihrer früheren Versuche nicht ernstlich zu widerlegen unternimmt, neue, wesentlich auf Bestimmung von Dampfdichten gegründete Versuche und weitere Gründe gegeben, welche die Existenz von  $N_2O_3$  als Dampf widerlegen sollen. Wenn ich auch zugebe, dass diese neuen Gründe mehr Gewicht als die früheren besitzen, so sind auch ihre letzten Versuche keineswegs einwurfsfrei, und da sie es nicht einmal unternehmen, meinen früheren experimentellen Beweisen für die Existenz von  $N_2O_3$  im Dampfzustande, zu denen ich damals<sup>5)</sup> noch neue hinzugefügt hatte, ihrerseits Versuche entgegenzustellen, welche die Unrichtigkeit der meinigen direct erweisen, so müssen meine Resultate noch immer als thatsächlich unangefochten gelten.

Die leichte Dissociation des  $N_2O_3$ , auf die ich ja bei meinen früheren Arbeiten selbst hingewiesen habe, ist selbstredend auch bei den Versuchen von Ramsay und Cundall im Spiele gewesen; aber für diese Dissociation ist auch die Function der Zeit nicht ausser Acht zu lassen. Wenn das  $N_2O_3$  nach seiner Ausscheidung auch nur eine kurze Zeit als solches besteht, so ist dies für alle meine Beweisführungen ausreichend, und ein kurzes Bestehen dieser Art ist auch mit den Versuchen von Ramsay und Cundall ganz vereinbar.

Indem ich also auch noch jetzt, im weiteren gerade auch gestützt auf die Analysen der Bleikammerngase, an der Annahme der Existenzfähigkeit von Stickstofftrioxyd im Gaszustande und dessen wirklichen Vorhandenseins in der Bleikammer festhalten zu müssen glaube, möchte ich doch eine frühere Aeusserung<sup>6)</sup> zurückziehen, wonach die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1232; XII, 357; XV, 495.

<sup>2)</sup> Journal of the Chemical Society, vol. 47 p. 187.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1376.

<sup>4)</sup> Journal of the Chemical Society vol. 47 p. 672.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVIII, 1386.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XVIII, 1376.

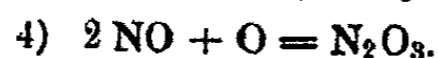
von mir entwickelten Ansichten über den Bleikammerprocess nicht haltbar seien, wenn salpetrige Säure oder deren Anhydrid als nicht existenzfähig im Dampfzustand betrachtet werden müssten. Man könnte selbst dann noch annehmen, dass in der Bleikammer die salpetrige Säure,  $\text{HNO}_2$ , aufgenommen von den als Nebel vorhandenen Wassertröpfchen, zur Wirkung käme. Auch Raschig, der die Existenz von  $\text{N}_2\text{O}_3$  als Dampf für eine offene Frage hält, operirt fortwährend mit salpetriger Säure als Hydrat, als einem unentbehrlichen Gliede in der Kette seiner Reactionen. Will man dies thun, so setzt man in obiger Gleichung 1 für  $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  einfach  $2\text{NOOH}$ . Dagegen würde ich nicht, wie das nahe liegt, auch die Gleichung 2 durch Einführung eines weiteren Moleküls Wasser auf  $2\text{NOOH}$  bringen. Denn da notorisch die Kammer mit gelbrothen Dämpfen erfüllt ist, so muss man entweder, wie ich dies noch immer thue, annehmen, dass diese Dämpfe aus  $\text{N}_2\text{O}_3$  bestehen, oder andernfalls, dass zwar das  $\text{N}_2\text{O}_3$  sofort in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt, dass aber diese beiden Körper stets wieder im Augenblicke mit Wasser und Schwefelsäure in Reaction treten, und zwar so schnell, dass die Oxydation des Stickoxyds vollkommen verhütet wird. Ich muss gestehen, dass mir letzteres sehr unwahrscheinlich vorkommt. Wenn die gelbrothen Dämpfe eine Mischung von Stickoxyd und Untersalpetersäure enthielten und ihre Farbe nur der Untersalpetersäure verdankten, so würde diese Mischung nur einen Zeitmoment unverändert bestehen, der lang genug wäre, um die Farbe der Untersalpetersäure hervortreten zu lassen, aber zu kurz, um auch nur eine theilweise Oxydation Stickoxyds durch den allgegenwärtigen Sauerstoff zu ermöglichen. Viel ungezwungener als etwas der Art scheint es mir anzunehmen, dass die gelbrothen Dämpfe wirklich aus Molekülen von Stickstofftrioxyd bestehen, welche sich zwar nach einiger Zeit in Stickoxyd und Untersalpetersäure dissociiren würden, welche aber schon vorher wieder nach Gleichung 1 mit Sauerstoff und Schwefligsäure in Reaction treten, um gleich darauf nach Gleichung 2 durch frisch ausgeschiedene Moleküle von  $\text{N}_2\text{O}_3$  ersetzt zu werden.

Ich glaube sogar, noch ein weiteres Argument dafür beibringen zu können, dass die, empirisch sicher die Zusammensetzung  $\text{N}_2\text{O}_3$  besitzenden, Kammergase nicht aus einem Gemisch von gleichviel Molekülen Stickoxyd und Untersalpetersäure bestehen. In der Kammeratmosphäre schweben eine Menge Theilchen von Schwefelsäure und von Wasser, beide im flüssigen Zustande (als Nebel) das Wasser auch als Dampf. Die Schwefelsäure giebt mit Untersalpetersäure ein Gemisch von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure, wie ich in vielen früheren Arbeiten nachgewiesen habe, und wie es niemals bestritten worden ist. Aber noch weit mehr Salpetersäure müsste in Folge der Gegenwart des Wassers aus dem

Stickoxyd und dem gleichzeitig vorhandenen Sauerstoff entstehen; denn, wie längst bekannt und von mir neuerdings bestätigt<sup>1)</sup>, diese Körper reagiren schnell und vollständig in der Weise aufeinander, dass alles Stickoxyd in Salpetersäure übergeht. Wo bleibt nun alle diese Salpetersäure, die massenhaft in der Bleikammer auftreten müsste, aber notorisch nur bei ganz schlechtem Betriebe vorkommt? An eine einigermaassen vollständige Reduction desselben durch weiteres Stickoxyd ist nicht zu denken, denn dies geht langsam und unvollständig vor sich<sup>2)</sup>.

Ebensowenig kann man hierbei an eine vollständige Reduction durch Schwefligsäure lenken, denn diese wirkt bei der Temperatur der hinteren Kammer und nur langsam und unvollkommen auf die in der Schwefelsäure gelöste Salpetersäure ein. Wäre es anders, so müsste bei schlechtem Kammergehänge, wo hinten noch viel Schwefligsäure übrig bleibt, dort keine Salpetersäure vorzufinden sein, während sie doch im Gegentheil gerade dann in der Kammer Säure auftritt, im Gegensatz zu der gleichzeitig zurücktretenden Nitrosylschwefelsäure. Hier wie späterhin müssen wir festhalten, dass die Reactionen in verschiedenen Theilen des Kammer systems sehr verschieden, und sogar geradezu umgekehrte sein können, entsprechend den Verschiebungen in der Temperatur und in dem Vorwalten oder Zurücktreten der einzelnen Agentien.

Obiges sind meine Gründe für die Annahme, dass die rothgelben Dämpfe in einer normal arbeitenden Kammer wenigstens im wesentlichen aus Stickstofftrioxyd bestehen. Dies würde zu der von Berzelius schon aufgestellten, in der bekannten ausgezeichneten Arbeit von R. Weber aufgenommenen, und auch von mir früher acceptirten Theorie passen, wonach die Reactionen des Bleikammerprocesses durch folgende Gleichungen dargestellt werden:



Diese Anschauung vermag ich aber jetzt nicht mehr zu theilen, und zwar aus folgenden Gründen. Erstens sollten dann überall, wo Schwefelsäure gebildet wird, also auch im hinteren Theile des Kammer systems, neben den Molekülen von  $\text{N}_2\text{O}_3$  eine grosse Anzahl von Stickoxydmolekülen gefunden werden, während die Analyse der Gase im grösseren Theile des Systemes nur  $\text{N}_2\text{O}_3$  zeigte. Zweitens habe ich nachgewiesen<sup>3)</sup>, dass Stickoxyd und überschüssiger Sauerstoff

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1377.

<sup>2)</sup> Ebenda S. 1386.

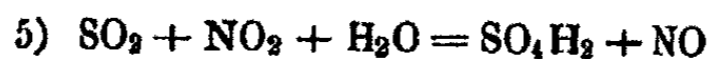
<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1388—89.

in dem nicht unmittelbar mit flüssigen Schwefelsäuretheilchen erfüllten Raume (und dieser muss immerhin den grössten Theil des Kammer-raumes ausmachen) nicht zu  $N_2O_3$  zusammentreten, sondern bei Abwesenheit von Wasser  $NO_2$ , bei Anwesenheit desselben  $NO_2H$  bilden, was beides, wie oben nachgewiesen, in der Kammer nicht eintritt. Mithin kann die Reaction 4) überhaupt gar nicht stattfinden, wie ich schon oben gegenüber Raschig betont habe. Man wird demnach in dem hinteren, mit gelben Gasen erfüllten Theile des Kammer-systems auch das nur augenblickliche Vorhandensein von Stickoxyd bei normalem Betriebe nicht annehmen dürfen, wegen der relativen Stabilität der sonst unvermeidlich entstehenden Salpetersäure, und fällt damit die durch die Gleichungen 3) und 4) repräsentirte Theorie der Schwefelsäurebildung dahin. Dies bewog mich eben schon 1885 zu dem Schlusse, dass alle bis dahin aufgestellten Theorien der Schwefelsäurebildung, welche auf der Reduction der Salpetergase zu Stickoxyd fussen, zu verwerfen seien, und dass vielmehr  $N_2O_3$  mit Sauerstoff und Schwefligsäure direct zu Nitrosylschwefelsäure zusammentreten, nach Gleichung 1), während letzteres gleich darauf durch Wasser zersetzt wird und nach Gleichung 2) Schwefelsäure giebt, unter Rückbildung von  $N_2O_3$ . Für diese Theorie ist es an sich gleichgiltig, ob man salpetrige Säure als Hydrat,  $NOOH$ , oder aber ihr Anhydrid zusammen mit Wasser in die Reaction 1) anführt; obwohl ich letzteres für entschieden richtiger halten muss, so würde die Theorie ihrem Wesen nach bestehen bleiben, auch wenn die Nichtexistenz des Stickstofftrioxyds im Gaszustande nachgewiesen wäre.

Für meine Theorie ist es wichtig zu beachten, dass Schwefelsäure von der Stärke gewöhnlicher Kammer-säure (1.50 — 1.55 spec. Gew.) zwar bei gewöhnlicher Temperatur noch recht merkliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure aufgelöst enthalten kann, aber diese beim Erwärmen schnell und fast vollständig abgiebt; hierauf beruht ja die früher allgemeine Methode des »Denitrirens der Nitrose« mit Wasserdampf in der »Kochtrommel«. Bei der Temperatur in der Bleikammer, und der äusserst feinen, die Reaction ungemein begünstigenden Vertheilung der Agentien in Nebelform muss mithin fast alle Nitrosylschwefelsäure unmittelbar nach ihrem Entstehen durch das in der Kammer schwebende Wasser zersetzt werden. Nur die unmittelbar über der Bodensäure gebildete Nitrosylschwefelsäure wird zum Theil in die erstere übergehen können, was auch im hinteren Theil des Systems wirklich geschieht, während im vorderen Theile, wo die denitrirenden Einflüsse der höheren Temperatur und des Ueberschusses von Schwefligsäure zusammenwirken, die Bodensäure sich fast oder (seltener) ganz frei von »Salpeter« zeigt,



Die soeben ausgeführten Ansichten erklären jedoch noch nicht den ganzen Kammerprocess; für den vorderen, undurchsichtig weissen Theil der Kammer, in welchem Naef und ich viel Stickoxyd nachgewiesen haben, müssen sie modificirt werden. Hier, wo die Ausgangssubstanzen: Schwefeldioxyd, Salpetergase, Sauerstoff und Wasser, im concentrirtesten Zustand zusammentreten, herrscht die höchste Temperatur, was schon anzeigt, dass die Reaction hier am lebhaftesten ist, wie es auch durch die energische Bildung von Schwefelsäure bestätigt wird. An dieser Stelle zeigt die Analyse stets weniger Sauerstoff in den Stickstoffoxyden, als der Formel  $N_2O_3$  entspricht, und muss man daher Stickoxyd neben  $N_2O_3$  annehmen. Zwar ist vermuthlich die in den Gasen wirklich vorhandene Menge von Stickoxyd erheblich kleiner als die in den Analysen gefundene, vor allem darum, weil beim Durchsaugen des Gasgemenges durch die Absorptionsflüssigkeit die hier noch so reichlich vorhandene Schwefligsäure reducirend auf  $N_2O_3$  wirken wird, aber man wird nicht umhin können, an dieser Stelle noch viel Stickoxyd anzunehmen, schon wegen der Farbe des Gasgemisches. Hier wäre es also auf den ersten Blick denkbar, dass die Schwefligsäure durch den Sauerstoff der frisch eingeführten Salpetergase direct oxydirt, und letztere dabei zu Stickoxyd reducirt würden, nach dem Schema:

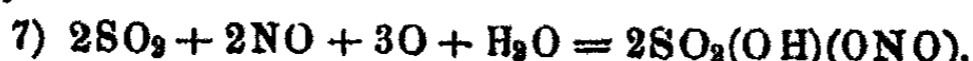


Das Stickoxyd muss natürlich unmittelbar darauf durch den Luft-sauerstoff wieder höher oxydirt werden; aber man müsste dann annehmen, dass an dieser Stelle in einem gegebenen Zeitmoment mehr Moleküle von Stickoxyd als von den höheren Oxyden vorhanden seien, und deshalb die gelbe Farbe der letzteren nicht zur Geltung komme — um so mehr, als sie sich grösstentheils sofort in der grade hier als Nebel äusserst reichlich vorhandenen Schwefelsäure auflösen müssen. Während diese Nebel heruntersinken, was nach allen neueren Untersuchungen ein langsamer Process ist, werden sie von der hier ja im grossem Ueberschuss vorhandenen Schwefligsäure denitrirt und daraus erklärt es sich, dass die Bodensäure dieses Kammertheiles wenig oder keine Salpeterreaction, zuweilen sogar aufgelöste Schwefligsäure zeigt, während die »Tropfsäure«, welche sich weiter oben beim Anprall des Nebels an die »Säuretische« zu Regen condensirt, stets noch salpetrig ist, und sein soll. Jene dicken, weissen Nebel bestehen jedenfalls aus einem Gemisch von Schwefelsäure, von fester Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystallen), von einer Auflösung der letzteren in Schwefelsäure und von Wassertröpfchen.

Ich sagte soeben, dass das Stickoxyd an dieser Stelle unmittelbar nach seiner Bildung höher oxydirt werden müsse. Was wird dann



entstehen? Wenn wir für den Augenblick die Mitwirkung der Schwefligsäure ausser Acht lassen wollen, so müssen wir annehmen, dass das Stickoxyd da, wo es neben dem Sauerstoff zugleich Schwefelsäure antrifft, nur Nitrosylschwefelsäure giebt, da aber, wo es Wasser antrifft, nur Salpetersäure geben kann. Gerade Untersalpetersäure kann hier nicht entstehen, weil dazu trockenes Stickoxyd mit trockenem Sauerstoff zusammenkommen muss, welche Bedingung in einer mit Dampf übersättigten Kammeratmosphäre von 60—80° nirgends vorhanden ist. Wäre nicht auch Schwefligsäure hier massenhaft vorhanden, so müsste hier viel Salpetersäure gebildet werden; aber an dieser Stelle lässt das die Schwefligsäure nicht zu, im Gegensatz zu dem Ende des Kammer-systems. Das Stickoxyd wird nämlich grösstentheils schon mit Schwefligsäure, Sauerstoff und Wasser direct zu Nitrosylschwefelsäure zusammentreten:



Wenn aber durch lokalen Ueberschuss von Wasser aus dem Stickoxyd etwas Salpetersäure entstanden ist, so wird diese, welche bei der hier herrschenden Temperatur grösstentheils dampfförmig sein muss, durch die Schwefligsäure ebenfalls in Nitrosylschwefelsäure verwandelt werden:



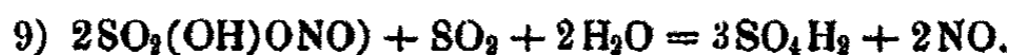
Genau dasselbe gilt von der frisch in den Process eingeführten Salpetersäure, wenn diese nicht schon auf ihrem früherem Wege, z. B. durch den Gloverthurm, reducirt worden ist, während, wie wir oben sahen, bei den ganz anderen Bedingungen im hinteren Theile des Kammer-systemes die Salpetersäure überhaupt nicht mehr, oder doch nicht vollständig, reducirt werden kann.

Es ist also unmöglich, dass gerade in dem vorderen Theile des Kammer-systems überhaupt Untersalpetersäure entstehen kann, und die Theorie des Kammer-processes wird also auch für diesen Theil desselben von der Hereinziehung der Untersalpetersäure durchaus absehen müssen.

Die directen Reactionen 5) und 6) werden mithin jedenfalls eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Sie sind von vornherein beschränkt auf die neu anlangenden Salpetergase, welche ja nur einen kleinen Theil des in der Kammer arbeitenden Kapitals von Stickstoffoxyden ausmachen; aber auch von diesen wird ein grosser Theil gleich zu den Reactionen 1) und 8) verwendet werden. Ueberhaupt hat es ja eine Theorie des Kammer-processes viel weniger mit der erstmaligen Function der frisch eingeführten Salpetergase, als mit der immer erneuten Wirkung derselben zu thun, und diese muss auch im vordersten Theile des Systems wesentlich auf der Bildung von Nitrosylschwefelsäure und deren Wiederersetzung beruhen.

Wie lässt sich nun aber mit dem eben Gesagten die gerade von Naef und mir so bestimmt constatirte Thatsache vereinigen, dass im vorderen Kammertheile thatsächlich erhebliche Mengen von Stickoxyd vorkommen?

Dies ist jedenfalls hauptsächlich auf eine secundäre Reaction zurückzuführen, die unter den gegebenen Umständen eintreten muss, nämlich auf die Denitrirung von Nitrosylschwefelsäure durch Schwefeldioxyd:



Dies ist dieselbe Reaction, welcher unmittelbar vorher im Gloverthurm die vom Gay-Lussacthurm herkommende Nitrose unterzogen worden ist, und die ganz ebenso bei der am Anfange des Kammer-systems neugebildeten Nitrosylschwefelsäure eintreten muss, da ja ganz genau dieselben Bedingungen vorhanden sind: Ueberschuss von Schwefligsäure, von Wasser und eine eher noch höhere Temperatur, als die im obersten Theile des Gloverthurms herrschende, wo sie durch die einflussende kalte Säure herabgestimmt wird. Auf diesem Wege also entsteht hier noch mehr Stickoxyd, als durch die Reaction 7) wieder sofort aufgenommen werden kann; daher das Auftreten von Stickoxyd in Folge der secundären Reaction 9). Es wäre also gar nicht einmal nöthig, die primären Reactionen 5) und 6) als wirklich vor sich gehend zu betrachten; doch soll nicht geleugnet werden, dass sie als locale Nebenreactionen auftreten können, ohne dass man sie deshalb in eine die Hauptreaction umfassende Theorie aufzunehmen brauchte.

Letztere werden wir nunmehr folgendermassen formuliren können. Die Bildung der Schwefelsäure in der Bleikammer beruht der Hauptsache nach auf der intermediären Bildung von Nitrosylschwefelsäure. Diese tritt aus Schwefeldioxyd, Sauerstoff und salpetriger Säure zusammen (Gleichung 1), und wird gleich darauf, indem sie auf überschüssiges Wasser trifft, in Schwefelsäure und Stickstofftrioxyd zerlegt (Gleichung 2), das mit Wasser zusammen von neuem salpetrige Säure bildet und den Process von vorn beginnen lässt. Dabei ist es nicht absolut nöthig anzunehmen, dass  $\text{N}_2\text{O}_3$  als Gas existiren könne; will man jedoch das Gegentheil annehmen, so zwingen freilich die Kammergas-Analysen bei meiner, wie bei jeder anderen Theorie, zu der nicht sehr wahrscheinlichen Annahme, dass gar kein Theil des durch den Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}_3$  entstehenden Stickoxyds Zeit finde, sich durch den in ungeheurem Ueberschuss vorhandenen Sauerstoff zu oxydiren, ehe es von neuem mit Schwefligsäure in Reaction tritt. Bei der geringen Wahrscheinlichkeit hiervon ist die Annahme vorzuziehen, dass das  $\text{N}_2\text{O}_3$  auch in Gasform existirt, und die bekannte gelbrothe Farbe des Kammer-gases bewirkt. — Für den vorderen Theil des Kammer-systems muss diese Theorie noch dahin erweitert werden, dass hier

ein Theil der Nitrosylschwefelsäure durch Schwefligsäure denitrirt wird (Gleichung 9), und dass das auf diesem Wege gebildete Stickoxyd mit Sauerstoff, Schwefligsäure und Wasser direct Nitrosylschwefelsäure bildet (Gleichung 7). Als Nebenreaction kann letztere auch noch durch Einwirkung von (ursprünglich eingeführter oder frisch gebildeter) Salpetersäure auf Schwefeldioxyd entstehen (Gleichung 8); die directe Bildung von Schwefelsäure aus Schwefligsäure durch Reduction von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$  (Gleichung 5 und 6) geht gewiss nur in unbedeutendem Grade vor sich, obwohl man in neuerer Zeit fast allgemein diese Reactionen für die eigentlichen Hauptreactionen gehalten hat. Um so mehr muss hervorgehoben werden, dass schon 1812 H. Davy die Bildung der Kammerkrystalle als ein nothwendiges Zwischenglied des Bleikammerprocesses aufgefasst hat, dass ihm darin verschiedene ältere Chemiker, z. B. L. Gmelin, und zuletzt kein geringerer Kenner des Schwefelsäureprocesses als Cl. Winkler gefolgt sind<sup>1)</sup>; aber seitdem war man fast durchgängig wieder davon abgegangen. Meine eigenen jetzigen Ansichten über den Haupttheil des Kammerprocesses weichen von denen der genannten Forscher nur in einem, allerdings wesentlichen, Stücke ab. Während sie nämlich alle als weiteres Zwischenglied des Processes die Bildung von Stickoxyd und Untersalpetersäure annehmen, und das Stickoxyd sich durch Luft-sauerstoff zu Untersalpetersäure oxydiren lassen, habe ich nachgewiesen, dass diese Annahme nicht nur überflüssig, sondern ganz auszuschliessen ist. Untersalpetersäure kommt im normalen Kammerprocess gar nicht vor, und Stickoxyd tritt nur anfangs durch eine secundäre Reaction auf, um darauf in die directe Condensationsreaction 7) einzutreten. Ich fasse eben den Kammerprocess nicht als eine abwechselnde Reduction und Oxydation von Stickstoffoxyden auf, sondern als eine Condensation der salpetrigen Säure, oder auch des Stickoxydes, mit Schwefligsäure und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure, und Wiederabsplaltung der salpetrigen Säure aus der letzteren durch Einwirkung von Wasser. Dabei darf ich aber nicht unterlassen hervorzuheben, dass die meiner Theorie zu Grunde liegende Reaction 1), die Bildung von Nitrosylschwefelsäure aus salpetriger Säure, Sauerstoff und Schwefeldioxyd, gerade durch Cl. Winkler's klassische Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken (Freiberg 1867) zuerst vollständig aufgeklärt worden ist.

Eine kurze Betrachtung wird nunmehr genügen, um die abnormen Erscheinungen zu erklären, welche zuweilen im Kammerprocess auf-

<sup>1)</sup> Vergl. mein Handbuch der Sodaindustrie, I, 416—420.

treten. Bekanntlich entsteht unter gewissen Umständen Stickoxydul als Reactionsproduct von Schwefligsäure auf salpetrige Säure. Diesem Vorgange wird wohl allgemein der »chemische« Verlust von Salpeter bei der Schwefelsäurefabrikation zugeschrieben, gegenüber den »mechanischen« Verlusten durch unvollständige Absorption im Gay-Lussachurm, durch den Stickstoffgehalt der Kammersäure etc. Dass die Reduction des Stickoxyds unter sehr ungünstigen Umständen sogar bis zu Stickstoff gehen kann, ist theoretisch nicht zu leugnen, für die Praxis aber ganz unerwiesen. Zuerst von R. Weber, dann von mir<sup>1)</sup> ist bestimmt nachgewiesen worden, dass die Reduction von Stickoxyd durch Schwefligsäure zu  $N_2O$  nur bei Gegenwart von Wasser oder einer verdünnteren Schwefelsäure eintritt, als sie in der Bleikammer vorkommt. Daher kann in dieser eine Bildung von  $N_2O$  nur an solchen Stellen geschehen, wo ein localer Ueberschuss von Wasser vorhanden ist; dies ist aber nur an wenigen Stellen der Fall, und bei guter Arbeit ist der »chemische« Verlust an Salpeter sehr gering, wahrscheinlich unter 0.5 Th. Salpeter auf 100 Schwefel<sup>2)</sup>. Die Erklärung der Stickoxydulbildung von Raschig<sup>3)</sup> muss ebenfalls zufälliges Fehlen von salpetriger Säure oder Ueberschuss von Schwefligsäure an gewissen Stellen annehmen; sie leidet aber an dem Fehler, dass die von ihm herangezogene hypothetische Dihydroxylaminsulfonsäure grade durch freie Schwefelsäure zur Entwicklung von  $N_2O$  gebracht werden soll, was nicht mit der von Weber und mir genau festgestellten Thatsache stimmt, dass die Reduction von Stickoxyd zu  $N_2O$  durch Schwefligsäure bei Gegenwart von mässig concentrirter Schwefelsäure gar nicht eintritt. Unter keinen Umständen könnte, wie er will, eine so unbedeutende Nebenreaction einen Beleg für seine Theorie im Ganzen liefern.

In der Praxis führt eine andere schon berührte abnorme Reaction häufig zu weit mehr Salpeterverlusten, nämlich die Bildung von Untersalpetersäure im letzten Theile des Kammersystems. Diese bewirkt das Auftreten von Salpetersäure in der Bodensäure der letzten Kammer, aber nicht, oder nur sehr selten, in der »Nitrose« des Gay-Lussachurms, weil sie hier durch den Koks, vielleicht auch unter Mitwirkung der letzten Spuren von Schwefligsäure reducirt wird<sup>4)</sup>. In der Praxis will man unter solchen Umständen auch wahrnehmen, dass aus dem Gay-Lussachurm unabsorbirte rothe Dämpfe entweichen. Die Bedingungen der Bildung von Untersalpetersäure und deren Verhütung sind von Naef und mir<sup>5)</sup> genauer studirt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2196.

<sup>2)</sup> Chemische Industrie 1884, 11.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 241, 247.

<sup>4)</sup> Lunge, Chem. Industrie 1885, 2.

<sup>5)</sup> Chem. Industrie 1884, 8.

worden. Wir haben gezeigt, dass die Bildung von  $\text{NO}_2$  ganz unabhängig von der Menge des anwesenden Sauerstoffs ist, und dass sie sowohl bei abnorm niedrigem, wie bei normalem und bei abnorm hohem Sauerstoffgehalt auftritt. Ihr Auftreten wird nur verursacht durch eine abnorm grosse Zufuhr von Salpeter. Alsdann ist der Schwefelsäurebildungsprocess beendigt, noch ehe die Gase die Kammern verlassen haben; im letzten Theile des Systems ist kein Nebel von Schwefelsäure, noch auch eine merkliche Menge von Schwefligsäure mehr vorhanden. Jetzt fehlen also die Bedingungen, wie sie oben für den normalen Process entwickelt worden sind. Die salpetrige Säure, welche jetzt keine Körper mehr antrifft, mit denen sie stabile Verbindungen eingehen kann, dissociirt sich nun allmählich in dem grossen Luftüberschusse und oxydirt sich in demselben theilweise zu  $\text{NO}_2$ , wie ich ja selbst nachgewiesen habe<sup>1)</sup>. Das  $\text{NO}_2$  tritt in Reaction mit der Bodensäure und giebt mit dieser gleiche Moleküle Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Ein anderer Theil des  $\text{NO}_2$  geht natürlich mit den Austrittsgasen in den Gay-Lussachthurm, und man hat früher behauptet, dass sie hier von der Schwefelsäure nicht absorbirt werde. Dies ist zwar durch meine vielen directen Versuche als durchaus irrig erwiesen worden; aber es ist leicht zu verstehen, dass der für gewöhnlich ausreichende Kockthurm gerade unter solchen Umständen nicht genügend functionirt, weil ja jetzt ein Ueberschuss von Salpetergasen da ist, auf den er nicht berechnet ist, weshalb etwas Salpetergas in die Luft gehen wird<sup>2)</sup>. Das wäre also der abnorme Kammergang bei Ueberschuss von Salpetergasen.

Viel ungünstiger ist der Verlauf des Kammerprocesses bei ungenügender Zufuhr von Salpeter, sei es, dass man von vorn herein zu wenig davon anwendete, oder dass in Folge von nicht ausreichender Dimension des Gay-Lussachthurms die Wiedergewinnung der salpetrigen Säure zu unvollständig von statten geht. Alsdann wird die Bildung von Schwefelsäure im hinteren Theile des Systemes ebenfalls stocken, aber nicht, wie im vorigen Falle, weil die Schwefligsäure schon erschöpft wäre, sondern weil noch zu viel davon vorhanden ist. Jetzt muss also an dieser unrichtigen Stelle eine Denitrirung der Nitrosyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 357.

<sup>2)</sup> Naef (priv. Mitth.) hält obige Erklärung für nicht ausreichend, weil zu Uetikon die Absorptionseinrichtungen sehr gut seien, aber trotzdem bei stark gelben Kammern aus dem Thurm rothe Dämpfe entweichen, und dabei doch weniger Salpeter verbraucht wird, als bei »hellen« Kammern, das heisst bei ungenügender Zufuhr von Stickstoffoxyden. Man kann dies aber wohl daraus erklären, dass im letzteren Falle, wie gleich anzuführen, die Verlustquellen noch grösser sind. Eine anderweitige Erklärung vermag Naef zur Zeit ebensowenig zu geben.

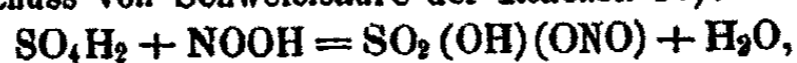
schwefelsäure nach Gleichung 9) vor sich gehen, und es wird viel Stickoxyd gebildet, wodurch die Kammeratmosphäre ihre gelbrothe Farbe theilweise, in ganz schlimmen Fällen vollständig, einbüsst. In allen Fällen sinkt hier zugleich die Temperatur weit unter die für ein Kammer-system normale, d. h. für den Schwefelsäureprocess günstige; daher wird trotz der Anwesenheit von viel Sauerstoff die Verbindung in Stickoxyd und Schwefligsäure nur träge stattfinden. Oft wird daher auch noch Wasser im Ueberschuss in der Kammerluft sein, und es ist dann gar kein Grund mehr vorhanden, warum nicht das Stickoxyd mit Sauerstoff und dem Wasser Salpetersäure bilden sollte, welche, da hier die Temperatur viel niedriger und denn doch viel weniger Schwefligsäure als im vorderen Theile des Kammer-systems vorhanden ist, theilweise unreducirt in die Bodensäure gelangt und damit die Kammeratmosphäre noch ärmer macht. Trotzdem ist die Bodensäure nicht »salpetrig« im Sinne des Fabrikanten, d. h. sie entwickelt mit warmem Wasser keine rothen Dämpfe, weil es an Nitrosylschwefelsäure fehlt. Ebenso wird, da jetzt Schwefligsäure vorherrscht und in der Kammerluft fast gar keine Schwefelsäure, sondern nur noch Wasser vorhanden ist, die Bildung von Stickoxydul in hohem Grade eintreten müssen. Dies bedeutet natürlich einen totalen Verlust von Salpeter; aber ebenso verloren ist die in der Bodensäure enthaltene Salpetersäure, wenn man die Säure direct verbraucht, und das noch unverändert in den Gay-Lussachthurm gelangende Stickoxyd. Zwar trifft dieses hier noch immer mit Sauerstoff zusammen; aber nicht allein ist dessen Menge relativ geringer als sonst, sondern die ja noch überschüssige Schwefligsäure wirkt hier am unrechten Orte denitrirend und kann selbst schon vorhandene Nitrosylschwefelsäure noch zerstören. Das aus dem Thurm entweichende Stickoxyd bildet beim Austritt an die Luft rothe Dämpfe, während die »Laterne« des Thurmes weiss ist, wie man oft beobachten kann. Alles zusammen führt nicht nur zu grossem Verlust an Schwefligsäure, also schlechtem Ausbringen an Schwefelsäure, sondern auch zu grossem Verlust an Salpeter und potenzirt fortschreitender Verarmung der Kammern an ihrem Kapital von Sauerstoffüberträgern. Daher die bekannte, neuerdings von Eschellmann wieder sehr bestimmt festgestellte <sup>1)</sup> Erscheinung, dass, wenn man zu sehr am Salpeter gespart hat und obige »Krankheit« der Bleikammern eingetreten ist, man ein Mehrfaches des »ersparten« Salpeters zugeben muss, um auf einen normalen Zustand zurückzukommen.

Wesentlich ist es bei den soeben geschilderten Vorgängen, dass sie sich am Ende des Kammer-systems abspielen. Dies erklärt, warum das Stickoxyd nicht die Reaction 7) eingeht, obwohl selbst

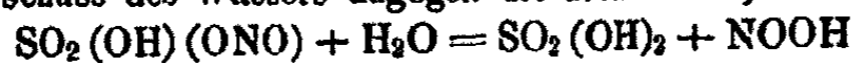
<sup>1)</sup> Journal of the Society of Chemical Industry 1884, 136.

bei schlechtem Kammergehänge wohl fast immer noch genügend Sauerstoff vorhanden ist, um die Schweflige Säure in  $\text{SO}_4\text{H}_2$  überzuführen. Aber erstens ist hier die Temperatur schon zu niedrig, vermuthlich weit unter dem Optimum, da ja die Hauptreaction sich gerade an der heissesten Stelle des Systemes vollzieht; zweitens ist jetzt nicht mehr Zeit genug dafür gegeben, dass die nun in einer grossen Menge von Stickstoff vertheilten Moleküle von Sauerstoff in genügender Menge mit den übrigen Agentien zusammentreffen können; lange ehe der Sauerstoff ganz erschöpft ist, kommt das Gasgemenge am Ende des Systemes an und es entweichen daselbst Stickoxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, alle vertheilt in einem grossen Ueberschuss von Stickstoff, und daher unverbunden, in die äussere Luft. (Ich erinnere hier an das ganz analoge Nebeneinandervorkommen von Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen und unverzehrtem Sauerstoff in schlechten Rauchgasen).

Nichts ist in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation bestimmter erwiesen, als dass der Process nur bei grossem Ueberschuss von Sauerstoff und von salpetriger Säure (welcher letztere im Gay-Lussachurm grösstentheils wiedergewonnen wird) regelrecht von statten geht; bei geringerem Ueberschuss geht stets Schweflige Säure in die Luft. Selbst bei grösstem Ueberschuss von Sauerstoff ist eine absolut vollständige Oxydation der Schweflige Säure nicht möglich und scheint man an der praktisch besten Grenze angelangt, wenn die Austrittsgase etwa noch 0.5 pCt. der ursprünglich vorhandenen schwefligen Säure enthalten<sup>1)</sup>. Wir haben es hier mit einer jener umkehrbaren Reactionen zu thun, deren Gang nur durch bestimmte äussere Bedingungen, namentlich durch Massenwirkung einer der Componenten, nach einer bestimmten Richtung hin gelenkt, aber selten auch dann absolut vollständig gemacht werden kann. Bei Ueberschuss von Sauerstoff und salpetriger Säure überwiegen die Condensationsreactionen 1) und 7), also das von mir als Hauptreaction des ganzen Processes bezeichnete Zusammentreten von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}$  [resp. von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  und mehr  $\text{O}$ ] und  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO})$ ; bei einem, wenn auch nur relativen Ueberschuss von Schweflige Säure dagegen überwiegt die Denitrirungsreaction 9), durch welche die Kammerkristalle von Schweflige Säure wieder in  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und  $\text{NO}$  gespalten werden. Das Stickoxyd kann am Ende des Systems nicht weiter in Reaction treten und entweicht somit unbenutzt nach aussen, da der Gay-Lussachurm es nicht zurückhalten kann. Diese umkehrbare Reaction ist ja das Analogen davon, dass bei Ueberschuss von Schweflige Säure der Reaction 10):



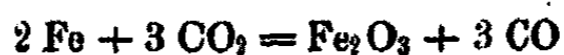
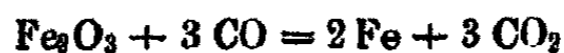
bei Ueberschuss des Wassers dagegen die Reaction 2):



<sup>1)</sup> Hurter, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, S. 8, 52 u. s. w.



zu Stande kommt. Im Bleikammerprocess ist mithin ein relativ grosser Ueberschuss von Sauerstoff und salpetriger Säure ebenso nothwendig, wie im Hochofenprocess ein grosser Ueberschuss von Kohlenoxyd, damit von den beiden Reactionen:



die erstere Sieger bleibt.

Nun erklärt es sich, warum nach praktischer Erfahrung bis zu einem gewissen Grade grösserer Kammerraum und grössere Salpeterzufuhr einander ersetzen können. Wenn unter den übrigen Voraussetzungen des zuletzt geschilderten Kammerganges, mit ungenügender Salpeterzufuhr, der Kammerraum in einem Falle grösser als im anderen ist, so werden im ersteren Falle doch immer noch mehr Moleküle von Schwefelsäure mit den nöthigen Mengen von Sauerstoff und Stickstoffoxyden zusammentreffen können, als im letzteren, weil mehr Zeit zur Durchmischung gegeben ist; es wird also dann der erforderliche Ueberschuss der beiden letzteren Componenten ein kleinerer zu sein braucht. Bekanntlich muss man in der Praxis auch die Zufuhr des Sauerstoffs durch Herstellung des richtigen Zuges und Aenderung desselben je nach Aenderung der atmosphärischen Bedingungen aufs Genaueste reguliren. Ich muss es mir jedoch für heut versagen, auf das eben berührte, ebenfalls sehr wichtige Kapitel näher einzugehen.

Die Praxis der Schwefelsäurefabrikation kann heutzutage von der Theorie nicht viel lernen.

Man ist in der Ausnutzung des Schwefels schon fast oder ganz bis zu der äussersten Grenze gelangt, welche ihr durch die Umkehrung der Reaction gesetzt wird (s. o.), und der Verbrauch von Salpeter kann wohl auch kaum mehr irgend erheblich unter den kleinen Betrag verringert werden, mit dem heut die best eingerichteten und sorgfältigst geleiteten Fabriken arbeiten. Man könnte vielleicht auch noch das Verlangen aufstellen, in der Kammer selbst gleich zu concentrirter Säure zu gelangen; aber dem widersetzen sich Theorie und Praxis in gleicher Weise<sup>1)</sup> und es ist auch diesem Wunsche die Spitze abgebrochen, seitdem man allgemein im Gloverthurm oder anderweitig durch Benutzung von sonst verlorener Wärme auf Säure mit 80pCt. Hydrat kommt. Nur in einer Beziehung scheint noch ein Fortschritt denkbar. Wie der Kammerprocess jetzt ausgeführt wird, beansprucht die Schwefelsäurebildung eine sehr lange Zeit und als directe Folge davon einen enormen

<sup>1)</sup> Vergl. auch die mathematische Theorie von Hurter, J. Soc. Chem. Ind. 1882, S. 12.



Raum, eben das Bleikammersystem. Sollte es nicht möglich sein, diese beiden Factoren zu verringern? Es scheint nicht, als ob eine Verringerung an Zeit und Raum für die Schwefelsäurebildung durch irgend welche Abänderung der Temperatur, zu erreichen sei. Dagegen liessen sich folgende Factoren vielleicht zu Gunsten dieser Verringerung abändern. Die Schwefelsäurebildung liesse sich vermuthlich sehr beschleunigen, wenn ein wirklich brauchbares System zur fortwährenden und gründlichen Mischung der Gase erfunden würde; wenn also das abwechselnde Spiel der Reactionen in weit kürzeren Intervallen eintrete. Noch mehr würde dies beschleunigt werden, wenn die Verdünnung der Gase mit Stickstoff fortfiel, wenn man also mit reinem Sauerstoff statt mit atmosphärischer Luft arbeiten könnte. Dann wäre auch eher als jetzt an höheren Druck zu denken, der wohl die Reaction intensiver und schneller machen würde. Leichter zu erfüllen wäre wohl die Bedingung, einen häufigen Anprall der Gase an feste Flächen zu verursachen; wodurch die als Nebel in der Kammeratmosphäre schwebenden Theilchen viel schneller zu einer Flüssigkeit verdichtet zu Boden sinken würden; die schnellere Entfernung des Reactionproductes könnte die Vereinigung der übrigen Agentien begünstigen, und auch die Mischung der Gase würde dadurch augenscheinlich sehr befördert werden. Wie man durch einen solchen Anprall eine entsprechende condensirende Wirkung hervorbringen kann, haben u. A. Pelouze und Audouin in ihrem Apparate zur Abscheidung von Theer aus Gas, und ich selbst durch meinen Apparat zur Condensation von Gasen und Dämpfen durch Flüssigkeiten gezeigt. Ich möchte auch nicht unterlassen zu bemerken, dass merkwürdige Erfolge in der Vereinigung von Nebeln zu flüssigen Niederschlägen durch elektrische Entladungen erreicht worden sind und dass man sogar die Entstehung des Gewitterregens hierauf hat zurückführen wollen. — Es ist mir ja selbstverständlich bekannt, dass in denjenigen dieser Richtungen, welche bei dem heutigen Stande der Technik überhaupt zugänglich erscheinen, schon ziemlich viele Versuche, auch in grossem Maassstabe, gemacht worden sind, ohne dass bisher ein durchschlagender Erfolg erzielt worden wäre; wenn auch immer wieder verlautet, man habe grosse Fortschritte durch diese oder jene neue Erfindung gemacht, so fabricirt man doch bis zum heutigen Tage nach wie vor die Schwefelsäure in Kammern von derselben Grösse, und die Practiker, mit wenigen Ausnahmen, lächeln über Bestrebungen zur Abschaffung oder erheblichen Verkleinerung der Bleikammern. Mir aber erscheinen Bestrebungen der Art durchaus rationell, und ich hoffe es noch zu erleben, dass der richtige Weg gefunden wird, um zu dem Ziele zu gelangen.

**16. Richard Anschütz: Ueber die Bildung von Phenylhydrazilsäuren aus den Anhydriden zweibasischer Säuren.**

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

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

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Anhydride zweibasischer Säuren wurde vor einiger Zeit auf Veranlassung von E. v. Meyer durch Hötte<sup>1)</sup> untersucht. Es ergab sich, dass Phenylhydrazin aus Phtalsäureanhydrid nach mehrstündigem Kochen der Benzollösung beider Substanzen als primäres Product der Reaction Phtalylphenylhydrazilsäure lieferte. Ausser Phtalsäureanhydrid wendete Hötte noch das Bernsteinsäureanhydrid und das Maleinsäureanhydrid an, von keinem der beiden erhielt Hötte die entsprechende Phenylhydrazilsäure, aus Maleinsäureanhydrid überhaupt kein fassbares Product.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der sich nahezu quantitativ unter den vor kurzem<sup>2)</sup> mitgetheilten Bedingungen Anilsäuren aus den Anhydriden zweibasischer Säuren gewinnen lassen, verhieß auch bei Ersatz des Anilins durch Phenylhydrazin günstige Resultate. In der That liessen sich bis jetzt aus folgenden Anhydriden leicht die entsprechenden Phenylhydrazilsäuren erhalten:

1. Maleinsäureanhydrid
2. Bernsteinsäureanhydrid
3. Citraconsäureanhydrid (Reuter)
4. Itaconsäureanhydrid (Reuter)
5. Camphersäureanhydrid
6. Phtalsäureanhydrid
7. Diphenylmaleinsäureanhydrid (Bendix)
8. Diphenylbernsteinsäureanhydrid (Bendix).

Man löst das betreffende Anhydrid in trockenem Aether oder besser in trockenem Chloroform und fügt die äquimoleculare Menge reines Phenylhydrazin, ebenfalls in etwas Chloroform gelöst, hinzu. Sofort oder allmählich scheidet sich, je nach der Natur des Anhydrids, die Phenylhydrazilsäure ab. Am langsamsten reagirt von den bis jetzt in den Kreis der Reaction gezogenen Anhydriden unter diesen Bedingungen das Phtalsäureanhydrid.

Die von Hrn. Hensel, sowie von Hrn. Reuter ausgeführten Analysen der aus Maleinsäureanhydrid, resp. Citra- und Itaconsäureanhydrid erhaltenen, constant, aber unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzenden Producte, ergaben scharf auf die Formeln:  $C_{10}H_{10}N_2O_3$ , resp.  $C_{11}H_{12}N_2O_3$ , stimmende Werthe.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie, N. F. 35, 265.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3214

Die ausführliche Beschreibung der erhaltenen Phenylhydrazilsäuren, sowie das analytische Beweismaterial sollen später an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt; vor allem ist beabsichtigt die Einwirkung aequimolecularer Mengen von Alkoholen und Phenolen auf die Anhydride zweibasischer Säuren zu studiren.

Ich bemerke schliesslich noch, dass ich gemeinschaftlich mit Hrn. Gautier aus

1. Bernsteinsäureanhydrid
2. Monobrombernsteinsäureanhydrid
3. Camphersäureanhydrid

in Chloroformlösung mit aequimolecularen Mengen Anilin die entsprechenden Anilsäuren erhielt.

Bonn, den 19. December 1887.

#### 17. Robert Otto: Analogien zwischen Ketonsäuren und alkylsulfonirten Fettsäuren.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. December; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

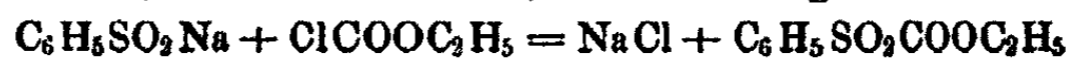
Es existiren bekanntlich drei Kategorien von Ketonsäuren, welche man als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Ketonsäuren zu unterscheiden pflegt. Die  $\alpha$ -Säuren entsprechen der allgemeinen Formel:  $R \cdot CO \cdot COOH$ , die  $\beta$ -Säuren der Formel:  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$  oder  $R \cdot CO \cdot CHR \cdot COOH$ , während die als  $\gamma$ -Säuren bezeichneten Verbindungen nach der Formel:  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$  zusammengesetzt sind. In den  $\alpha$ -Ketonsäuren sind die beiden charakterisirenden Gruppen, das Carbonyl- und Carboxylradikal, direct verbunden, in den  $\beta$ -Ketonsäuren hingegen durch ein Methylenradikal oder ein monoalkylirtes Methylen von einander getrennt, in den  $\gamma$ -Säuren durch mehrere Methylenradikale. Die einfachste Säure der ersten Kategorie ist bekanntlich die Acetylameisensäure, die Brenztraubensäure:  $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$ , die der zweiten Kategorie die Acetylessigsäure:  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Die nächste homologe Säure derselben Kategorie stellt die Säure dar, welche anstatt des Methylens der Acetessigsäure methylirtes Methylen enthält; es ist dieses die Methylacetylessigsäure oder die  $\alpha$ -Acetylpropionsäure; die einfachste Säure der letzten Kategorie endlich ist die mit der  $\alpha$ -Acetylpropionsäure isomere  $\beta$ -Acetylpropionsäure, die Lävulin-

linsäure:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . In dieser Verbindung trennen zwei Methylenradikale die beiden Radikale von einander, denen die Säure ihren eigenthümlichen, gemischten Charakter verdankt.

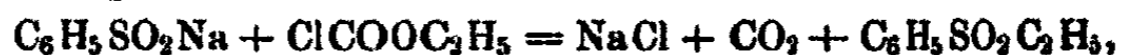
Wie sich nun den Ketonen die Sulfone an die Seite stellen lassen, dem Dimethylketon z. B. das Dimethylsulfon, so existiren den Keton-säuren vergleichbare schwefelhaltige Verbindungen. Es sind das die Säuren, welche als Alkylsulfonsubstitute der Säuren der aliphatischen Reihe betrachtet und dem entsprechend, wie J. V. Claesson zuerst experimentell durch die Synthese der Phenylsulfonacetsäure aus benzol-sulfinsaurem Kalium und monochloressigsaurem Kalium nachgewiesen hat<sup>1)</sup>, durch Einwirkung der Alkalisalze der Monohalogen-substitute der Fettsäuren auf die gleichen Salze der organischen Sulfinsäuren dargestellt werden können. Nachdem in der letzten Zeit die Kenntnisse über diese den Keton-säuren vergleichbaren alkylsulfonirten Säuren durch eine Reihe von experimentellen Arbeiten die erforderliche Erweiterung erfahren haben, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, erscheint es angezeigt, den Parallelismus zwischen beiden Klassen von Verbindungen einer eingehenden Besprechung zu unterziehen. Das soll in Nachstehendem geschehen.

#### I. Alkylsulfonirte Fettsäuren der Formel: $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Unsere Kenntnisse über dieser Kategorie angehörende Verbindungen sind ausserordentlich dürftig, so dass es hier an dem thatsächlichen Materiale zur vollen Erkennung der etwa zwischen ihnen und den entsprechenden Keton-säuren stattfindenden Analogien gebricht. Die einfachste, der Acetylameisensäure entsprechende schwefelhaltige Säure mit einem der Reihe der aromatischen Verbindungen angehörenden Alkyle würde die Phenylsulfonameisensäure:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{COOH}$  sein. Der schon vor Jahren von mir im Verein mit A. Rössing unternommene Versuch<sup>2)</sup>, den Aethylester dieser Säure, worin Sulfuryl und Carboxyl direct verbunden sind, durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Chlorameisensäureäther (Chlorkohlensäureester) nach Gleichung:



darzustellen, ergab bekanntlich, dass dabei im wesentlichen nach Gleichung:



also unter Abspaltung von Kohlendioxyd, der mit dem Aethylphenylsulfon isomere Ester der Benzolsulfinsäure entsteht, dass nur sehr geringe

<sup>1)</sup> Ueber Darstellung von Sulfonacetsäuren. Diese Berichte XIV, 893.

<sup>2)</sup> Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren; Diese Berichte XVIII, 2493.

Mengen der Verbindungen gemäss der ersten Gleichung in Wechselwirkung treten.

Dass in der That in dem Reactionsproducte ausser Benzolsulfinsäureäther eine kleine Menge von Phenylsulfonameisensäureester enthalten war, durfte aus dem Verhalten des Productes bei der Verseifung entnommen werden, wie auch die elementare Zusammensetzung desselben stets auf einen geringen Gehalt an Phenylsulfonameisensäureäther hindeutete. Wurde nämlich das Estergemisch einige Zeit mit siedendem Wasser behandelt, so ergab sich unter Abscheidung von sogen. Benzoldisulfoxid eine Flüssigkeit, worin, ausser Alkohol und Benzolsulfonsäure, eine Verbindung enthalten war, die beim Eindampfen der Lösung, nach dem Uebersättigen mit kohlensäurefreiem Aetznatron, bis zur Trockne, in Kohlensäure und Benzolsulfinsäure zerfiel, also nur Phenylsulfonameisensäure sein konnte. Was nun die Beständigkeit dieser einfachsten Verbindung der Reihe der  $\alpha$ -Säuren in freiem Zustande anbelangt, so darf aus dem Umstande, dass das Estergemisch selbst beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf  $110^{\circ}$  keine Spur von Kohlensäure lieferte, obschon dabei völlige Verseifung eintrat, gefolgert werden, dass sich die Phenylsulfonameisensäure zum mindesten nicht grade leicht in ihre Componenten, Kohlensäure und jenes nicht mehr den Ketonen, sondern den Aldehyden vergleichbare Hydrür der Gruppe  $C_6H_5SO_2$ , d. i. Benzolsulfinsäure, spaltet<sup>1)</sup>.

Die der Phenylsulfonameisensäure analog constituirte einfachste Ketonsäure, die Brenztraubensäure, lässt sich unter Umständen in völlig analoger Weise in Kohlendioxyd und das Hydrür der Gruppe  $CH_3CO$ , d. i. Acetaldehyd, spalten. Das ist der Fall, wenn man die Ketonsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf  $150^{\circ}$  erhitzt, wie F. Beilstein und E. Wiegand nachgewiesen haben<sup>2)</sup>.

## II. $\beta$ -Alkylsulfonirte Fettsäuren der Formel $R \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $R \cdot SO_2 \cdot (CHR) \cdot COOH$ .

Die positiven Kenntnisse über die zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen gestatten den Schluss, dass in denselben Verbindungen von einem Charakter vorliegen, welcher dem der  $\beta$ -Ketonsäuren durchaus vergleichbar ist. Wie diese sich von denen der  $\alpha$ -Reihe wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie nur in Form ihrer Ester beständig

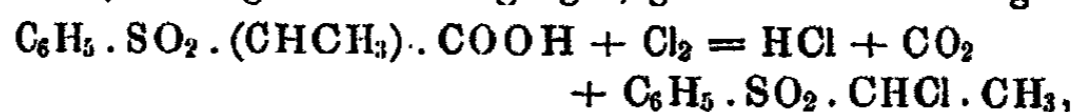
<sup>1)</sup> Ich bemerke soeben, dass der Satz auf S. 2502 in der citirten Abhandlung: Beiträge u. s. w., welcher mit den Worten anhebt: »Zu ihrer Charakterisirung vermögen wir aber noch« durch Auslassung des Wortes »schwer« zwischen den Worten »verhältnissmässig« und »in Kohlensäure« in unliebsamer Weise verstümmelt worden ist.

<sup>2)</sup> Ueber eine neue Bildungsweise der Brenztraubensäure. Diese Berichte XVII, 840.

sind, in freiem Zustande hingegen leicht Zersetzung in Kohlendioxyd und Acetone erleiden, die freie Acetylessigsäure z. B. sich ausnehmend leicht in Kohlendioxyd und Dimethylketon spaltet, so bedingt bei den entsprechenden schwefelhaltigen Säuren die Trennung des Sulfuryls von dem Carboxyl durch ein Methylen oder ein monoalkylirtes Methylen die Neigung eines analogen Zerfalls in Kohlendioxyd und Sulfone. Wird z. B. die einfachste Säure dieser Kategorie mit einem der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe angehörenden Reste, die Phenylsulfonessigsäure, der trockenen Destillation unterworfen, so spaltet sie sich fast glatt in Kohlendioxyd und Methylphenylsulfon:  $C_6H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = CO_2 + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ , und in analoger Weise zersetzen sich die krystallwasserhaltigen Salze der Verbindung in Carbonate und Sulfon schon beim Erhitzen auf wenig über  $100^\circ$ , indem sie den zur Bildung des Sulfons erforderlichen Wasserstoff dem Krystallwasser entlehnen, wie von mir schon vor längerer Zeit nachgewiesen wurde<sup>1)</sup>. Auch die aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure und Benzolsulfinsäure dargestellte  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot (CH \cdot CH_3) \cdot COOH$ , worin Sulfuryl und Carboxyl durch ein methylirtes Methylen getrennt sind, spaltet sich leicht beim Erhitzen mit Kali in Carbonat und Aethylphenylsulfon, wie unter gleichen Bedingungen die entsprechende  $\alpha$ -Acetylpropionsäure in kohlen-saures Salz und Methyläthylacetone zerfällt.

Die Neigung der alkylsulfonirten Säuren der  $\beta$ -Reihe, sich in Kohlendioxyd und Sulfone zu zerlegen, zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen Halogene in augenfälliger Weise. Lässt man auf die wässerige Lösung der Säuren oder ihrer Salze Chlor oder Brom einwirken, so entwickelt sich sofort Kohlendioxyd unter Bildung von Substituten der entsprechenden Sulfone. So giebt z. B. Phenylsulfonessigsäure bei Einwirkung von Chlor, nach Gleichung:

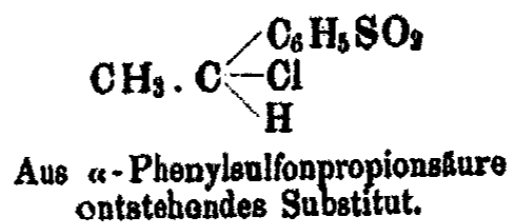
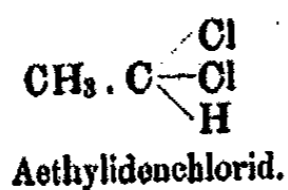
$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + Cl_2 = HCl + CO_2 + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2Cl$ ,  
das Monochlor-substitut des Methylphenylsulfons, die  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure, unter gleichen Bedingungen, gemäss der Gleichung:



eine Verbindung neben Salzsäure und Kohlensäure, welche als Aethyliden-

<sup>1)</sup> Vergl. meine Abhandlung: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  in diesen Berichten XVIII, 154. Keins der von mir dargestellten krystallwasserhaltigen Salze der Phenylsulfonacet-säure liess sich entwässern ohne Sulfonbildung; ja selbst das an sich schon wasserfreie Silbersalz der Säure liefert bei höherer Temperatur, allerdings in Folge einer complicirten Zersetzung, Methylphenylsulfon als wesentliches Zer-setzungsproduct. Vergl. R. Otto und W. Otto: Zur Kenntniss der Sulfonketone im Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXXVI, 401.

chlorid aufgefasst werden kann, dessen eines Chloratom durch  $C_6H_5SO_2$  ersetzt ist:



Dieses Substitut ist isomer mit dem Körper, welcher aus dem Monophenylsulfonäthylalkohol, dem von mir gemeinschaftlich mit Damköhler<sup>1)</sup> dargestellten Producte der Einwirkung von Kali auf Aethylendiphenyldisulfon:



sich durch Ersatz des Hydroxyls durch ein Chloratom erzeugen lässt, einer Verbindung, die den Charakter des Chlorids eines primären Alkohols besitzt<sup>2)</sup>.

#### Einwirkung von Chlor und Brom auf Acetylessigsäure.

Den soeben beregten Thatsachen gegenüber musste, bei der Analogie zwischen den  $\beta$ -alkylsulfonirten Fettsäuren und den  $\beta$ -Keton-säuren, angenommen werden, dass auch diese sich durch Einwirkung von Chlor oder Brom keineswegs in Substitute verwandeln lassen, sondern unter Abspaltung von Kohlendioxyd Substitute von Ketonen geben würden. Der Versuch hat die Richtigkeit der Voraussetzung und somit eine weitere Analogie zwischen den beiden Körperklassen dargethan.

Behandelt man Acetylessigsäure, die genau nach dem Vorgange von M. Ceresole<sup>3)</sup> aus Acetessigäther dargestellt wurde, in wässriger Lösung unter Abkühlung derselben mit Chlor, so tritt sofort Kohlensäureentwicklung ein, und es scheidet sich ein wasserunlöslicher, flüssiger Körper ab, der nach Entstehung und Eigenschaften nur Chloraceton sein kann. Als keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand,

<sup>1)</sup> Zur Kenntniss der Disulfone; Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXX, 171 und 321.

<sup>2)</sup> Die hier in Betracht kommenden Thatsachen wurden auf meine Veranlassung kürzlich von Hrn. Engelhardt ermittelt. Sie werden von diesem zum Gegenstand einer Inaug.-Dissertation gemacht und demnächst in einer Fachzeitschrift ausführlich dargelegt werden, neben den Resultaten anderer Versuche, die den Zweck verfolgten, das Verhalten von sulfinsauren Alkalisalzen gegen Dihalogensubstitute von Verbindungen der Reihe von Fettkörpern klarzustellen, welche, wie das Aethylidenchlorid die Substituenten mit einem Kohlenstoffatom verbunden enthalten.

<sup>3)</sup> Ueber die Acetessigsäure; diese Berichte XV, 1871.



wurde das in Wasser unlösliche, ausserordentlich stechend riechende Product gesammelt, mit schwach sodahaltigem Wasser gewaschen und zu seiner Identificirung mit einer alkoholischen Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium erwärmt. Unter Abscheidung von Chlornatrium entstand eine Verbindung, welche an ihrem bei  $57^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkte, wie den sonstigen Eigenschaften als das neuerdings von mir gemeinschaftlich mit W. Otto näher untersuchte<sup>1)</sup> Monophenylsulfonacetone:



erkannt wurde. Somit reagirt das Chlor gemäss der Gleichung:



auf die Acetessigsäure. Der etwa zu machende Einwand, dass bei der in Rede stehenden Reaction zunächst die Acetessigsäure sich in Kohlendioxyd und Aceton spalten und aus diesem dann erst das Chloracetone hervorgehen könne, wird dadurch entkräftet, dass schon die erste Blase Chlor, die in die kalte Lösung der Säure eintritt, Kohlensäureentwicklung und Abscheidung von Chloracetone bedingt, sowie auch dadurch, dass — wie ein besonderer Versuch zeigte — beim längeren Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Dimethylketone, in der Kälte und im zerstreuten Lichte, kein Chloracetone entstand<sup>2)</sup>.

Wie durch Chlor, so wird auch durch Brom schon in der Kälte und sofort die freie Acetessigsäure in wässriger Lösung unter Abscheidung von Kohlendioxyd in wasserunlösliches Bromacetone übergeführt. Zu seiner Identificirung wurde dasselbe in Alkohol mit benzolsulfinsaurem Natrium behandelt. Dabei entstand neben Bromnatrium bei  $57^{\circ}$  schmelzendes, aus Wasser in kleinen atlasglänzenden Blättchen krystallisirendes Monophenylsulfonacetone.

Endlich möge als Beweis für die Analogie zwischen den  $\beta$ -alkylsulfonirten Säuren und den Ketonsäuren der gleichen Kategorie noch darauf hingewiesen werden, dass sich nach den Untersuchungen von A. Michael, G. Palmer und A. Comey<sup>3)</sup> z. B.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem.; a. a. O.

<sup>2)</sup> Bei Behandlung von unter Wasser befindlichem Acetessigsäureäthyläther mit Chlor entstand, wie aus dem Ester unter gleichen Bedingungen bei Wasserausschuss, im wesentlichen nur bei  $205-207^{\circ}$  siedender Dichloracetessigsäureäther. Wie Substitute des Acetessigsäureäthers, so scheinen nach übrigens noch nicht völlig abgeschlossenen Versuchen von Engelhardt auch Substitute des Phenylsulfonacetessigsäureäthers existenzfähig zu sein. Jod scheint auf Acetessigsäure nicht einzuwirken. Eine mit einer kleinen Menge des Halogens versetzte ätherische Lösung der Säure behielt innerhalb mehrerer Tage ihre ursprüngliche braune Färbung.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 2300; XVIII, Ref. 380.



in dem Phenylsulfonessigsäureäther successive die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe, wie die der gleichen Gruppe in dem Acetessigsäureester, durch eine äquivalente Menge von Natrium ersetzen lassen. Die Leichtigkeit, womit sich der Phenylsulfonessigsäureäther meinen Beobachtungen zufolge in kalter Kalilauge löst, deutet bereits auf die Bildung solcher salzartigen Verbindungen schon unter jenen Bedingungen hin.

III.  $\gamma$ -Alkylsulfonirte Fettsäuren der Formel:  
 $R \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Im völligen Gegensatz zu den Verbindungen der  $\beta$ -Ketonsäuregruppe stellen die  $\gamma$ -Ketonsäuren ausserordentlich beständige Verbindungen dar. So lässt sich z. B. die einfachste unter diesen, die  $\beta$ -Acetylpropionsäure, unzersetzt destilliren, wird von Brom<sup>1)</sup> in ätherischer Lösung in ein Dibromsubstitut verwandelt und giebt erst bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch hauptsächlich Kohlendioxyd und Essigsäure.

Die einfachste der diesen  $\gamma$ -Ketonsäuren entsprechenden schwefelhaltigen Säuren, mit aromatischem Radikale, ist die  $\beta$ -Phenylsulfonpropionsäure, welche bislang noch nicht beschrieben wurde. Um dieselbe auf ihr Verhalten gegen Agentien prüfen und daraus Schlüsse auf etwa stattfindende Analogien mit der Lävulinsäure ziehen zu können, schien die Darstellung der Verbindung angezeigt.

$\beta$ -Phenylsulfonpropionsäure:  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Darstellung. Man erhält die Säure leicht aus  $\beta$ -Jodpropionsäure<sup>2)</sup> und Benzolsulfinsäure. Moleculare Mengen der Verbindungen werden in Wasser mit kohlen-saurem Natrium neutralisirt, worauf man die Lösung anfangs im Wasserbade eindampft und schliesslich, wenn keine Wasserdämpfe mehr entweichen, über freiem Feuer unter Umrühren noch kurze Zeit bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, mit der Vorsicht, dass die dickölige Masse nicht stellenweise überhitzt wird. Nun nimmt man diese in Wasser auf, übersättigt mit Salzsäure, lässt sieden, um etwa vorhandene unzersetzte Sulfinsäure in Sulfonsäure und unlösliches Disulfoxyd zu zerlegen, filtrirt nöthigenfalls und bringt zur Krystallisation. Anfangs scheidet sich meistens durch Jod bräunlich gefärbte  $\beta$ -Phenylsulfonpropionsäure ab, während das weit leichter lösliche Kochsalz in der Mutterlauge bleibt. Das Roh-

<sup>1)</sup> C. Hell und E. A. Kehler: Ueber die Einwirkung des Broms auf Lävulinsäure; diese Berichte XVII, 1981.

<sup>2)</sup> Nach der kürzlich veröffentlichten Methode von V. Meyer (diese Berichte XIX, 3294) am zweckmässigsten darzustellen.

product wird durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser gereinigt<sup>1)</sup>).

Die Ausbeute ist fast quantitativ. 40 g Jodpropionsäure z. B. lieferten 40 g rohe Phenylsulfonpropionsäure, gegenüber 42.9 g, d. i. die theoretische Ausbeute<sup>2)</sup>).

0.3043 g der auf diese Weise dargestellten Phenylsulfonpropionsäure gaben bei der Verbrennung 0.5596 g Kohlensäure und 0.1270 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	50.5	50.2 pCt.
H	4.7	4.6 »

**Eigenschaften.** Die  $\beta$ -Phenylsulfonpropionsäure bildet, aus Wasser oder Weingeist, worin sie in der Hitze reichlich löslich ist, abgeschieden, glasglänzende Tafeln mit schräger Endfläche, an den Kanten schief auslöschend, also dem monoklinen oder triklinen Systeme angehörig; durch Parallelverwachsung mehrerer Tafeln entstehen häufig säulenförmige Gruppen. In kaltem Wasser ist die Verbindung wenig löslich, etwas reichlicher in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 123—124°. Erhitzt man sie bis zur Destillation, so tritt Geruch nach schwefliger Säure und Mercaptan auf, und es bleibt eine schmierige Masse, die grösstentheils in wässrigem Natriumcarbonat unlöslich ist, dagegen sich in Aether löst. Diese Lösung hinterlässt aber beim Eindunsten keine krystallisirbare Substanz.

**Kaliumsalz.** Die syrupöse wässrige Lösung des Salzes erstarrt im Exsiccator zu einer langfaserigen Masse, die in Wasser ausnehmend löslich ist, weit weniger in absolutem Alkohol. Aus der heiss gesättigten Lösung in wasserfreiem Weingeist scheidet sich das Salz beim Erkalten in langen, stark glasglänzenden, hygroskopischen, durchsichtigen, farblosen Nadeln mit fast pyramidaler Begrenzung ab<sup>3)</sup>, welche  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser enthalten, die beim Erhitzen bis auf 100°, wobei des Salz ohne sich zu zersetzen schmilzt, entweichen.

	Gefunden im lufttrocknen Salze	Ber. für $1\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	9.5 bezw. 9.4	9.7 pCt.

<sup>1)</sup> Etwa in der Lösung der Säure enthaltenes Jod lässt sich leicht durch Siedenlassen derselben verflüchtigen.

<sup>2)</sup> Sämmtliche Jodpropionsäure wird übrigens wohl niemals in das Phenylsulfonsubstitut überzuführen sein, denn regelmässig wird die anfangs neutrale Lösung der beiden Salze beim Eindunsten sauer, was auf eine Nebenzersetzung der Jodpropionsäure hinzudeuten scheint.

<sup>3)</sup> Wo das Salz unter dem Mikroskope parallele Kanten zeigte, fand mein Hr. College Kloos stets orientirte Auslöschung; daher hat es den Anschein, als wenn die Krystalle, von denen Messungen übrigens kaum ausführbar sein würden, rhombisch ist.

Gefunden		Berechnet
im entwässerten Salze		
Ka	15.6	15.5 pCt.

**Baryumsalz.** Aus der wässrigen Lösung in Gestalt einer gummiartigen Masse hinterbleibend, die in Wasser leicht löslich ist.

**Ammoniumsalz.** Die mit Ammoniak neutralisirte wässrige Lösung der Säure wird beim Eindunsten sauer und hinterlässt eine leicht lösliche, strahlig krystallinische Masse.

**Aethylester.** Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure erhalten. Ein dickes, gelbliches, geruchloses Oel, welches mit Alkohol, wie auch mit Aether mischbar ist und in Wasser sich nicht löst. Durch Behandlung von  $\beta$ -Jodpropionsäureäthyläther mit benzolsulfinsaurem Natrium in Alkohol unter gewöhnlichem Drucke, wie auch im geschlossenen Rohre bei 100°, scheint die Verbindung nur in ganz untergeordneten Mengen zu entstehen. Hier wie dort resultirte unter starkem Sauerwerden der Flüssigkeit ein in Wasser und auch in wässriger Sodalösung unlösliches dickliches Oel — beim Erhitzen der Componenten im geschlossenen Rohre unzweifelhaft neben reichlichen Mengen Aethyläthers — welches bei seiner Verseifung nur minimale Mengen von  $\beta$ -Phenylsulfonpropionsäure gab.

Der zu den Versuchen benutzte  $\beta$ -Jodpropionsäureester war durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure auf  $\beta$ -Jodpropionsäure dargestellt worden. Er siedete constant, aber unter geringer Abscheidung von Jod, zwischen 200 und 202°, annähernd übereinstimmend mit der Angabe von Wichelhaus<sup>1)</sup>, wonach die Verbindung bei 200°, und mit der von L. Wolff<sup>2)</sup>, wonach dieselbe bei 202° sieden soll. Der von Lewkowitsch<sup>3)</sup> durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Salzsäure erhaltene Ester, der zwischen 160 und 170° siedete, ist hiernach jedenfalls kein reines Product gewesen.

Nach einer von Hrn. Dr. W. Otto gütigst ausgeführten Elementaranalyse gaben 0.3026 g meines Productes 0.2915 g Kohlensäure und 0.1140 g Wasser und 0.440 g desselben 0.4531 g Jodsilber.

	Theorie	Versuch
C	26.3	26.3 pCt.
H	4.0	4.2 »
J	55.7	55.7 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte I, 25.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 128.

<sup>3)</sup> Darstellung von Nitrofettsäuren Journ. für prakt. Chem. (N. F.) XX, 159.

Nach W. Otto besass der Ester bei 15° das spezifische Gewicht 1.6789. Henry fand dasselbe zu 1.707.<sup>1)</sup>

Amid. Aus dem Aether durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak dargestellt. In heissem Wasser, auch in Alkohol leicht lösliche, bei 123—124° schmelzende Tafeln oder Säulen von nicht sehr ausgesprochenem Perlmutterglanz. Auslöschung orientirt. Durch das Flächenpaar, wonach die Krystalle langgestreckt sind, erblickt man ein höchst symmetrisches Axenbild, die Mittellinien senkrecht zu diesem Flächenpaar. Die Krystalle gehören hiernach dem rhombischen Systeme an (Kloos).

#### Verhalten gegen Chlor und Brom.

Während, wie oben angegeben wurde, die  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure in wässriger Lösung durch Chlor leicht in Kohlendioxyd und ein Substitut des Aethylphenylsulfons übergeführt wird, wirkt das Agens auf die isomere Verbindung sogar unter günstigeren Bedingungen, bei Gegenwart von Jod, nicht ein. Ebenso Brom. Aus einer mit 1 Molekül desselben versetzten wässrigen Lösung der  $\beta$ -Phenylsulfonpropionsäure krystallisirte, nachdem sie mehrere Tage im geschlossenen Rohre auf etwa 100° erwärmt war, beim Verdunsten nur wieder unveränderte Säure heraus.

Verhalten gegen Kali. Auch gegen dieses Agens zeigt die  $\beta$ -Phenylsulfonpropionsäure zum Unterschiede von der entsprechenden  $\alpha$ -Säure, wie von den  $\beta$ -Ketonsäuren, eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Nachdem das Kaliumsalz der Säure einige Stunden unter Zusatz von überschüssigem Kali auf etwa 180° erhitzt war, konnte der wässrigen Lösung der anscheinend ganz unverändert gebliebenen Masse durch Aether nichts entzogen werden. Sulfonbildung hatte also nicht stattgefunden. Beim Erhitzen der Masse im geschlossenen Rohre auf etwa 280° scheint völlige Zersetzung einzutreten. Der Rohrinhalt roch entschieden nach Benzol und entwickelte beim Uebergiessen mit salzsäurehaltigem Wasser Geruch nach schwefliger Säure und auch Mercaptan.

Verhalten gegen Wasserstoff in statu nascenti. Gegen Wasserstoff verhält sich die  $\beta$ -Phenylsulfonpropionsäure wie die  $\alpha$ -Verbindung und die anderen derselben Reihe angehörnden  $\beta$ -alkylsulfonirten Fettsäuren. Zink und Salzsäure veränderten die Säure auch bei tagelanger Einwirkung nicht, wogegen Natriumamalgam dieselbe inner-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXXI, 128. Die Temperatur, auf welche sich die Angabe bezieht, findet sich in der Abhandlung nicht.

halb verhältnissmässig kurzer Zeit, unter Abspaltung der Gruppe  $C_6H_5SO_2$  als sulfinsaures Salz reducirte.

Die im Vorstehenden entwickelten Thatsachen gestatten die folgenden Regeln als Schlussfolgerungen.

Alkylsulfonirte Fettsäuren mit aromatischem Alkyle, worin  $SO_2$  und  $COOH$  direct mit einander verbunden (Phenylsulfonameisensäure) oder durch zwei Methylenradikale getrennt sind ( $\beta$ -Phenylsulfonpropionsäure), lassen sich schwer oder nicht in Kohlendioxyd und Sulfone bezw. Sulfinssäure spalten.

Alkylsulfonirte Fettsäuren mit aromatischem Alkyle, in welchen die beiden charakterisirenden Radikale durch ein Methylen oder ein monoalkylirtes Methylen getrennt sind (Phenylsulfonessigsäure bezw.  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure), unterliegen leicht der Sulfonspaltung.

Jene Säuren entsprechen demnach den der Ketonspaltung nicht oder schwer zugänglichen  $\alpha$ - bezw.  $\gamma$ -Ketonsäuren, diese hingegen stellen sich den leicht in Kohlendioxyd und Acetone zerlegbaren  $\beta$ -Ketonsäuren an die Seite <sup>1)</sup>.

Die Arbeiten über die der Ketonsäuren entsprechenden schwefelhaltigen Verbindungen werden fortgesetzt. Zunächst soll das Verhalten derselben gegen Stickstofftrioxyd, Salpetersäure und Hydrazin untersucht werden. Es wird beabsichtigt, dabei auch alkylsulfonirte Fettsäuren mit dem Radikale eines der Paraffinreihe angehörenden Kohlenwasserstoffs (z. B. Aethylsulfonessigsäure) in den Kreis der Untersuchung herinzuziehen und diese auf die alkylsulfonirten Butter-säuren auszudehnen.

<sup>1)</sup> Vergl. die Arbeit von M. Ceresole (a. a. O.), worin zuerst die Gesetzmässigkeiten präcisirt worden sind, nach welchen sich das beregte Verhalten der verschiedenen Ketonsäuren regelt. Hiernach sind auch diejenigen dieser Verbindungen, worin Carbonyl und Carboxyl durch einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest getrennt vorkommen, wie die Benzoyl-benzoösäure, beständiger Art.



## 18. C. Schall: Zur Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 27. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es mögen hiermit noch einige Verbesserungen des Apparates (diese Berichte XX, 1828) erwähnt werden. Statt des geschlossenen Manometers *D* verwende ich ein offenes. Beide Schenkel können durch Kautschuck in Verbindung gesetzt sein. Mit einer Quecksilbersäule von 80—90 cm lässt sich alsdann jede beliebige Verdünnung bewirken. Die Arme des *U*-Rohrs *E* und *m* communiciren durch Luftpumpenschlauch mit einander. Derselbe ist zweckmässig mit Oel zu tränken, doch geht es auch ohne dies Verfahren. An Stelle des Quetschhahnes *n* kommt ein Glashahn. Die Resultate sind sehr befriedigend, namentlich wenn man mit dem Ablesen ein paar Stunden wartet. Beim Evacuiren senkt man *E* möglichst tief, schiebt dagegen gleicherweise in die Höhe, wenn das Wasser in *E* nach *m* zurücksteigen soll. Es fällt dann das Quecksilber bei *S* weniger. Die Differenz des Druckes in *m* und *A* ist am besten derartig, dass beim Oeffnen von *l* das Quecksilber nur langsam zurücksteigt. Dieser Differenz entspricht eine bestimmte Höhe des Wasserspiegels in *m*, welche sich aus der Menge der eingeworfenen Substanz und der muthmasslichen Dichte sehr bald mit Leichtigkeit abschätzen lässt. Das Verfahren ist physikalisch genau, sobald man die Luft in *A* trocknet (durch Einschieben einer mit concentrirter Schwefelsäure benetzten Röhre zwischen *A* und *m*, Evacuiren und Lufteinlassen) und sobald Luft und Dampf der Substanz ohne Einwirkung auf einander. Bei der genauen Formel muss zu dem Dampfvolumen *v* eigentlich das der freien Substanz entsprechende gefügt werden. Bei niederem Druck ist dies entschieden zu vernachlässigen. Ich führe noch ein paar Bestimmungen an:

Substanz	Gewicht g	Volum ccm	Temperatur in der Messröhre °C.	Barometer- stand Wasser- dampf- Tension mm	Dichte		Temperatur i. i. erh. Rohr °C.
					ge- funden	be- rechnet	
$\alpha$ -Naphtol	0.0129	2.28	17	704.5	5.01	4.97	300
Jod	0.0350	3.45	17.4	720	8.807	8.79	4—500
»	0.0306	3.00	13.2	709.7	8.85	»	»

Ein Referat über meine erste Mittheilung (diese Berichte XVIII, 2068) unter ähnlichem Titel, welches in den Beiblättern der Pogg. Ann. erschienen<sup>1)</sup>, äussert Zweifel an genügender Grösse der von mir bei der Dumas'schen Methode s. Z. angewandten Gefässe. Referent

<sup>1)</sup> In den beiden Endformeln ist daselbst aus Versehen der Factor  $\frac{760}{B}$  ausgelassen.

hat dabei augenscheinlich die physikalische Bestimmung der Dichte, nicht die des Moleculargewichts im Auge gehabt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Für letztere genügen, wie sich mit Schärfe nachweisen lässt, 25–30 ccm im Lichten haltende Ballons, wobei nicht einmal alle Correctionen angebracht zu sein brauchen (siehe auch Pawlowsky, diese Berichte XVI, 1298). Bei dem Dampfgewicht verschwinden gegen den Wägefehler die übrigen, wenn das Volumen klein. Sei ersteres = D, letzteres = V,  $\lambda$  = Schwere eines Cubikcentimeters Luft von gleichem Druck und Temperatur des Dampfes, so ist die allgemeine Formel für Dampfdichten  $d = \frac{D}{V\lambda}$  und es wird ein Fehlermaximum entstehen, wenn

$$d \pm F = \frac{D \pm F}{(V \mp f')(\lambda \mp f'')},$$

woraus

$$\pm F = \pm d \frac{f' \pm \lambda (f' \lambda \mp f' f'')}{D}.$$

Da  $f'$  und  $f''$  mit A und  $f'$  multiplicirt werden, so folgt das Ueberwiegen des Einflusses von  $f$ . Der Wägefehler am Dampfgewicht hängt bekanntlich ab: 1. von der Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit in: 2. der Correction betr. den Luftauftrieb; 3. der Wagonempfindlichkeit. No. 1 ist damals von mir nicht in die Berechnung eingeführt worden. — Bei Benutzung eines Volumometers statt des Auswägens, die ich s. Z. vorschlug, umgeht man den, bei grösseren Ballons nicht zu vernachlässigenden Einfluss eines hohen specifischen Gewichts der Substanz, bei relativ niederem Kochpunkt. Die Fehler an V können bei einiger Sorgfalt dergestalt 0.02 ccm nicht überschreiten, das benutzte Thermometer kann um  $\pm 1^\circ\text{C}$ . differiren, wodurch V betreffs der Ausdehnung des Glases 0.0001 ccm unsicher wird, die ferner dadurch bewirkte Aenderung von  $\lambda$  darf vernachlässigt werden. Bezeichnen wir die Differenz, welche durch Verschwinden der Luftfeuchtigkeit am Gewicht eines Cubikcentimeters Luft entsteht  $\pm f''$ , mit  $f_d$  den Wägefehler, so ist:

$$D \pm f = D \pm f_d \pm f''' (V \pm f_v) \pm k f_v.$$

Setzen wir die letzten beiden Glieder gleich Null,  $f_d = 0.0001$  g (an guter Waage, bei leichten Gefässen, 2–3g wiegend),  $V = 5$  ccm,  $f''' = 0.000006$  g (B = 720 mm,  $t = 30^\circ$ , zur Hälfte mit Wasserdampf gesättigt). Es ergiebt sich  $f = 0.00013$ ,  $f' \lambda = 0.00004$  (wobei  $d$  zu 2 angenommen,  $\lambda = 0.0012$ ,  $f' = 0.0201$ ). Nunmehr ist  $\pm F = \frac{0.00034}{D}$ . Für F soll aber das zulässige

Maximum  $0.03 \left( < \frac{1}{28.37} \right)$  betragen. Dann werthet sich D zu 0.011 gr aus.

Es wiegt bei  $100^\circ\text{C}$ , 1 ccm Dampf von 760 mm Druck und der Dichte 2 etwa 0.0018 g. D würde also ca. 6 ccm Dampf entsprechen. Dabei ist der ungünstigste Fall gesetzt. Im Mittel wird also 5 ccm Balloninhalt, wie ich s. Z. angab, noch immer genügen, da wo keine grösseren Abweichungen als die gegebenen zu erwarten. Für hohe Dichten wird man selbstverständlich etwas mehr nehmen müssen. Experimentell erhielt ich Acetaldehyd 1.54 berechnet 1.52. Benzol 2.66, berechnet 2.69, Paraldehyd 4.60, berechnet 4.57 Das Resultat ist für den Chemiker der kleinen verwendbaren Substanzmenge wegen nicht ohne Interesse.

19. O. Billeter und A. Strohl: Ueber die Einwirkung von Thiophosgen auf secundäre Amine. II.

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Billeter.)

Die Untersuchung, über welche unter obigem Titel eine erste Mittheilung in diesen Berichten erschienen ist<sup>1)</sup>, ist noch nicht abgeschlossen. Indess darf ich doch nicht länger zögern, über deren Fortgang zu berichten, da einerseits eine mehr oder weniger abgerundete Reihe von Resultaten vorliegt, andererseits mein Mitarbeiter, Hr. A. Strohl, verhindert ist, sich an der Fortsetzung der Arbeit zu betheiligen.

Zunächst ein Wort über das Thiophosgen. Dieser Körper wird im hiesigen Laboratorium seit mehr als 2 Jahren<sup>2)</sup> nach der Methode dargestellt, über welche Hr. Klason kürzlich berichtet hat, d. h. durch Reduction von Perchlormethylmercaptan mit Zinnchlorür. Hr. Dr. Kern, Farbenfabrikant in Basel, hatte an deren Ausarbeitung namhaften Antheil, da der Körper in technischer Hinsicht Interesse zu bieten versprach. Infolge dessen war eine Veröffentlichung unterblieben. Erst im Laufe des vergangenen Sommers hatte ich an der Jahresversammlung der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft darüber berichtet, bevor Klason's Mittheilung erschienen war, und ohne von dessen früherer schwedischer Publication Kenntniss zu haben. Ueber die Darstellungsweise ist den von Klason gemachten Angaben nichts Wesentliches beizufügen. Der Siedepunkt des reinen Thiophosgens wurde zu  $72.8^{\circ}$  ( $b = 730$  mm), sein spec. Gewicht bei  $15^{\circ}$  zu 1.5085 gefunden.

Den früher beschriebenen bisubstituirten Thiocarbaminchloriden hat Hr. Strohl zugefügt das

Propylphenylthiocarbaminchlorid,  $CSClNC_6H_5.C_3H_7$ .

Das zu verwendende Propylanilin wurde nach Hepp aus Natriumacetanilid und Propyljodid gewonnen und durch Umkrystallisiren des Chlorhydrates aus Alkohol gereinigt. Es siedete constant bei  $220^{\circ}$  (unter einem Druck von 727 mm, Thermometer ganz im Dampf). Das Chlorid krystallisirt aus Petroleumäther in dicken, farblosen Prismen, die gegen feuchte Luft viel beständiger sind, als die Aethyl- und Methylverbindungen<sup>3)</sup>. Schmelzpunkt  $36^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1629.

<sup>2)</sup> Zuerst von A. Steiner und dem Berichterstatter.

<sup>3)</sup> Das Aethylphenylthiocarbaminchlorid wird am leichtesten vollkommen rein und farblos erhalten durch Umkrystallisiren aus reinem Aether.



Ferner wurden dargestellt:

Dipropylthiocarbanilid,  $\text{CS}(\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$ .

Grosse, tafelförmige, farblose Krystalle, Schmp. 103.5°.

Methylpropylthiocarbanilid,  $\text{CS} \begin{matrix} (\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \\ (\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7) \end{matrix}$

erhalten, sowohl aus dem Methylchlorid und Propylanilin, wie aus dem Propylchlorid und Methylanilin, in Form von gut ausgebildeten farblosen Prismen. Schmp. 56.5°.

Aethylpropylthiocarbanilid,  $\text{CS} \begin{matrix} (\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ (\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7) \end{matrix}$

aus Aethylchlorid und Propylanilin und umgekehrt. Farblose glänzende Tafeln. Schmp. 66.3°.

Wir haben natürlich auch versucht, den Tetraphenylthioharnstoff von Bernthsen und Friese zu erhalten, den Hr. Bergreen <sup>1)</sup> dargestellt zu haben angiebt. Die Reaction zwischen Thiophosgen und Diphenylamin ist indessen weit weniger glatt, als bei den alkylierten Anilinen. Es ist deshalb von einer weiteren Verfolgung derselben vor der Hand Abstand genommen worden.

Was die allgemeinen Eigenschaften dieser Reihe von völlig substituirten normalen Thioharnstoffen angeht, so sei noch erwähnt, dass sie sich leicht und ohne Veränderung in Eisessig, concentrirter Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte auflösen. Auch kochende Salzsäure ist ohne Einwirkung. Dagegen wird bei kurzem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° die secundäre Base in glatter Weise abgespalten.

Mit Alkoholen und Phenolen, sowie mit Thioalkoholen und Thiophenolen resp. geeigneten Metallderivaten dieser Verbindungen setzen sich die beschriebenen Thiocarbaminchloride glatt um; es entstehen die Ester der entsprechenden disubstituirten Thio- und Dithiocarbaminsäuren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1965. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass ich ebenfalls vorläufige Versuche angestellt hatte über die Einwirkung von Thiophosgen auf Alkohol und Natriumäthylat, dieselben aber aus Mangel an Zeit nicht weiter verfolgen konnte. Eigenthümlich war dabei die Beobachtung, dass die beim Zusammengiessen von Thiophosgen und Alkohol sich entwickelnden Gase (wesentlich COS und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) an der Luft sich spontan entzündeten.

Aethylphenylthiourethan,  $\text{CS} \begin{cases} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$

wird erhalten durch etwa 20stündiges Digeriren von Aethylphenylthiocarbaminchlorid in ätherischer Lösung mit einem Ueberschuss von Natriumäthylat. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung destillirt unter einem Druck von 12 mm fast vollkommen constant bei  $143.6^\circ$  und verdichtet sich bei Mitteltemperatur zu einer farblosen und geruchlosen Flüssigkeit von 1.066 spec. Gewicht bei  $15^\circ$ . Bei anhaltendem Abkühlen, rascher nach dem Behandeln mit concentrirter Salzsäure, erstarrt die Verbindung zu einer farblosen spiessigen Krystallmasse. Schmp.  $18^\circ$ .

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Schwefel	15.14	15.19	15.44	15.81 pCt.
Stickstoff	7.2	—	—	6.7 „

Von dem isomeren Liebermann'schen Aethylester des sogen. Phenylthiourethans<sup>1)</sup> unterscheidet sich der neue Körper auffallend durch seine grosse Beständigkeit. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird er nicht verändert; diese Behandlung bietet sogar ein vorzügliches Mittel ihn vollends zu reinigen. (Schwefelbestimmung [III.] wurde mit dem so gereinigten Product vorgenommen.) Vollständige Zersetzung tritt erst ein bei 9stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf  $150^\circ$ . Beim Oeffnen entweichen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen Aethylanilinchlorhydrat, durch Ueberführen in das bei  $57^\circ$  schmelzende Thiocarbaminchlorid leicht zu charakterisiren. 20 procentige Schwefelsäure blieb auch bei 9stündigem Erhitzen auf  $150^\circ$  ohne Einwirkung.

Aethylphenylthiocarbaminsäurephenylester,

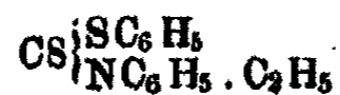


entsteht beim Erwärmen von dem entsprechenden Thiocarbaminchlorid mit Phenol; die Umsetzung beginnt bei  $80^\circ$  unter lebhafter Salzsäureentwicklung und ist beendet, wenn die Temperatur auf  $150^\circ$  gestiegen ist. Durch successive Behandlung mit Aether und Petroleumäther, welche harzige Nebenproducte ungelöst lassen, und schliessliches Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper rein erhalten. Der Ester bildet farblose platte Nadeln, leicht in Aether und Alkohol, viel schwerer in Petroleumäther löslich. Schmelzpunkt  $69.2^\circ$ .

	Gefunden	Berechnet
Schwefel	12.63	12.45 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 143.

## Aethylphenyldithiocarbaminsäurephenylester,



Die Umsetzung zwischen Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Thiophenol vollzieht sich leicht und vollständig schon auf dem Wasserbade unter stürmischer Salzsäureentwicklung. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, den Körper zu reinigen. Er bildet derbe farblose Nadeln, die sich am Licht gelb färben; löslich in 9 Theilen siedenden, 200 Theilen kalten absoluten Alkohols, wenig löslich in Aether. Schmelzpunkt 127.8°.

	Gefunden	Berechnet
Schwefel	28.34	28.44 pCt.

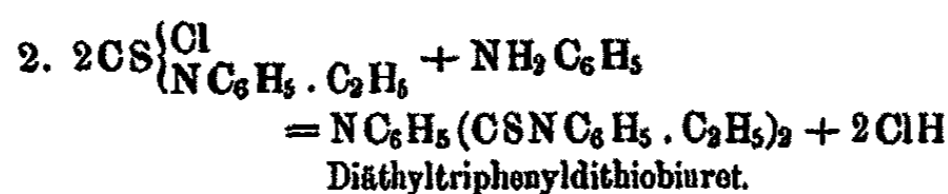
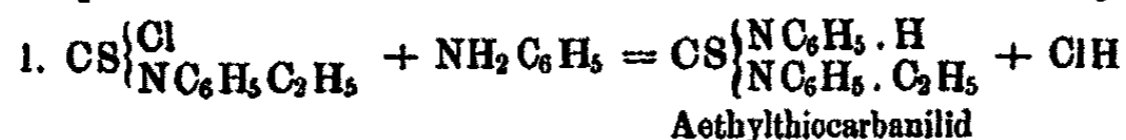
Aethylphenyldithiurethan,  $\text{CS} \begin{cases} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$ 

Diese bereits von Bernthsen und Friese <sup>1)</sup> dargestellte Verbindung bildet sich glatt bei mehrstündigem Digeriren der ätherischen Lösung des Thiocarbaminchlorids mit Natriummercaptid in geringem Ueberschuss (weit weniger gut mit Bleimercaptid).

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich der Körper in sehr gut ausgebildeten, durchsichtigen Prismen ab und wird so am schönsten erhalten. Zur Reinigung ist es allerdings bequemer, wie Bernthsen und Friese empfehlen, die Krystallisation durch Erkaltenlassen der heissgesättigten Lösung zu bewirken. Den Schmelzpunkt fand ich constant zu 66.4° (gegenüber 68.4°, Bernthsen und Friese).

	Gefunden	Berechnet
Schwefel	28.34	28.44 pCt.

Während die disubstituirten Thiocarbaminchloride mit einem weiteren Moleküle eines secundären Amins quaternäre Harnstoffe liefern, so war zu erwarten, dass sie sich mit primären Aminen in zweifacher Weise umsetzen würden, je nachdem nur eines der verfügbaren Wasserstoffatome der Base oder aber beide in Reaction treten. Im ersten Fall ist die Bildung eines tertiären Harnstoffes, im zweiten diejenige eines pentasubstituirten Dithiobiurets vorauszusehen. Zum Beispiel:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 568.

Ueber die thatsächlich erzielten Resultate wird Hr. Strohl, welcher diesen Theil der Untersuchung ausgeführt hat, an anderer Stelle eingehender berichten. Im Folgenden das Wesentliche davon.

Die Bildung eines tertiären Thiobarnstoffs erfolgt in der That neben derjenigen des Chlorhydrates der angewandten Base nach Gleichung 1 beim Vermischen von 1 Molekül eines Thiocarbaminchlorids mit 2 Molekülen einer primären Base. Doch lässt sich die Reaction nur unter gewissen Bedingungen in annähernd glatter Weise auf die genannte Umsetzung beschränken.

Zwischen Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Anilin verläuft z. B. der Process folgendermaassen: Beim Vermischen der Ingredienzien tritt zunächst unter Temperaturerniedrigung Verflüssigung ein; hierauf steigt das eingesenkte Thermometer auf etwa 30° und die Masse erstarrt krystallinisch. Nach einigen Augenblicken aber erfolgt plötzlich erneutes Steigen der Temperatur bis auf 140°, wobei sich das Reactionproduct, unter Auftreten von deutlichem Senfölgerruch von neuem verflüssigt. Zuletzt, am raschesten wenn noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden war, erstarrt das Gemisch definitiv und besteht alsdann wesentlich aus Thiocarbanilid und Aethylanilinchlorhydrat.

Wird dagegen die Reaction nach dem ersten Festwerden durch rasches Abkühlen unterbrochen, so enthält das Product, neben Anilinchlorhydrat und etwas Anilin (durch angesäuertes Wasser zu trennen) im Wesentlichen den gesuchten tertiären Harnstoff, der leicht durch Alkohol in Lösung gebracht und daraus durch Krystallisation gereinigt werden kann. Er besitzt die von Gebhardt<sup>1)</sup> beschriebenen Eigenschaften. Schmelzpunkt 88° (89° G.). Schwefel gefunden 12.47 und 12.52 pCt. gegenüber den von der Theorie verlangten 12.50 pCt. Sein leichtes Zerfallen in Aethylanilin und Phenylsenföl (Gebhardt loc. cit.) wurde noch durch eine Dampfdichtebestimmung constatirt: gefunden (im Diphenylamindampf durch Luftverdrängung) 4.598 statt 4.432. Dass der Harnstoff sich mit Anilin umsetzt unter Bildung von Thiocarbanilid ist ebenfalls schon von Gebhardt gezeigt worden. Durch einen besonderen Versuch wurde dargethan, dass dieselbe Umsetzung, und zwar schon bei Wasserbadtemperatur, erfolgt, wenn statt des freien Anilins dessen Chlorhydrat zur Verwendung kommt. Man könnte also annehmen, dass der tertiäre Harnstoff, wenn nicht gekühlt wurde, diese Umsetzung gewissermaassen im Entstehungszustand erfahren hätte. Mit diesen Worten ist allerdings nicht viel gesagt und namentlich für die beträchtliche Wärmeentwicklung kaum eine ausreichende Erklärung geschaffen. Das Auftreten von Phenylsenföl ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2090.

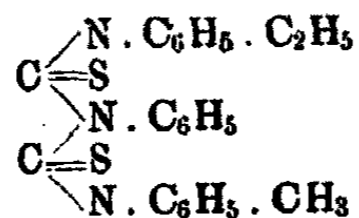
ohne Zweifel einer theilweisen, secundär durch die Temperaturerhöhung bewirkten Dissociation des tertiären Harnstoffs zuzuschreiben.

Bei der besprochenen Reaction hatte sich eine kleine Menge eines in Alkohol schwer löslichen Körpers gebildet, der mit dem sogleich zu behandelnden Dithiobiuret identisch ist.

Da Gebhardt bereits eine Reihe tertiärer Thioharnstoffe beschrieben hat und dieselben aus Senföl und Amin weit bequemer zu gewinnen sind, als nach obiger Reaction (1), so wurde die letztere vor der Hand nicht weiter verfolgt.

Vorgang (2) lässt sich als zweite Phase des ganzen Processes auffassen. In der That setzen sich die tertiären Thioharnstoffe mit Thiocarbaminchloriden beim Erwärmen auf dem Wasserbade (zweckmässig unter Zusatz einer tertiären Base zur Fixirung des Chlorwasserstoffs) um unter Bildung von Körpern, deren Zusammensetzung derjenigen der erwarteten Dithiobiurets entspricht. Es sind mehr oder weniger lebhaft gelb gefärbte, meist in kleinen Nadelchen krystallisierende Verbindungen, sehr wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol löslich.

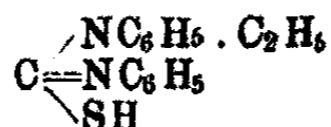
Indessen scheint die Constitutionsformel, zu welcher die durch Gleichung (2) ausgedrückte Auffassung von der Bildungsweise dieser Verbindungen führen musste, ihrem Verhalten nicht zu entsprechen. Wenn nämlich diese Bildung in zwei getrennten Phasen erfolgt und es treten in den beiden Phasen zwei verschiedene Thiocarbaminchloride in Reaction, so muss es, obiger Auffassung gemäss, für die Constitution des Productes vollkommen gleichgültig sein, welches von den beiden zuerst zur Einwirkung gelangt: Aus Anilin, Methyl- und Aethylphenylthiocarbaminchlorid sollte nur ein Körper entstehen können, beziehungsweise die Verbindung, welche aus Methylthiocarbamilid und Aethylphenylthiocarbaminchlorid gebildet wird, sollte identisch sein mit derjenigen, die aus Aethylthiocarbamilid und Methylphenylthiocarbaminchlorid entsteht. Beiden käme die Formel zu:



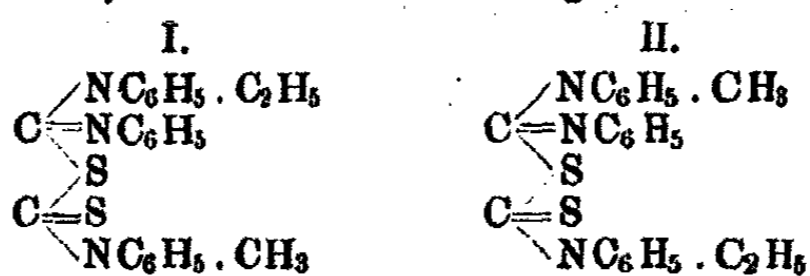
In Wirklichkeit werden aber je zwei verschiedene Verbindungen erhalten. Die Verschiedenheit beschränkt sich zwar je auf eine Schmelzpunktdifferenz von 1°. Angesichts der glatten Reaction, welcher die Körper ihre Entstehung verdanken, und der Leichtigkeit, mit welcher sie bei ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol gereinigt werden können, so dass bei mehrfacher Darstellung desselben Körpers in der Regel nach der ersten Krystallisation constanter Schmelzpunkt eintrat,

ist nicht daran zu zweifeln, dass der, wenn auch geringe Unterschied in den Schmelzpunkten als Beweis für die Nichtidentität je zweier Verbindungen anzusehen ist.

Die Erklärung für die Isomerie ist übrigens unschwer zu geben, wenn man sich erinnert, dass die unvollständig substituirten Thioharnstoffe und Thiamide überhaupt bei der Bildung von Derivaten sich so verhalten, als ob ein Wasserstoffatom am Schwefel säesse. Dem Aethylthiocarbanilid käme demnach, wenigstens in Bezug auf seine Derivate, folgende Constitutionsformel zu:



Daraus folgt für sein Umsetzungsproduct mit Methylphenylthiocarbaminchlorid die Formel I., während sich für die durch Vertauschen der Alkyle entstehende Verbindung die Formel II. ergibt:



Ein directer Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung wird nicht leicht ohne Weiteres zu erbringen sein, da nicht zu erwarten ist, dass die Zersetzungsproducte einer Verbindung von obiger Constitution z. B. mit concentrirter Salzsäure verschieden sein werden von denjenigen eines Isomeren, das sich vom normalen Biuret ableitet. Doch soll versucht werden das Ziel auf indirectem Wege zu erreichen.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt:

Dimethyltriphenyldithiobiuret,  $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)_2$ .

Schwach gelblich gefärbte, glänzende Nadelchen. Schmp.  $202.5^\circ$ . Kaum in kaltem und nur schwierig in siedendem Alkohol, leicht in Chloroform, kaum in Aether löslich. Krystallisirt am besten durch Diffusion der Chloroformlösung in Alkohol. Schwefel, gefunden 16.27 pCt., berechnet 16.37 pCt. Stickstoff, gefunden 10.46 pCt., berechnet 10.74 pCt.

Diäthyltriphenyldithiobiuret,  $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Lebhaft citronengelbe, glänzende Nadeln. Schmp.  $158^\circ$ . Etwas leichter löslich als die Methylverbindung. Schwefel, gefunden 15.25 pCt., berechnet 15.27 pCt. Stickstoff, gefunden 9.76 pCt., berechnet 10.02 pCt.

Methyläthyltriphenyldithiobiuret,  $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

a) Aus Methylphenylthiocarbaminchlorid und Aethylthiocarbanilid. Kleine derbe, vielfächig schimmernde Nadeln von hellgelber Farbe.

Schmp. 157.5°. Löslichkeit wie die vorigen. Schwefel, gefunden 15.89 pCt., berechnet 15.80 pCt. Stickstoff, gefunden 10.22 pCt., berechnet 10.37 pCt.

b) Aus Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Methylthiocarbanilid. In Aussehen und Löslichkeit nicht von (a) zu unterscheiden. Schmelzpunkt 156.5°. Schwefel, gefunden 15.85 pCt. Stickstoff, gefunden 10.04 pCt., berechnet s. a).

Dipropyltriphenyldithiobiuret,  $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3(C_3H_7)_2$ .

Lebhaft gelbe glänzende Nadeln. Schmp. 153.7°. Schwefel, gefunden 14.28 pCt., berechnet 14.32 pCt.

Methylpropyltriphenyldithiobiuret,  
 $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3CH_3 \cdot C_3H_7$ .

a) Aus dem Methylchlorid und Propylthiocarbanilid. Kleine schwefelgelbe glänzende Pyramiden. Schmp. 110°. Etwas leichter löslich in Alkohol als die vorhergehenden.

b) Aus dem Propylchlorid und Methylthiocarbanilid. Aeussere Eigenschaften und Löslichkeit wie bei a). Schmp. 111°. Die Umsetzung ist in beiden Fällen weniger glatt als sonst und die Reindarstellung bot einige, wenn auch nicht sehr erhebliche, Schwierigkeiten. Schwefel, gefunden a) 15.31 pCt., b) 15.29 pCt., berechnet 15.27 pCt.

Aethylpropyltriphenyldithiobiuret,  $C_2S_2N_3(C_6H_5)_3C_2H_5 \cdot C_3H_7$ .

a) Aus Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Propylthiocarbanilid. Hellgelbe glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 165.8°. Aeusserst wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol (etwa dem 50 fachen Gewicht) löslich.

b) Aus dem Propylchlorid und dem Aethylharnstoff. Unterscheidet sich von (a) nur durch den Schmelzpunkt von 165°.

Schwefel gef. (a) 14.69 pCt., (b) 14.75 pCt.; ber. 14.78 pCt.

Das zur Darstellung der zuletzt beschriebenen Verbindungen erforderliche

Propylthiocarbanilid,  $CSN_2(C_6H_5)_2C_3H_7 \cdot H$ , dargestellt durch Vereinigung von Propylanilin und Phenylsenföf auf dem Wasserbade, stellt glänzende farblose Nadeln dar vom Schmelzpunkt 104.3°. Leicht löslich in Alkohol. Mit concentrirter Salzsäure wird es schon unter der Siedetemperatur glatt in seine Componenten zerlegt.

Einige jetzt schon im Anschluss an die geschilderten Thatsachen sich aufdrängende Bemerkungen über die Constitution der Thioharnstoffe will ich noch zurückhalten, bis ein eingehenderes Studium derselben mir weiteres Material zu ihrer Begründung an die Hand gegeben haben wird. Doch will ich nicht unterlassen, zum Schluss die Erwartung auszusprechen, dass in dieser so oft ventilirten Frage namentlich die Umsetzung zwischen disubstituirten Thiocarbaminchloriden und primären Aminen vielleicht von einiger Bedeutung sein könnte. Bei dieser Umsetzung muss in der That zunächst ein normal constituirter tertiärer Harnstoff entstehen. Da dieselbe schon in der Kälte, d. h. ohne äussere Wärmezufuhr statt hat, so dürfte demnach, wenn ihr Verlauf ein ganz glatter wäre, daraus wohl mit grösserer Sicherheit auf die Constitution des entstehenden Productes, eines unvollkommen substituirten Thioharnstoffs, geschlossen werden, als aus der Umsetzung zwischen Guanidinen und Schwefelkohlenstoff, welche erst bei höherer Temperatur erfolgt und namentlich bei unvollständig substituirten Körpern nicht eben sehr glatt vor sich zu gehen scheint. Nun verläuft aber obige Reaction ebenfalls nicht vollkommen glatt; sie complicirt sich vielmehr, wie bei der Umsetzung zwischen Aethylphenylthiocarbaminchlorid und Anilin näher ausgeführt wurde, durch secundäre Vorgänge, die von sehr erheblicher Wärmeentwicklung begleitet sind. Da aber die letztere durch eben diese Vorgänge kaum eine genügende Erklärung findet, so muss ihre Ursache anderswo gesucht werden, und es ist nicht ausgeschlossen, dass eine moleculare Umlagerung des zunächst entstehenden normalen Thioharnstoffs dabei im Spiel ist. In wie weit meine Erwartung berechtigt ist, bin ich durch fernere Versuche zu erweisen bestrebt.

Neuchâtel. Chem. Laboratorium der Akademie.

20. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung der Natriumbisulfit-  
verbindung des Glyoxals auf aromatische Monamine.

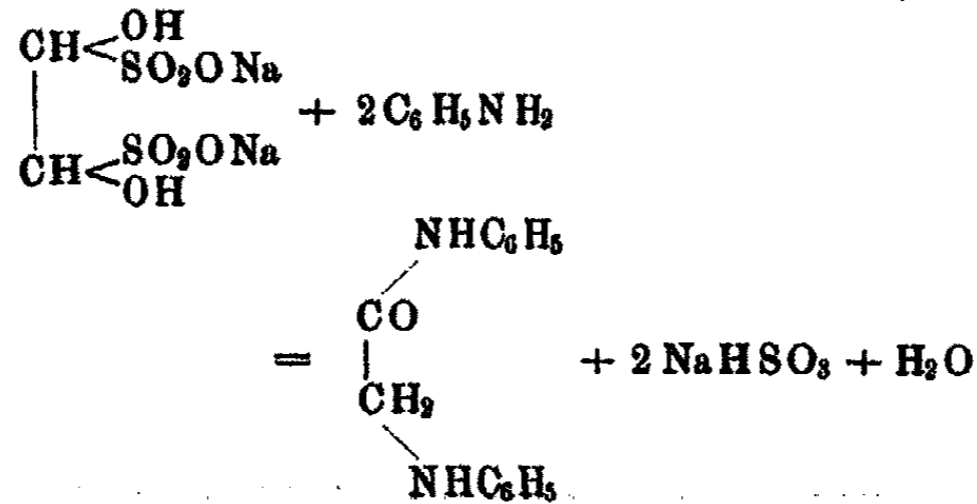
(Eingegangen am 10. Januar).

Die Körper, welche beim Zusammentreffen des Glyoxals mit Anilin und ähnlichen aromatischen Basen entstehen, sind bisher wenig untersucht worden. Der einzige Versuch in dieser Richtung wurde meines Wissens von Schiff unternommen. Derselbe erhielt aus Anilin und Glyoxal in alkoholischer Lösung eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{23}H_{24}N_4$ , über deren Constitution nichts näheres festgestellt wurde.



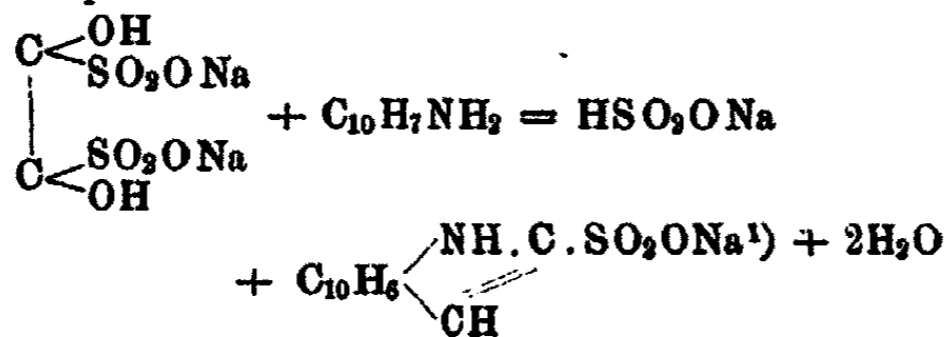
Einfacher verläuft nach meiner Erfahrung die Reaction, wenn man statt des freien Glyoxals dessen gut krystallisirende, beständige Verbindung mit Natriumbisulfit verwendet.

Man erhält beim Erhitzen der Componenten in verdünnt alkoholischer Lösung nach der Gleichung:



das Anilid der Anilidoessigsäure in quantitativer Ausbeute, indem ähnlich wie bei der Einwirkung von Alkalien auf Glyoxal oder aromatische Aldehyde, sowie beim Zusammentreffen von einwertigen Aldehyden mit Orthodiaminen, zwei Aldehydgruppen in eine Alkoholgruppe und eine Carboxylgruppe übergehen, welche dann weiter mit dem Anilin reagiren. Analog dem Anilin verhält sich *p*-Toluidin und wahrscheinlich auch *o*-Toluidin.

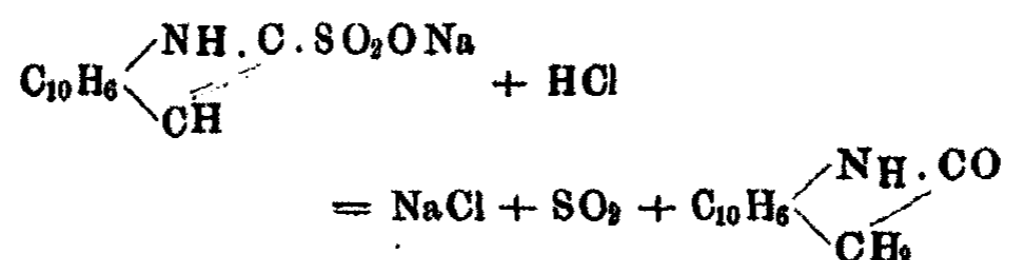
Dagegen verläuft die Reaction zwischen  $\beta$ -Naphthylamin und Glyoxalnatriumbisulfit in anderer Weise. Es kommt nämlich nur ein Molekül Glyoxal auf ein Molekül Aminbase zur Einwirkung und zwar werden die beiden Kohlenstoffatome des Doppelaldehyds zusammen mit dem Stickstoffatome und zwei Kohlenstoffatomen des Naphthylamins zur Bildung des fünfgliedrigen Indol- resp. Pyrrolringes verwendet. Die eine der beiden  $\text{SO}_2\text{ONa}$ -Gruppen des Glyoxalbisulfits tritt dabei in Form von saurem schwefligsaurem Natron aus, während die andere an ihrem Kohlenstoffatome haften bleibt. Dies Kohlenstoffatom tritt, wie später genauer nachgewiesen werden soll, in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoffatome, so dass also eine  $\alpha$ -Sulfosäure des Naphtindols oder Pseudonaphtindols entsteht.



<sup>1)</sup> Ebensogut ist die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \text{N:C.SO}_2\text{ONa} \\ \text{CH}_2 \end{array}$  möglich.

Aehnlich wie die Sulfosäuren des Benzols und Naphtalins beim Schmelzen mit Alkali in Phenole übergehen, geht diese Sulfosäure, während sie gegen Alkalien beständig ist, unter dem Einfluss concentrirter Mineralsäuren in schweflige Säure und Naphtoxindol über.

Die dabei zunächst entstehende Pseudoform des Naphtoxindols verwandelt sich sehr wahrscheinlich im Momente des Entstehens in die beständigere Atomgruppierung:



Dass der gebildete Körper wirklich ein Oxindol ist, geht daraus hervor, dass es sich durch salpetrige Säure nach dem von Baeyer aufgefundenen Verfahren in eine Isonitroverbindung umwandeln lässt, welche weiterhin durch Reduction und darauf folgende Oxydation in ein Isatin der Naphtalinreihe übergeht.

$\alpha$ -Naphtylamin verhält sich der  $\beta$ -Verbindung ganz analog.

Im Folgenden gebe ich das experimentelle Material.

Anilid der Anilidoessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Glyoxalnatriumsulfit wird mit der entsprechenden Menge Anilin (2 Moleküle) und verdünntem Alkohol, dessen Concentration so gewählt ist, dass sich beide Körper nahezu in Lösung befinden, 20—30 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten hat sich am Boden des Kolbens eine gelbliche feste Masse abgesetzt, welche sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in farblose oder schwach gelbliche Nadelchen vom Schmelzpunkt  $112--113^\circ$  verwandelt. Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen mit dem aus Chloressigsäure und Anilin gewonnenen Anilid der Anilidoessigsäure überein, nur der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden; nach früheren Angaben<sup>1)</sup> liegt derselbe bei  $110--111^\circ$ .

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C 74.34	74.49 pCt.
H 6.19	6.55 „
N 12.39	12.36 „

Toluidid der *p*-Toluidoessigsäure,  
 $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

Dieser Körper entsteht unter denselben Bedingungen wie der vorhergehende, wenn man statt des Anilins zwei Moleküle *p*-Toluidin in

<sup>1)</sup> Meyer, diese Berichte VIII, 1156.

Reaction treten lässt. Er bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 135°, welche in Wasser schwer löslich, in Alkohol und Eisessig leichter löslich sind. Derselbe ist schon von P. Meyer durch Erhitzen von Chloressigsäure mit *p*-Toluidin erhalten worden.

**β-Naphtylamin und Glyoxalnatriumsulfit.  
Naphtoxindolsulfosäure.**

Erwärmt man gleiche Moleküle von Glyoxalnatriumsulfit und β-Naphtylamin in verdünnt alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so hat sich nach Verlauf von ungefähr 12 Stunden ein dicker sandiger Niederschlag gebildet, welcher im Wesentlichen aus dem Natriumsalze der Naphtoxindolsulfosäure besteht. Da sich dasselbe als auch in heissem Wasser nahezu unlöslich erwies, wurde es zur weiteren Reinigung durch Kochen mit Kalilauge in das Kaliumsalz umgewandelt. Dieses letztere ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus demselben in schönen weissen Blättchen. Seine Analyse ergab:

Ber. für $C_{13}H_9NSO_3K$	Gefunden
K 13.68	13.40 pCt.
S 11.23	11.0 »
C 50.53	50.83 »
H 2.81	3.17 »

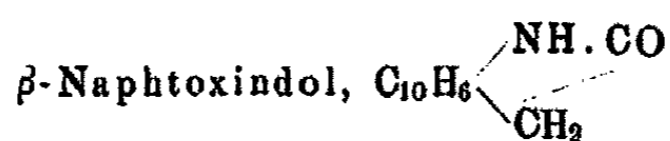
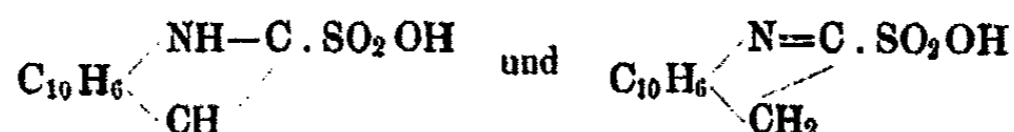
Beim Erhitzen verkohlt das Kaliumsalz, ebenso wie das Natriumsalz unter Abgabe von schwefliger Säure. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Kochsalz einen weissen Niederschlag des schwerlöslichen Natronsalzes; durch Chlorbaryum und Silbernitrat werden die betreffenden Salze in schönen weissen Blättchen gefällt; charakteristisch ist ferner das Quecksilberoxydsalz, ein gelblicher schwerlöslicher Niederschlag. Mit Eisenchlorid entsteht beim Erwärmen eine schmutzig grüne Färbung.

Wie schon aus der Darstellungsweise des Kaliumsalzes der Sulfosäure hervorgeht ist dieselbe gegen kochende Alkalien beständig.

Auch durch Essigsäure werden die Salze der Sulfosäure nicht verändert und geben wenig oder gar kein Metall an dieselbe ab. Erwärmt man eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes aber mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure auf 80—90°, so findet alsbald eine heftige Entwicklung von schwefliger Säure statt und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei schwach grügefärbter Nadeln von β-Naphtoxindol.

Dieser leichte Uebergang der schwefelhaltigen Substanz in letzteren Körper macht es äusserst wahrscheinlich, dass sie ebenfalls bereits

den Indolring enthält. Beachtet man ferner, dass das an Stelle der Sulfogruppe getretene Sauerstoffatom des Naphtoxindols sich in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoffatom befindet, so muss man der schwefelhaltigen Gruppe ebenfalls die  $\alpha$ -Stellung anweisen. Da die Sulfogruppe nach der heute herrschenden Ansicht bereits in der Sulfitverbindung des Glyoxals vermittelt des Schwefels am Kohlenstoffatom sitzt, wird sie auch in der daraus entstehenden Indolsulfosäure direct d. h. mittelst des Schwefelatoms am Kohlenstoff hängen, zumal da ein Aether der schwefligen Säure doch kaum beständig gegen Alkalien sein dürfte. Hierdurch sind die beiden möglichen Formeln für die Naphtoxindolsulfosäure fixirt.



Die Verbindung wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol in schwach grünlich gefärbten Nadelchen erhalten. In Wasser ist sie schwer löslich, wird dagegen von Alkohol, Eisessig und Aether ziemlich leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $234^\circ$ . Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}$	Gefunden
C	78.68	78.75 pCt.
H	4.92	5.09 »
N	7.65	7.57 »

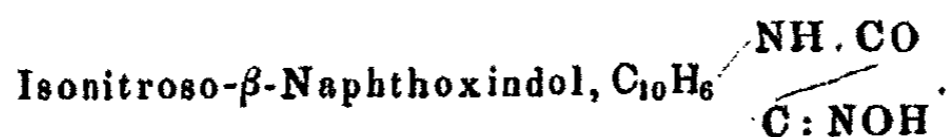
Von Mineralsäuren wird das Naphtoxindol nicht gelöst, auch mit Ammoniak tritt keine Veränderung ein; von starker Kalilauge jedoch wird die Verbindung beim Erwärmen leicht aufgenommen und fällt beim Abkühlen der Lösung unverändert wieder aus. Die heissen alkalischen Lösungen färben sich leicht braun an der Luft, indem offenbar eine Oxydation stattfindet.

Durch concentrirte Schwefelsäure erhält man beim Erwärmen eine blaugrüne Färbung, welche nach dem Verdünnen mit Wasser verschwindet.<sup>1)</sup>

In ihrem sonstigen Verhalten gleicht die Verbindung vollständig dem Oxindol der Benzolreihe. So wird sie z. B. beim Erhitzen mit Barytwasser im geschlossenen Rohr auf  $140\text{--}150^\circ$  in das Baryum-

<sup>1)</sup> Ich lasse es dahingestellt, ob diese Färbung durch kleine Mengen eines grünen Farbstoffes verursacht wird, welcher den Nadeln des Naphtoxindols hartnäckig anhaftet.

salz einer starken Säure verwandelt, welche für sich sehr unbeständig ist, da sie beim schwachen Erwärmen ihrer wässrigen Lösung sofort in Naphtoxindol übergeht. Die Analysen des Baryumsalzes stimmen annähernd zu der Formel  $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ CH_2COO \end{matrix} Ba$ , geben jedoch keine scharf stimmenden Zahlen.

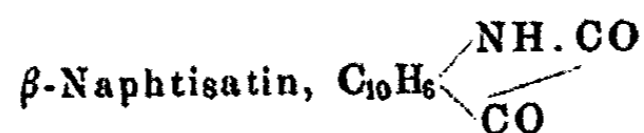


Ebenso beweisend für den Oxindolcharakter der Verbindung ist ihr Verhalten gegen salpetrige Säure. Löst man  $\beta$ -Naphtoxindol in Alkohol und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade abwechselnd kleine Mengen von Natriumnitrit und Eisessig hinzu, so erhält man eine gelbrothe Lösung, aus welcher man durch Wasser die gebildete Isonitrosoverbindung ausfällen kann. Der aus Alkohol umkrystallisirte Körper bildet feine gelbrothe Nadelchen, welche mässig löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser sind. Von Alkalien und Ammoniak wird die Verbindung leicht mit gelbrother Farbe aufgenommen. Versetzt man eine ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat, so fällt das Silbersalz als ziegelrother schwerlöslicher Niederschlag aus.

Der Körper schmilzt bei ungefähr  $240^\circ$  unter Zersetzung.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2$	Gefunden
C 67.91	67.67 pCt.
H 3.77	4.27 »



Isonitrosnaphtoxindol wird in verdünnt alkoholischer Lösung durch Zinn und Salzsäure leicht reducirt. Uebersättigt man die reducirt farblose Flüssigkeit mit Ferrichlorid, so scheidet sich alsbald  $\beta$ -Naphtisatin in rothen Kryställchen ab.

Zur Reinigung verwandelt man den Körper am besten in seine Natriumbisulfitverbindung und zerlegt letztere mit Salzsäure. Er bildet feine rothe Nadelchen, welche in den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich sind und bei  $248^\circ$  schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{12}H_7NO_2$	Gefunden
N 7.11	6.97 pCt.

In seinen Reactionen verhält sich das  $\beta$ -Naphtisatin im wesentlichen dem gewöhnlichen Isatin analog. So verbindet es sich, wie schon angedeutet, mit sauren schwefligsauren Alkalien zu einem farb-

losen Körper, welcher durch Säuren wieder zerlegt wird; so löst es sich ferner in kalter alkoholischer Kalilauge mit intensiv violetter Farbe, welche beim Erwärmen in Gelb umschlägt. Nur in einer Beziehung weicht das  $\beta$ -Naphthisatin vom Benzolisatin ab, seine gelbrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird nämlich beim Zusatz von Thiophenbenzol nicht blau, sondern nur etwas mehr braun gefärbt.

Die Phenylhydrazinverbindung des  $\beta$ -Naphthisatins bildet schöne gelbrothe Blättchen. Die beim Zusammenschmelzen mit Toluylendiamin entstehende Azinbase  $C_7H_6:N_2:C_{19}H_7N$  erhält man in schwach gelben Nadelchen, welche über  $300^\circ$  schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe lösen.

#### $\alpha$ -Naphthindolsulfosäure.

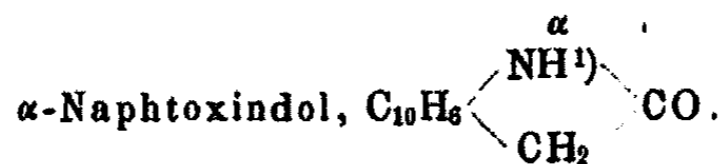
Das Natriumsalz dieser Verbindung entsteht ähnlich wie die entsprechende  $\beta$ -Verbindung durch Erwärmen gleicher Moleküle  $\alpha$ -Naphtylamin und Glyoxalnatriumsulfat in verdünnt alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Es zeichnet sich vor der  $\beta$ -Verbindung, welcher es im übrigen vollkommen gleicht, durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser aus, so dass man es bequem aus Wasser umkrystallisiren kann. Seine Analyse ergab:

Ber. für $C_{12}H_8NSO_3Na$	Gefunden
Na 8.55	8.68 pCt.

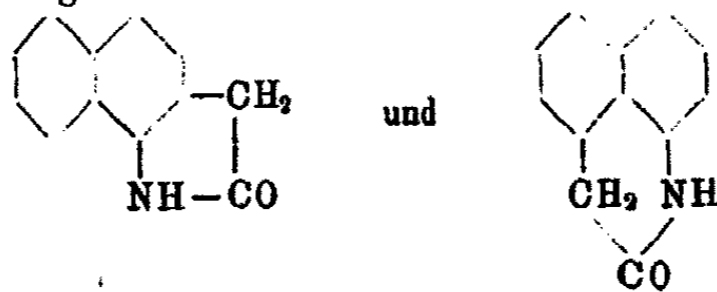
Das vermittelst Silbernitrat erhaltene Silbersalz bildet weisse Blättchen, welche sich beim Kochen mit Wasser schwärzen und welche die Zusammensetzung  $C_{12}H_8NSO_3Ag$  haben.

Berechnet	Gefunden
Ag 30.51	30.69 pCt.

Die Salze der  $\alpha$ -Naphthindolsulfosäure schmecken ebenso wie diejenige der  $\beta$ -Säure ziemlich stark süß. Die freie Säure wurde bisher nicht dargestellt; erwärmt man eine wässrige Lösung des Natronsalzes mit starker Salzsäure, so entsteht unter Entwicklung von schwefliger Säure das



<sup>1)</sup> Es sind, ebenso wie beim Isatin und der Indolsulfosäure der  $\alpha$ -Reihe, zwei Isomeren möglich:



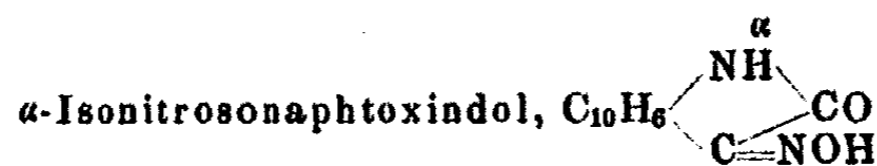
Die aus verdünntem Alkohol krystallisirte Verbindung bildet farblose Nadeln, welche bei 245° schmelzen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen u. s. w. der isomeren Verbindung vollkommen gleichen

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NO	Gefunden	
	I.	II.
C 78.68	79.25	78.18 pCt.
H 4.92	5.26	5.32 „

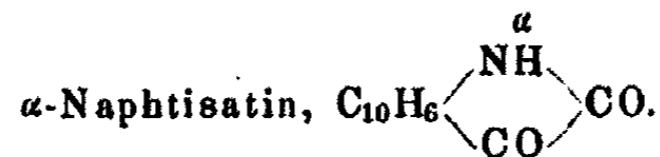
Mit Eisenchlorid und Salzsäure entsteht nach dem Erwärmen ein grünlich schwarzer Niederschlag, mit concentrirter Schwefelsäure eine schwach bräunliche Färbung.

In mässig concentrirter Natronlauge ist das  $\alpha$ -Naphtoxindol auch in der Siedehitze unlöslich.



Entsteht durch längeres Erwärmen von Naphtoxindol mit Alkohol und Eisessig unter allmählichem Zusatz von Natriumnitrit.

Es bildet gelbrothe Nadelchen, welche in wässrigen Alkalien leicht löslich sind und durch Säure wieder ausgefällt werden. Beim Erhitzen auf 230° färbt sich die Verbindung schwarz und sintert beim weiteren Erwärmen zusammen, so dass sie bei ca. 260° ganz geschmolzen ist.



Bei der Reduction der Isonitrosoverbindung mit Alkohol, Zinn und Salzsäure entsteht das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat einer Base, welche wahrscheinlich Amidonaphtoxindol ist. Dieselbe wurde bisher nicht näher untersucht, sondern direct durch Oxydation mit Eisenchlorid in das entsprechende Isatin übergeführt.

Das rohe  $\alpha$ -Naphtisatin lässt sich leicht vermittelst seiner Natriumbisulfidverbindung reinigen; es bildet rothe Nadelchen, deren Farbe etwas dunkler ist, wie diejenige der  $\beta$ -Verbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 255°. Gegen alkoholisches Kali verhält es sich wie das  $\beta$ -Naphtisatin. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte mit grüner, in der Wärme mit gelbrother Farbe aufgenommen; mit Thiophenbenzol konnte keine blaue Färbung erhalten werden.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden
N 7.10	6.80 pCt.

Die Phenylhydrazinverbindung krystallisirt in glänzenden gelbrothen Blättchen, vom Schmelzpunkt 268—270°, denen nach der Analyse die Formel



zukommt.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
N 14.68	14.35 pCt.

Das Azin, welches mit Toluylendiamin entsteht, ist hellgelb, sehr schwer löslich und über 300° schmelzend. Zum Schlusse ist es mir ein Vergnügen, den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld, deren liebenswürdiges Entgegenkommen das Zustandekommen dieser Arbeit wesentlich bewirkte, meinen wärmsten Dank aussprechen zu dürfen.

Freiburg, im December 1887.

Prof. Baumann's Laboratorium.

## 21. Richard Meyer: Notiz über Benzol-Azomalonsäure.

(Eingegangen am 13. Januar.)

In dem eben erschienenen Heft XVIII dieser Berichte findet sich der von den HH. Japp und Klingemann geführte Nachweis, dass ihre Benzol-Azopropionsäure mit der Phenylhydrazinbrenztraubensäure von Emil Fischer und Jourdan identisch sei. Ich darf mir bei dieser Gelegenheit wohl erlauben, darauf hinzuweisen, dass ich schon vor einem halben Jahre aus Diazobenzolchlorid und Malonsäureäther die Benzol-Azomalonsäure darstellte, und deren Identität mit dem Phenylhydrazid der Mesoxalsäure constatirte<sup>1)</sup>. Vielfache Berufsarbeiten haben mich bisher verhindert, den Gegenstand in der wünschenswerthen Weise zu verfolgen; doch bin ich mit seiner Ausarbeitung beschäftigt, und hoffe bald näheres über denselben und einige dabei beobachtete Nebenreactionen berichten zu können. In naher Beziehung zu der Sache steht die Frage nach der Constitution der Tartrazine, welche sich in ihrem Charakter als Farbstoffe den

<sup>1)</sup> Sitzungsbericht der Münchener chemischen Gesellschaft vom 1. Juli 1887. [Chemikerzeitung 1887, No. 55.]



Azokörpern direct anschliessen. Nach den jetzt ermittelten Thatsachen ist es wohl kaum zu bezweifeln, dass das primäre Phenylhydrazid der Dioxyweinsäure sich auch aus dem Oxalessigäther von W. Wislicenus durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid und Verseifung des Reactionsproductes erhalten lassen wird.

Reichenberg, den 11. Januar 1888.

22. J. V. Janovsky: Ueber eine Azotoluol-monosulfosäure.

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

Die Sulfosäuren des Azotoluols konnten bis jetzt nur durch Reduction der Nitrotoluolsulfosäuren sowie durch Oxydation der Amidotoluolsulfosäuren erhalten werden; dieselben wurden von Neale<sup>1)</sup>, Kornatzky<sup>2)</sup> dargestellt; auf diesem Wege konnten nur symmetrische Disulfosäuren entstehen und erhielten die oben Genannten: *o*-Azotoluol-di-metasulfosäure, *o*-Azotoluoldiparasulfosäure und *p*-Azotoluoldiorthosulfosäure<sup>3)</sup>. Melms und Jaworsky<sup>4)</sup> haben angeblich aus Azotoluol (para) eine Sulfosäure erhalten, die keine kohlensauren Salze zerlegen soll; die von Neal und Kornatzky<sup>5)</sup> wiederholten Versuche gaben jedoch ein negatives Resultat und erhielt Kornatzky nur braune schmierige Massen und keine Sulfosäure bei Einwirkung von überschüssiger rauchender Schwefelsäure unter Erhitzen auf 130° C. während 5—6 Stunden.

Die neueren Versuche, welche ich gemeinschaftlich mit meinem Assistenten, Hrn. Karl Reimann, ausführte, haben dargethan, dass durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure unter geeigneten Umständen eine Monosulfosäure erhalten werden kann, die aber der Azobenzolparasulfosäure ähnlich ist und aus Carbonaten wie auch Chloriden die Säure austreibt. Man muss ein Erhitzen über 100° C. vermeiden, da sonst schmierige Massen entstehen; aus diesem Grunde ist es vortheilhafter, mit Krystallsäure (24 pCt. activ) zu arbeiten, da die Sulfurirung schon bei 70—80° C. vor sich geht. Das Azotoluol wird nach und nach unter Umrühren in die Schwefelsäure eingetragen, wo-

<sup>1)</sup> Annalen 1880 S. 73.

<sup>2)</sup> Annalen 1883 S. 179.

<sup>3)</sup> Die Azogruppe in 1 gedacht.

<sup>4)</sup> Diese Berichte, 549.

<sup>5)</sup> Jahresbericht 1883, S. 1260.

bei die Temperatur von selbst auf 75—80° steigt. Die Sulfurirung ist vollendet, wenn eine herausgenommene Probe in Wasser beim Erwärmen sich löst. Die Reaktionsmasse mit der 4—5fachen Menge Eiswasser verdünnt erstarrt zu einem Krystallmagma, welches abgesaugt werden muss. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren resultirt eine in orangerothern goldglänzenden Tafeln krystallisirende Säure, welche sehr gut charakterisirte Salze liefert.

Die Analyse ergab einen Wassergehalt = 22.94, den Schwefelgehalt = 11.18 pCt., woraus die Formel sich zu  $C_{14}H_{13}N_2 \cdot SO_3H + 5 aq$  berechnet (theoretisch 23.68 Wasser, 11.03 pCt. Schwefel). Die Säure<sup>1)</sup> ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich als in warmem. Mit Alkalisalzen sowie Ammoniak liefert die Säure schwer lösliche Niederschläge.

Das Kaliumsalz krystallisirt in schönen goldgelben Nadeln, welche im polarisirten Lichte roth und grün gefärbt erscheinen. Die Analyse ergab  $Ka = 11.77$  (anstatt 11.89) und Wasser = 21.63 statt 21.62 pCt.

Die Formel des Kalisalzes berechnet sich zu  $C_{14}H_{13}N_2 \cdot SO_3K + 5 aq$ .

Das Natriumsalz krystallisirt aus warmen Lösungen in grossen gelben perlmutterglänzenden Platten.

Die Analyse ergab  $Na = 7.98$  (theoret. 7.34), Wasser 21.08 (theoret. 20.61), die Formel:  $C_{14}H_{13}N_2 \cdot SO_3Na + 4\frac{1}{2} aq$ .

Das Calciumsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden orangerothern Blättern, die eine Combination von  $\infty P \infty$ ,  $\bar{P} \infty$  des rhombischen Systems darstellen. Das Baryumsalz enthält im lufttrockenen Zustande 11 Moleküle Krystallwasser.

Gefunden Baryum 19.03 (statt 19.16) Wasser — 21.82 statt 21.70 der Theorie. Formel =  $(C_{14}H_{13}N_2 \cdot SO_3)_2 \cdot Ba + 11 aq$ . Krystallisirt in monoklinen Blättchen.

Sehr charakteristisch ist das Bleisalz, das in grossen goldgelben Platten des rhombischen Systemes sich abscheidet, welche Vierlinge von sehr flachen Pyramiden sind; das Zinksalz schiebst beim Erkalten der Lösung in grossen biegsamen Nadeln an, die satt gelb gefärbt sind.

#### Mononitroazotoluolsulfosäure.

Trägt man die vorher beschriebene Monosulfosäure in eine Salpetersäure von 1.48 Volumgewicht (auf 1 Theil Sulfosäure 4.5 Theile  $HNO_3$ ), und erwärmt bis zur eintretenden Reaction, so tritt eine vollständige Lösung ein, und nach dem Erkalten scheidet sich die Nitrosulfosäure in gelben kleinen Nadeln ab, die in warmem Wasser leicht löslich sind. Die Säure ist sehr hygroskopisch und wurde das Krystallwasser

<sup>1)</sup> Die Säure verwittert leicht.

nicht bestimmt. Die Salze der Nitrosulfosäure krystallisieren in mikroskopischen Nadeln oder auch Warzen, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Das Kalium- und Natriumsalz fallen auf Zusatz von kohlensauren Alkalien sofort heraus. Besonders schwer löslich ist das Baryum-, Calcium-, Blei- und Zinksalz.

Die Analyse des Kaliumsalzes ergab Wasser = 4.58 theoret. 4.60, Kalium = 10.66, theoret. 10.45.

Das Barytsalz enthält: 8.01 Wasser, Baryum = 16.67, statt 17.01 der Theorie. Daraus berechnet sich das Kaliumsalz zu  $C_{14}H_{12} \cdot NO_2 \cdot N_2 \cdot SO_3 K + aq$ , das Baryumsalz zu  $(C_{14}H_{12}NO_2 \cdot N_2 \cdot SO_3)_2 Ba + 4aq$ .

Durch Reduction der Nitrosulfosäure mit Ammonhydrosulfid in wässriger Lösung entsteht eine Amidosäure, welche in blassgelben Nadeln durch Salzsäure abgeschieden wird. Die Beschreibung dieser Säure wie auch der durch Reduction der *p*-Azotoluolmonosulfosäure entstehenden Hydrazosulfosäure, die in monoklinen Säulen krystallisiert, behalte ich mir vor.

#### Monobrom-*p*-azotoluolmonosulfosäure.

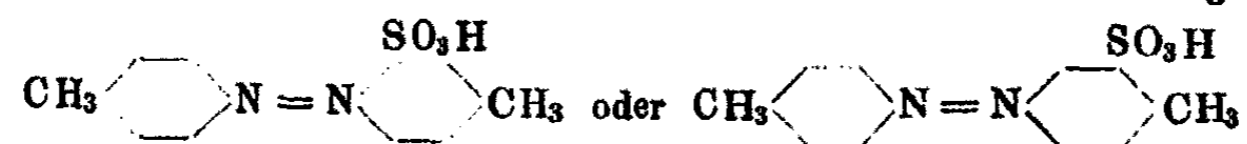
Durch Einwirkung von 1 Molekül Brom auf die wässrige Lösung der Sulfosäure (1 Molekül) entsteht eine Bromsulfosäure, welche in Wasser leichter löslich ist als die Sulfosäure selbst. Dieselbe hat keine Tendenz, mit Bromwasserstoff in eine Hydrazoverbindung überzugehen, und kann geradezu durch Eindampfen rein abgeschieden werden. Azobenzol-*p*-sulfosäure liefert unter gleichen Umständen eine Hydrazobromsulfosäure. Die Bromazotoluolsulfosäure krystallisiert beim Erkalten der concentrirten Lösung in langen Nadeln, die büschelförmig gruppirt sind.

Die Analyse der Salze führt zu der Formel  $C_{14}H_{12}N_2 \cdot Br \cdot SO_3H$ .

Das Kalisalz krystallisiert in feinen, orangegelben Nadeln, welche bei Zusatz eines Kalisalzes zur freien Säure herausfallen. Das Natronsalz ist leichter löslich und setzt sich erst nach stundenlangem Stehen ab in grossen dünnen goldgelben Nadeln. Das Calciumsalz scheidet sich aus der heissen Lösung in gelben Prismen (monoklin) ab, das Baryumsalz in verfilzten, gelben Nadeln. Das Zinksalz krystallisiert in mikroskopischen Blättchen, die sehr schwer löslich sind.

#### Stellungsfrage der Azotoluolsulfosäure.

Da die von mir beschriebene Sulfosäure aus Paraazotoluol erhalten wurde, so konnte nur von vornherein die Zusammensetzung:

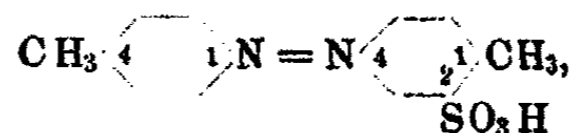


erwartet werden. Durch Behandeln der freien Sulfosäure mit Zinn und Salzsäure erhält man nach dem Ausfällen des Schwefelzinn eine

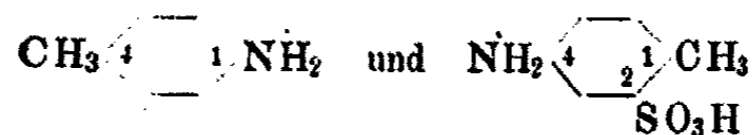
Lösung, die beim Eindampfen sich schwach braun färbt. Die trockene Masse giebt an Alkohol nur salzsaures Paratoluidin ab. Die zurückbleibende Sulfosäure ist vollständig weiss und krystallisirt aus heissem Wasser in brillantglänzenden rhomboëderähnlichen Gestalten. Unter dem Polarisationsmikroskope erweisen sich aber die Krystalle als zum rhombischen Systeme gehörig und behalte ich mir vor, diesen Gegenstand näher zu untersuchen. Die Lösung der Säure entwickelt mit Kaliumbichromat Chinon und wird mit Ferrichlorid prächtig weinroth gefärbt. Das Kalisalz der Säure ist ungemein leicht im Ueberschusse des Kalis löslich und ist diese Säure somit zweifellos mit der zuerst von E. Sell (Ann. Chem. Pharm. 126, 157), später von Malyscheff (Zeitschrift 1869) und H. L. Buff (diese Berichte III, 796) aus Paratoluidin bzw. Paranitrotoluidinorthosulfosäure ( $\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 2$ ) dargestellten Säure identisch. Die von Jensen (Ann. Chem. Pharm. 172, 230) und Herzfeld (diese Berichte XVII, 904) angegebenen Reactionen stimmen völlig mit der Säure überein. Die Krystallform konnte ich nicht vergleichen, da in den Abhandlungen keine Zeichnungen noch Messungen verzeichnet sind und dem äusseren Habitus nach die Krystalle rhomboëdrisch aussehen. Das optische Verhalten aber deutet auf zwei-axige Systeme hin (und zwar wahrscheinlich das Rhombische).

Uebrigens ist es möglich, dass die Orthosulfosäure des Paratoluidins ähnlich der Sulfanilsäure je nach der Temperatur und Concentration verschieden krystallisirt. Die Säure  $\text{CH}_3 : \text{SO}_3\text{H} : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$  kann nicht mit der von mir erhaltenen verwechselt werden, da ihr Kalisalz schwer löslich, sie durch Ferrichlorid nicht roth gefärbt wird und endlich sie selbst in gelben Nadeln krystallisirt.

Aus oben angeführten Gründen ist die Formel der von mir erhaltenen Paraazotoluolmonosulfosäure =



da sie beim Abbau in



zerfällt.

Mit dem Studium derstellungsfrage der Nitroazotoluolmonosulfosäure und Bromazotoluolsulfosäure bin ich eben beschäftigt und werde darüber in der folgenden Abhandlung berichten.

Reichenberg, den 6. Januar 1888.

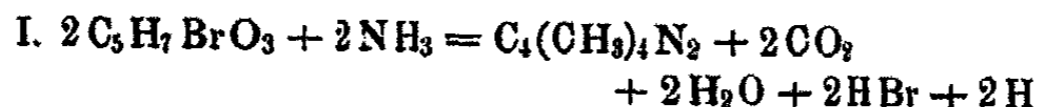
Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

## 23. Ludwig Wolff: Ueber Dimethylindol.

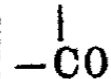
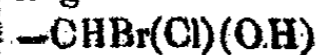
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Vor etwa einem Jahre habe ich mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf  $\beta$ -Bromlävulinsäure hauptsächlich eine Base von der Formel  $C_4(CH_3)_4N_2$ , Tetramethylpyrazin, entsteht, deren Bildungsweise sich durch die Gleichung:

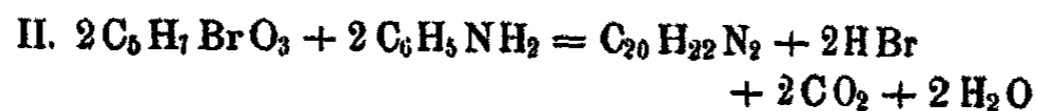


ausdrücken lässt, und ich konnte mit Hilfe älterer Beobachtungen die Allgemeinheit dieser Reaction für Verbindungen mit den Gruppen



sehr wahrscheinlich machen. Zu gleicher Zeit er-

wähnte ich, dass auch Anilin mit  $\beta$ -Bromlävulinsäure leicht in Reaction tritt unter Bildung eines gut krystallisirten Körpers, welcher entsprechend der Gleichung:



entstehen sollte und den Namen Tetramethyldiphenyldihydropyrazin erhielt.

War nun von vornherein eine gleichartige Einwirkungsweise beider Basen zu erwarten, so wurde ich zu der in Gleichung II gegebenen Auffassung geradezu gedrängt durch die Versuche von Möhlau<sup>2)</sup>, welcher nach der völlig analogen Reaction aus Bromacetophenon und Anilin das Diphenyldiisindol erhielt, das als tertiäre Base aufgefasst wurde und dessen Zusammensetzung nach einer Dampfdichtebestimmung durch die Formel  $(C_{14}H_{11}N)_2$  ausgedrückt werden musste.

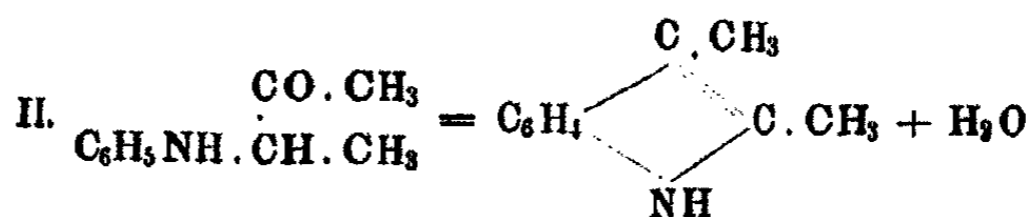
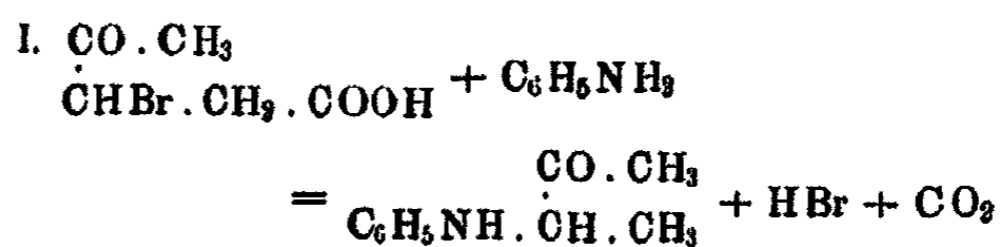
Ich habe nun neuerdings das Verhalten von salpetriger Säure und von Jodmethyl gegen das erwähnte Condensationsproduct aus Bromlävulinsäure und Anilin untersucht und mich überzeugt, dass dasselbe entgegen der früheren Auffassung eine secundäre Base von der einfachen Formel  $C_{10}H_{11}N$  ist; im Folgenden werde ich die Identität dieser Verbindung mit dem von E. Fischer<sup>3)</sup> bereits dargestellten Pr-2, 3-Dimethylindol nachweisen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 427.

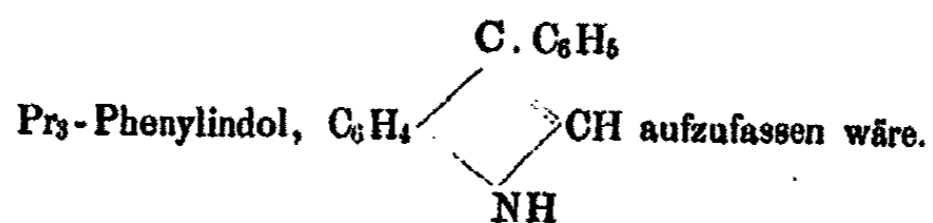
<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2480.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 128.

Die Umsetzung verläuft offenbar in 2 Phasen:



und ich zweifle nicht daran, dass auch das Diphenyldiisindol in gleicher Weise entsteht und trotz der vorliegenden Dampfdichtebestimmung die einfache Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$  besitzt, wonach dasselbe als



Wie Anilin wirkt auch *p*-Toluidin auf Bromlävulinsäure ein unter Bildung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Productes, das aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisirt, und weitere Orientirungsversuche deuten darauf hin, dass alle diejenigen, oben erwähnten halogenhaltigen Verbindungen, welche sich mit Ammoniak zu Pyrazinen condensiren, mit Anilin und dessen Homologen Indole liefern.

Zur Stütze des Mitgetheilten erlaube ich mir, die entscheidenden Versuche über das Dimethylindol hier kurz zusammenzustellen mit der Bemerkung, dass meine Beobachtungen grösstentheils unabhängig von E. Fischer's Resultaten gemacht wurden und mit diesen letzteren in allen Punkten übereinstimmen.

Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Ligroin in glänzenden, weissen Blättern vom Schmp.  $107-108^\circ$ , die sich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure lösen, aber aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert ausgefällt werden. Sie ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig und besitzt einen intensiven, lang anhaftenden Geruch. Der Siedepunkt liegt bei  $281^\circ$  (corr.  $285^\circ$ ).

Eine Analyse gab folgende Zahlen:

0.1969 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.5958 g Kohlensäure und 0.1350 g Wasser.

0.2000 g gaben bei  $15^\circ$  und 735 mm Druck 16.8 cem feuchten Stickstoff.

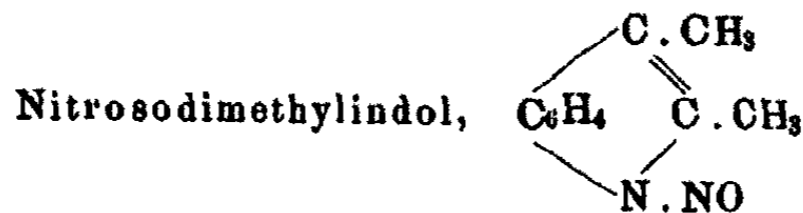
Ber. für $C_{10}H_{11}N$	Gefunden
C 82.75	82.63 pCt.
H 7.58	7.61 »
N 9.65	9.53 »

**Pikrat.** Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Dimethylindol und Pikrinsäure tritt sofort eine tiefrothe Färbung auf, und zu gleicher Zeit scheiden sich braunrothe Nadeln aus, die aus warmem 90 procentigen Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Salz bildet glänzende, braune Nadeln, die bei  $157^{\circ}$  schmelzen, sich in heissem Benzol oder Alkohol mit rother Farbe lösen, von kaltem Wasser kaum aufgenommen werden. Es ist nach der Formel  $C_{13}H_{11}N$ .

$C_6H_2 \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ (OH) \end{matrix}$  zusammengesetzt.

01.867 g gaben 0.3518 g Kohlensäure und 0.0671 g Wasser.

Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_2 \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ (OH) \end{matrix}$	
C 51.33	51.31 pCt.
H 3.74	3.96 »



Versetzt man eine Lösung von Dimethylindol in Eisessig mit der berechneten Menge salpetrigsaurem Natrium, so fällt die Nitrosoverbindung alsbald in Form gelber Nadeln aus, deren Menge sich durch Zusatz von Wasser vermehren lässt. Sie löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Ligroin und bildet, aus warmem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, goldgelbe, glänzende Nadelchen vom Schmp.  $63^{\circ}$  und den sonstigen von E. Fischer angegebenen Eigenschaften. Sie wird von warmer concentrirter Salzsäure mit violetter Farbe aufgenommen, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine anfänglich rothe, später gelbe Lösung und zeigt in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaction. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wird Dimethylindol regenerirt.

**Verhalten gegen Jodmethyl.** Wird 1 Theil Dimethylindol mit 3 Theilen Jodmethyl 4–5 Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so erhält man neben einem öligen Harz das in Wasser leicht lösliche, in Prismen krystallisirende Jodhydrat einer Base, welche nach den Versuchen von E. Fischer<sup>1)</sup> als Trimethyldihydrochinolin,  $C_{12}H_{13}N$ , aufzufassen ist.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 364.

Die freie Base, aus dem Salz mit kohlensaurem Kalium abgeschieden und getrocknet, siedet constant bei  $239^{\circ}$  (corr.  $243^{\circ}$ ); sie stellt ein hellgelbes, stark riechendes Oel vor, das sich in Aether, Alkohol und verdünnter Salzsäure leicht löst, von kaltem Wasser kaum aufgenommen wird und sich an der Luft roth färbt.

Beim Versetzen der stark salzsauren Lösung mit Eisenchlorid fallen gelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen aus.

Die Platinchloriddoppelverbindung krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in rothen, ausgezackten Nadeln, welche bei ca.  $212^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Strassburg, den 9. Januar 1888.

#### 24. Gerhard Krüss: Ueber das Atomgewicht des Goldes.

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

(Eingegangen am 13. Januar.)

Vor ungefähr einem Jahre veröffentlichte Verfasser in Liebig's Annalen »Untersuchungen über das Gold«<sup>1)</sup>, in denen mehrere Reihen von Atomgewichtsbestimmungen des Goldes mitgetheilt wurden; als mittleres Atomgewicht ergab sich die Zahl 196.64. Einige Zeit darauf publicirten T. E. Thorpe und A. P. Laurie<sup>2)</sup> ebenfalls Atomgewichtsbestimmungen des Goldes, durch welche diese Autoren zu dem Werth 196.8 gelangten; auch sie hatten ebenso wie der Verfasser zu ihren Bestimmungen sich des Kaliumauribromides bedient. Wenn die Zahl 196.8 auch nur um ein Geringes von 196.64 abwich, so glaubte Verfasser doch auf eine Vermuthung über den Grund dieser Differenz aufmerksam machen zu dürfen<sup>3)</sup>.

Wie nämlich schon in meiner ausführlichen Abhandlung mitgetheilt, war es trotz Beobachtung aller möglichen Vorsichtsmaßregeln nie gelungen, ein Kaliumauribromid zu erhalten, welches absolut frei von beigemengtem Gold war, selbst wenn das Doppelsalz aus über Permanganat destillirtem Wasser umkrystallisirt wurde. Stets gelangten kleine Mengen von Staubpartikelchen aus der Luft in die Flüssigkeit, so dass Spuren von Gold ausgeschieden und vom auskrystallisirenden Salze eingeschlossen wurden. Hierauf machte ich von

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, S. 274; 238, S. 30; 238, S. 241.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Trans. 1887, 565.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2365.



vornherein aufmerksam <sup>1)</sup> und theilte mit, dass dieser Goldgehalt nach verschiedenen Versuchen im Mittel 0.0499 pCt. betrug; diese Grösse wurde deshalb bei Berechnung des Atomgewichtes gleich in Rechnung gebracht.

Nun hatten Thorpe und Laurie ebenfalls das Kaliumauribromid zu ihren Bestimmungen benutzt und dieses Doppelsalz, wie aus ihrer Mittheilung zu ersehen war, in der gleichen Weise wie der Verfasser dargestellt. Es war deshalb zu vermuthen, dass es ähnliche Eigenschaften habe und auch einen minimalen, nicht zur Zusammensetzung des Salzes gehörigen Goldgehalt besitze, vielleicht von ähnlicher Grösse, wie vom Verfasser früher gefunden. Hierauf machte ich vor einigen Monaten in diesen Berichten aufmerksam, da ich vermuthete, dass hierdurch die geringe Differenz zwischen den beiden für das Atomgewicht des Goldes ermittelten Werthen 196.64 und 196.8 veranlasst sein könnte.

Vor Kurzem <sup>2)</sup> theilten nun Thorpe und Laurie mit, dass dieses nicht der Grund jener Differenz sein könne, da ihr Kaliumgoldbromid kein freies Gold enthalte. Zugleich sind in jener Mittheilung auch einige auf meine Goldarbeit bezügliche Bemerkungen enthalten, durch welche meine Untersuchungen in ein falsches Licht gestellt werden. Da ich nicht annehmen darf, dass jeder Leser dieser Berichte die einschlägige Litteratur von Anfang an verfolgt hat, so bin ich gezwungen, auf die Unrichtigkeit dieser Thorpe-Laurie'schen Auslassungen aufmerksam zu machen. Jene Autoren können zu diesen Ansichten wohl nur dadurch gekommen sein, dass sie meine ausführlichen Abhandlungen »Untersuchungen über das Gold« in Liebig's Annalen <sup>3)</sup> nicht lasen, sondern dass ihnen nur das kurze Referat in diesen Berichten <sup>4)</sup> zur Verfügung stand; sie citiren auch nur das Letztere und nie die ausführliche Abhandlung.

Zunächst weisen Thorpe und Laurie darauf hin, dass das wasserhaltige Kaliumgoldbromid durch Erhitzen nicht entwässert werden könne, ohne zugleich auch etwas Brom zu verlieren. Da ich nun bei meinen Atomgewichtsbestimmungen von eingewogenen Mengen wasserfreien Kaliumauribromids ausging, so wären auch wohl die Resultate meiner Bestimmungen durch den zu geringen Bromgehalt des Salzes beeinflusst <sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Untersuchungen über das Gold, München 1886. Ann. Chem. Pharm. 238, S. 265.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3036.

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

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 205.

<sup>5)</sup> Falls diese Thorpe-Laurie'sche Annahme richtig wäre, so müsste der von mir gefundene Werth 196.64 zu hoch sein; es wäre also die Thorpe-Laurie'sche Zahl 196.8 demnach noch unrichtiger.

In Bezug hierauf verweise ich auf meine ausführliche Abhandlung<sup>1)</sup>, aus der ersichtlich ist, dass das wasserfreie Kaliumauribromid gar nicht durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes dargestellt wurde. Es ist dort genau beschrieben, wie das  $\text{K Au Br}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd gelegt wurde, bei dieser Behandlung an Gewicht abnahm und nach drei Tagen gewichtsconstant wurde. Nachdem 35.42974 g dieses Salzes auch noch fernere sechszehn Tage über Phosphorpentoxyd gelegen, hatten sie nicht mehr an Gewicht verloren; die Substanz war absolut wasserfrei. Es heisst in jener Abhandlung ferner: »Ueber Phosphorpentoxyd getrocknetes Kaliumauribromid verliert nicht merklich an Gewicht, selbst wenn es bis auf  $110^\circ$  erhitzt wird; erst bei  $120^\circ$  beginnen Spuren von Brom zu entweichen, was aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Gewichte d. $\text{K Au Br}$ nach dem Trocknen über $\text{P}_2\text{O}_5$	=	12.4315 g
» » nach 3stünd. Erhitzen auf	$60^\circ$	= 12.4315 g
» » » »	$80-90^\circ$	= 12.4314 g
» » $2\frac{1}{2}$ »	$100^\circ$	= 12.4315 g
» » 2 »	$108-112^\circ$	= 12.4314 g
» » 2 »	$120-124^\circ$	= 12.4313 g
» » $1\frac{1}{2}$ »	$128-130^\circ$	= 12.4312 g

Es ist ferner in der citirten Abhandlung ausdrücklich bemerkt, dass alle zu den Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Präparate nur über Phosphorpentoxyd vollständig entwässert wurden und hieraus ist ersichtlich, dass meine Präparate in anderer Weise bereitet wurden, als Thorpe und Laurie annehmen, dass also jene Autoren meine Abhandlung auch wohl nicht gelesen haben.

Bereitet man ferner das Kaliumauribromid in der Weise, dass man durch Umrühren der Flüssigkeit während der Krystallisation diese so weit stört, dass das Doppelsalz sich in kleineren Krystallen, jedoch nicht in sehr feinen verfilzten Nadeln ausscheidet, so erhält man nach dem Trocknen Präparate, die keine die Wägung beeinträchtigende Hygroskopicität zeigen. Beweise hierfür mit Zahlenbelegen sind in citirter Abhandlung mitgetheilt. Das auf diese Weise erhaltene wasserfreie Kaliumauribromid ist vorzüglich für Atomgewichtsbestimmungen geeignet, während es mir nach meinen früheren Versuchen leicht begreiflich ist, dass es Thorpe und Laurie nicht gelang, die Zusammensetzung des von ihnen verwendeten wasserhaltigen Salzes  $\text{K Au Br}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  direct als Ausgangspunkt für ihre Bestimmungen zu benutzen.

Auf einen weiteren Punkt der Thorpe-Laurie'schen Abhandlung bin ich gezwungen aufmerksam zu machen, da jene Autoren

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 256.

nämlich unrichtiger Weise sagen, dass ich in einer kürzlich veröffentlichten Mittheilung<sup>1)</sup> die Gegenwart von freiem Gold in meinem Goldkaliumbromid zugestanden habe. Wie aus Obigem, sowie aus meinen Publikationen in den Annalen ersichtlich, wurde dieser nicht zur Zusammensetzung des Salzes gehörige Goldgehalt schon bei Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen selbst und nicht nachträglich erkannt, und deshalb von vornherein in Rechnung gebracht. Der von Thorpe und Laurie benutzte Ausdruck »zugestanden« scheint sich um so weniger rechtfertigen zu lassen, als der richtige Thatbestand deutlich aus meiner von jenen Autoren selbst citirten Abhandlung in diesen Berichten ersichtlich ist.

Was nun schliesslich den minimalen Goldgehalt des Doppelbromides selbst anbetrifft, so war derselbe stets vorhanden, auch wenn unter den verschiedensten Vorsichtsmaassregeln gearbeitet und zur Darstellung und zum Umkrystallisiren des Salzes Wasser, welches über angesäuertes Permanganat destillirt war, verwendet wurde. Letztere Thatsache war wohl vor Allem ein Zeichen, dass der reducirende Einfluss von Staubpartikelchen aus der Luft nie absolut ferngehalten werden konnte. Thorpe und Laurie geben diesen übrigens allbekannten, reducirenden Einfluss der Atmosphärien auf Goldsalze zu<sup>2)</sup> und sagen bezüglich der Darstellung ihres Kaliumgoldbromides in der gleichen Abhandlung: »Wir können natürlich nicht behaupten, dass wir den Staub ganz ausgeschlossen haben«. Hiernach geben jene Autoren zu, dass auch ihre Präparate etwas freies Gold enthielten; allerdings meinen sie, dass in denselben nicht ein Goldgehalt bis zu der Grösse von 0.0499 pCt. vorhanden gewesen sei, wie Verfasser einen solchen als Durchschnitt in den zu den Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Präparaten ermittelte. Nähere Bestimmungen dieser Grösse führten Thorpe und Laurie bei ihren Untersuchungen nicht aus.

Zu bemerken ist, dass man beim Auflösen geringerer Mengen von Kaliumauribromid — Thorpe und Laurie verwandten zu ihren Versuchen 8 bis 19 g Salz — das beigemengte Gold leicht übersehen kann. Es fiel mir diese constante Beimengung erst auf, als ich eine grössere Menge von ungefähr 40 g Doppelsalz in Arbeit nehmen wollte, und auch bei diesen nahmen die 0.0449 pCt. Verunreinigung vermöge des grossen specifischen Gewichtes des Goldes ein nur kleines Volumen ein. Um deshalb nicht auf geringere Mengen von Material beschränkt zu sein, wurden bei der ersten Darstellung von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2365.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3037.

Präparaten für die Atomgewichtsbestimmungen gleich ungefähr 500 g Kaliumauribromid dargestellt.

Aus Obigem ist also ersichtlich, dass die Thorpe-Laurie'schen Einwände gegen das vom Verfasser gefundene Atomgewicht 196.64 ungerechtfertigt sind und wohl nur dadurch hervorgerufen wurden, dass jene Autoren sich nicht mit meinen ausführlichen Abhandlungen in den Annalen, sondern nur mit dem später eingelieferten kurzen Referat in diesen Berichten bekannt machten.

Uebrigens möchte ich darauf aufmerksam machen, dass der Thorpe-Laurie'sche Werth 196.8 nur ein  $\frac{1}{1230}$  von dem vom Verfasser gefundenen Atomgewichte 196.64 abweicht, während zum Beispiel der Mittelwerth aller von Stas für das Chlor<sup>1)</sup> gefundenen Werthe: 35.367 von dem Mittel der durch Marignac gefundenen Zahlen, von 35.336 um  $\frac{1}{1141}$ , also um einen grösseren Werth abweicht. Man kann deshalb das Atomgewicht des Goldes mit zum mindesten dem gleichen Rechte wie jenes des Chlors zu den besser bestimmten Atomgewichten zählen.

Die Werthe 196.64 wie 196.8 haben vornehmlich theoretisches Interesse. Durch beide ist endgültig festgestellt, dass das Gewicht des Goldes auf keinen Fall kleiner als das des Platins ist.

Wie bei gewöhnlicher Analyse von Platinverbindungen, z. B. von Kaliumplatinchlorid, aus bekannten Gründen jedoch das Seubert'sche Atomgewicht für Platin mit 194.4 nicht verwendbar ist, sondern besser ein höherer Werth benutzt wird<sup>2)</sup>, so wird auch bei der Analyse von Goldsalzen, die nicht unter besonderen Vorsichtsmaassregeln dargestellt wurden, besser für das Gold das Atomgewicht 197 als 196.64 bzw. 196.8 benutzt werden, da durch Analyse aller unreinen Goldverbindungen stets ein grösserer Werth für Gold als 196.64 bzw. 196.8 gefunden werden muss.

<sup>1)</sup> Nach Lothar Meyer und K. Seubert.

<sup>2)</sup> Siehe auch R. Fresenius: Zeitschrift für analyt. Chemie 21, 234.

25. Gerhard Krüss: Ueber ein neues Vorkommen des Germaniums.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

Wie bekannt, ist das von Cl. Winkler entdeckte Germanium bisher nur im Argyrodit auf der »Himmelfürst-Fundgrube« gefunden worden; ein weiteres Vorkommen dieses Elementes in einem anderen Minerale war bisher nicht bekannt. Da nun das Vorkommen des Argyrodites nur ein vorübergehendes war und die verhältnissmässig geringen Mengen dieses Erzes schon abgebaut sind, so schien es geboten, bei Untersuchung seltener Mineralien, welche andere vierwerthige Elemente enthalten, diese auch auf ein eventuelles Vorkommen von Germanium zu prüfen. So hatte Verfasser vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit L. F. Nilson die Doppelfluoride, welche aus Fergusonit-säuren erhalten worden waren<sup>1)</sup>, auch auf Kaliumgermanfluorid untersucht, jedoch ohne Erfolg. Als ich nun vor kurzem ein Gemisch von Säuren aus Euxeniten in Arbeit nahm, fand ich, dass in Diesen Germaniumoxyd enthalten war.

Vor einiger Zeit war mir durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. L. F. Nilson ein Kilo dieser Säuren überlassen worden, welche als Rückstand nach dem Aufschliessen von Euxenit mit überschüssigem saurem Kaliumsulfat erhalten waren. Zunächst wurden die Euxenit-säuren wiederholt mit Salzsäure bis zum Verschwinden der Eisenreaction ausgekocht, hierauf gewaschen und mit mehreren Litern frisch bereitetem Schwefelammonium bei 100° in verschlossenen Gefässen acht Tage lang digerirt. Alle Oxyde, oder Säuren, welche in Schwefelammonium lösliche Sulfide geben, mussten in Lösung gegangen sein. Eine quantitative Untersuchung des Auszuges zeigte, dass Derselbe kein Arsen, Antimon, Zinn, Molybdän, Wolfram, u. s. w. enthielt; trotzdem hinterliess eine Probe desselben, ebenso wie die Waschwässer, durch welche die Säuren wieder vom Schwefelammonium gereinigt wurden, nach dem Eindampfen und Glühen einen feuerfesten, weissen Rückstand, der in Schwefelammonium löslich war.

Der Schwefelammoniumauszug wurde deshalb zusammen mit den Waschwässern eingeengt und nach Cl. Winkler's Vorschrift auf Germanium verarbeitet. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwefelsaure Lösung wurde ein stark mit Schwefel verunreinigter Niederschlag von weissem Germansulfid erhalten. Im Kohlen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1696.

säurestrom konnte der Schwefel heraus destillirt werden, worauf ein kleiner Theil des Sulfides zunächst im Wasserstrom bei gelinder Wärme reducirt wurde. Schwefelwasserstoff entwich und es setzten sich dicht hinter dem Schiffchen, in welchem sich das Sulfid befand, dünne Täfelchen, sowie ein gefiederter Krystallbeschlagn von Germaniumsulfür ab, welcher im auffallenden Lichte Metallglanz zeigte, im durchfallenden Lichte jedoch lebhaft roth erschien, also vollkommen die von Cl. Winkler dem Sulfür des Germaniums zugeschriebenen Eigenschaften besass.

Ein anderer Theil des Sulfides wurde stärker im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei er eine krystallinische Masse von Germanium lieferte, die alle Eigenschaften, die diesem Metall zukommen sollen, zeigten. In fein vertheiltem Zustande ist es etwas flüchtig, verwandelt sich beim Erhitzen in feuerbeständiges, weisses Oxyd, welches in Wasser löslich ist, und schmilzt unter Borax zu einem grauweissen Regulus zusammen.

Eine geringe Quantität des Metalles wurde mit der achtfachen Menge trocknen Quecksilberchlorides vorsichtig erwärmt und auf diese Weise einige Tropfen des bei  $86^{\circ}$  siedenden Germanchlorides erhalten <sup>1)</sup>. Das Chlorid schied beim Eingiessen in Wasser wiederum weisses Oxyd aus.

Ausserdem war mir vor Kurzem durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Clemens Winkler eine kleine Quantität Germaniumoxyd aus Argyrodit zum directen Vergleich übersandt worden, und ich fand die Eigenschaften desselben mit denen des Oxydes aus Euxenit völlig übereinstimmend; es liegt demnach kein Zweifel vor, dass das Eka-silicium sich zusammen mit den vielen anderen seltenen Elementen im Euxenit vorfindet. Dieses Vorkommen besitzt bis jetzt vornehmlich theoretisches Interesse, da aus dem Euxenit keine beträchtlichen Mengen von Germanium gewonnen werden können. Der Gehalt dieses Mineralen an Germanium beträgt ungefähr nur ein Zehntel Procent, so dass man denselben nur beim Verarbeiten grösserer Mengen von Säuren wahrnehmen konnte.

Aus dem Vorkommen des Germaniums im Euxenit geht jedoch die interessante Thatsache hervor, dass das Germanium in der That im Stande ist Titan zu vertreten, und dieses gab Veranlassung eine Anzahl anderer Titanmineralien, welche ausser Titan noch andere vierwerthige Elemente enthalten, in Arbeit zu nehmen. So sind die

<sup>1)</sup> Mein Thermometer zeigte einen Siedepunkt von nur fast  $85^{\circ}$  an, jedoch waren die Mengen des übergelassenen Chlorides zu gering, um den Siedepunkt vollkommen genau ermitteln zu können.

**Bibliothek**  
der  
**Deutschen chemischen Gesellschaft.**

**Katalog No. III**

in drei Abtheilungen:

- Abtheilung I: *Sämmtliche*, von der Gründung der Gesellschaft im Jahre 1867 bis Ende 1887 eingelaufenen periodischen Schriften.
- II: Lehrbücher und grössere Werke. } *Zuwachs*  
• III: Kürzere Abhandlungen: } vom 1. October 1882  
Dissertationen etc. } • bis Ende 1887.

I. Periodisch erscheinende Schriften.

Kat. Nummer.

69. Allgemeine Deutsche polytechnische Zeitung, herausgegeben von H. Grothe. Jahrg. 1—2, 1873—74 und 7—12, 1879—84. Berlin. 8 Bde.
8. Almanach der Königl. Bayrischen Academie der Wissenschaften für das Jahr 1871. München. 1 Bd.
67. American Chemical Journal, edited by J. Remsen. Vol. 1—8 (1879—87). Baltimore. 8 Bde.
4. American Chemist, vol. 1—7. July 1870—77. New-York. 7 Bde.
118. American (The) Journal of Sciences: Edit. James D. and S. Dana & B. Silliman. III series Vol. 21—33, (Whole number 121—133). 1881—86. New Haven. 13 Bde.
5. American (The) Scientific Monthly; edited and published by Gust. Hinrichs. From July to December 1870. Iowa City, Iowa. 1 Bd.
125. Analyst (The), including the proceedings of the „Society of public analysts.“ Edit. by G. W. Wigner and J. Muter. Vol. 6—11 (1881—86). London. 6 Bde.
8. Annalen der Landwirtschaft in den Kgl. Preuss. Staaten. Wochenblatt. Jahrg. 1870—73. Berlin. 4 Bde.
7. Annalen der Landwirtschaft in den Königl. Preuss. Staaten, herausg. vom Präsidium des Königl. Landesökonomie-Collegiums und redigirt von dem Generalsecretair desselben C. v. Salviati. 28.—29. Jahrg. (55.—58. Bd.). Berlin 1870—71. 4 Bde.

## Kat.-Nummer.

79. *Annalen der Physik und Chemie*, herausgeg. von J. C. Poggendorff. Bd. 181—188. Leipzig 1867. 8 Bde.  
Dieselben fortgesetzt von G. Wiedemann. Neue Folge. Bd. 12—81 (1881—87). Leipzig. 20 Bde.  
Beiblätter z. d. A. d. Ph. u. Ch. von G. u. E. Wiedemann. Bd. 5—10. Leipzig 1881—86. 6 Bde.
100. *Annales de Chimie ou Recueil de Mémoires concernant la chimie et les arts qui en dépendent*. Tome 1—96 (an III de la républ. — 1798, 1797—1815); II série T. 1—48 (1815—1831); I Table de matières (T. 1—30). V série T. 22—30. VI série T. 1—10 (1881—87). Paris. 140 Bde.
164. *Annales de l'école polytechnique de Delft*. I 1885 und II 1886. Leide.
189. *Annales de l'observatoire impérial de Rio de Janeiro*. Tome I 1882. Rio de Janeiro. 1 Bd.
76. *Annali dei Regi Istituti tecnico e nautico e della R. Scuola di costruzioni navali di Livorno*. Anno 1872—73. Vol. II. Livorno 1874. 1 Bd.
64. *Annali dei Regi Istituti tecnico et di marina mercantile di Livorno*. Anno 1871—72. Livorno 1873. 1 Bd.
9. *Annali della Stazione sperimentale Agraria di Udine*. Anno primo 1871. Udine. 1 Bd.
184. *Annali di chimica applicata alla farmacia ed alla medicina*. (G. Polli, A. Paresi, G. Colombo.) III serie. Vol. 74—76 (1882—83). Milano. 3 Bde. Fortsetzung s. unter *Annali di chimica medico farmaceutica* etc.
144. *Annali di chimica - farmaceutica e di farmacologia* (Fortsetzung von: *Annali di chimica applicata alla medicina und Rivista di chimica medica e farmaceutica*). Direttori: P. Albertoni, J. Guareschi. (A. Paresi, G. Colombo. IV serie vol. 1—5 (1885—1887). Milano. 4 Bde.) 5 Bde.
10. *Annali scientifici del R. Istituto Tecnico di Udine*. Anno quinto 1871. Udine. 1 Bd.
11. *Annuaire de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-arts de Belgique 1870—87* (26—53<sup>me</sup> année) (ohne 1874). Bruxelles. 16 Bde.
158. *Annual Report of the Board of Health*. 1882. Washington. 1 Bd.
12. *Annual Report of the Board of Regents of the Smithsonian Institution for the year 1869—85*. I. Washington. 18 Bde.
180. *Annual Report of the Commissioner of Agriculture for the year 1878 bis 1885*. Washington. 7 Bde.
80. *Annual Report of the Department of Mines*. New South Wales. For the year 1876—1879, 1881. Sidney. 5 Bde.
154. *Annual Report of the State Board of Health of Indiana*. (Third) for the year 1884. Indianapolis 1884. 1 Bd.
141. *Annual Report of the United States Geological and Geographical Survey of the territories (12<sup>th</sup>): a report of progress of the exploration in Wyoming and Idaho for the year 1878*. By F. V. Hayden. Washington 1883. 2 Bde. nebst Karten u. Panoramen.
142. *Annual Report of the United States Geological Survey of the secretary of the interior*. By J. W. Powell. 1880/81—1882/83, 1884/85. Washington. 4 Bde.
111. *Anzeiger der Kaiserl. Academie der Wissenschaften*. Mathem.-naturw. Classe. XV. Jahrg. (1878) bis XIX. Jahrg. (1882). Wien.
18. *Archiv der Pharmacie*. Eine Zeitschrift des allgemeinen deutschen Apothekervereins, herausgeg. vom Directorium unter Redaction von E. Reichardt. Jahrg. 1843—1886 (Bd. 88—224) ausschliesslich der Bände 87, 88 (1844), 93, 94 (1845), 97—104 (1846/47), 107—114 (1848/50), 157—158 (1861) und 169—170 (1864). Halle a/S. 58 Bde.



## Kat.-Nummer.

119. Archiv für die gesammte Physiologie des Menschen und der Thiere. Herausg. von E. F. W. Pflüger. Bd. 24—39 (1881—86). 1 Reg.-Bd. (1—80). Bonn. 16 Bde.
117. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie. Herausg. von R. Böhm, E. Klebs, B. Naunyn, O. Schmiedeberg. Bd. 13—21 (1880—86). Leipzig. 9 Bde.
116. Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medicin. Herausg. von R. Virchow. Bd. 88—106. (8. Folge Bd. 8—10. Folge Bd. 6.) 1881—86. Berlin. 24 Bde.
116. Archiv für Physiologie (Physiol. Abth. d. Archives f. Anat. u. Physiol.). Herausg. von E. du Bois-Reymond. Jahrg. 1881—86. Leipzig. 7 Bde.
168. Archives de Pharmacie; dirig. par C. Crinon. I (1886). Paris. 1 Bd.
14. Archives des sciences physiques et naturelles. Nouvelle période: Tome 81—84. III<sup>me</sup> période: Tome 1—16. Genève 1868—86. 88 Bde. und 1 Reg. (1846—78).
15. Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, publiées par la société Hollandaise des Sciences à Haarlem. Tome 4—20. Haarlem 1869—86. 16 Bde.
104. Association Belge de Photographie sous le protectorat du Roi. Bulletin. I—III année (1874—76). Vol. I—II. Bruxelles. 2 Bde.
97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Serie III. Memorie della classe di scienze morale e storiche. Vol. II (1877—78). 1 Bd. — Memorie della classe dei scienze fisiche, matematiche e naturali. Vol. I (1876—77). — Vol. 19 (1879—84). Serie IV. Vol. I, II (1884 bis 86). 28 Bde.
97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Serie III. Transunti. Vol. 1 (1876—77). Vol. 2 (1877—78) bis Vol. 8 (1879—84). 6 Bde. (Vol. 1, 2 u. 6 incomp.) Roma.
97. Atti della R. Accademia dei Lincei. Rendiconti. Vol. I u. II (1884/85 bis 1885/86). Roma. 2 Bde.
126. Berg- und hüttenmännische Zeitung. Redaction Bruno Kerl und Friedrich Wimmer. Jahrg. 40—45 (1881—86). Berlin. 6 Bde.
16. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Jahrg. 1—20. I. Berlin 1868—87. 80 Bde. und 1 Reg.-Bd. (1—10).
20. Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/B. I (1886). Freiburg. 1 Bd. s. auch Berichte über die Verhandlungen ders. Gesellschaft.
18. Berichte der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Chemnitz. Dritter bis fünfter, umfassend die Zeit vom 1. Oct. 1868 bis 31. Dec. 1874. Chemnitz. 1 Bd.
88. Bericht der Wetterauschen Gesellschaft für die gesammte Naturkunde zu Hanau über den Zeitraum vom 13. 12. 1878 bis 25. 1. 1879. Nebst 2 biographischen Skizzen und einem Verzeichniss in der Umgegend von Hanau vorkommender Schmetterlinge. Hanau 1879. 1 Heft.
19. Berichte (1—25) des Offenbacher Vereins für Naturkunde über seine Thätigkeit; von seiner Gründung am 10. März 1859 bis 1884. Offenbach 1860—84. 3 Bde.
21. Berichte des Vereins ostböhmischer Zuckersabrikanten; über die am 29. Aug. 1869 in Pardubitz abgehaltene Plenarversammlung. 1 Heft. — II. Generalvers. ebendas. 26. Dec. 1869. 1 Heft. — IV. Generalvers. in Chrudim 29. Juni 1870. 1 Heft. Prag.
74. Bericht über die Thätigkeit der Chemischen Gesellschaft zu Würzburg. 1—17 (Winter-Sem. 1872 bis Sommer-Sem. 77 bis Sommer-Sem. 82). Würzburg. 17 Hefte in 1 Bde.
17. Berichte über die Verhandlungen der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Mathem.-physische Classe. Bd. 19—88. 1867—86. Leipzig. 13 Bde.

## Kat.-Nummer.

20. Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/B. (früher: der Gesellschaft für Beförderung der Naturwissenschaften etc.). Bd. 1—8. Freiburg i/B. 1855—82. 8 Bde. Fortsetzung siehe unter: Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg.
107. Beyträge zu den Chemischen Annalen (von Crell). Siehe unter Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre etc. etc.
52. Biedermann's Rathgeber in Feld, Stall und Haus. Jahrg. 8—10 (1877 bis 84). Leipzig. 4 Bde.
148. Boletín de la Academia nacional de ciencias en Córdoba, Republica Argentina. Tomo 5—8 (1883—85). Buenos Aires. 4 Bde.
188. Bulletin astronomique et meteorologique de l'observatoire impérial de Rio de Janeiro. 1881—88. Rio de Janeiro. 8 Bde.
78. Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences de St. Pétersbourg. Tome 20 bis 28 (1875—83) nebst Tableau général méthodique et alphabétique des matières contenues dans les publications d. l'A. Imp. d. Sci. de St. P. depuis sa fondation. I partie: Publications en langues étrangères. St. Pétersbourg. 4 Bde.
22. Bulletin de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-arts de Belgique. 88—85<sup>me</sup> année. 2<sup>me</sup> série. Tome 27—50. 3<sup>me</sup> série. Tome 1—18. (1869—87). Bruxelles. 87 Bde., 1 Regstrbd. (1867—80).
62. Bulletin de la Société chimique de Paris. Bulletin des séances 1858 bis 60. 1 Bd. Année 1868. 1 Bd. Nouvelle série Tome 1—45 (1864—86). Paris. 45 Bde., 1 Regstrbd. (1858—74).
71. Bulletin de la Société industrielle de Rouen. Tome 1—14 (1878—86). Rouen. 14 Bde., 1 Kartenbd.
156. Bulletin of the chemical society of Washington. No. 1 u. 2 (12. 1. 84 bis 13. 1. 87). Washington.
148. Bulletin of the United States Geological Survey. No. 1, 7—89 (1883—87). Washington.
73. Centralblatt für Agriculturchemie und rationellen Wirthschaftsbetrieb; herausg. von Rich. Biedermann. Bd. 7—12 (1875—1877). Jahrg. 7 (1878) bis 15 (1886); davon 10 (1881) und 11 (1882) incomplet. Leipzig. 10 Bde.
118. Centralblatt für die die medicinischen Wissenschaften. Redig. von H. Kronecker und H. Senator. Bd. 19—24. Jahrg. 1881—86. Berlin. 6 Bde.
98. Chemical News (The) and Journal of physical science, edited by W. Crookes. Vols. 35—54 (1877—86). London. 10 Bde.
82. Chemiker-Kalender. Herausg. von Rud. Biedermann. I. Theil: Hülftabellen etc. Jahrg. 1—9 (1880—1888). Berlin. 9 Bde. II. Theil: Technisch-chemisches Jahrbuch. s. dort.
131. Chemiker-Zeitung. Jahrg. 5—10 (1881—86). Cöthen. 11 Bde.
107. Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufacturen von D. Lorenz von Crell. 40 Bände nebst 6 Bänden Beyträgen zu den Chemischen Annalen Helmstädt und Leipzig 1784—1790, Helmstädt 1791—1804.
127. Chemische (Die) Industrie. Monatschrift, herausg. vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Red. von Emil Jacobsen. Jahrg. 4—9 (1881—86). Berlin. 6 Bde.
28. Chemisches Centralblatt für das Jahr 1856—64, 1868—69 (= Neue Folge Jahrg. 1—9, 13—14); dritte Folge Jahrg. 1—17 (1870—86). Leipzig. 31 Bde.
28. Chemisch-pharmaceutisches Centralblatt. 25. Jahrg. 1854 (2 Bde.). 26. Jahrg. (1 Bd). s. a. chemisches Centralblatt.
24. Chemisch-technisches Repertorium. Herausg. von E. Jacobsen. 1—25 (1862—86 II 1). Berlin. 19 Bde., 8 Hefte u. 1 Regstrbd. (1867—71).

## Kat.-Nummer.

155. Commission géologique et d'histoire naturelle et musée de Canada. Rapport des opérations 1882—84. (Traduction.) Ottawa. 1 Bd. Vol. I. Rapport annuel 1885. 1 Bd.
26. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Tome 66—103 (1868—86). Paris. 38 Bde.
26. Deutsche Industrie-Zeitung. Jahrg. 1868—86. Chemnitz. 19 Bde.
41. Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 187—262 (= IV R. Bd. 37 bis 50, V R. Bd. 1—50, VI R. Bd. 1—12). Jahrg. 1868—86. Augsburg. 77 Bde.
159. Fortschritt (Der). Le progrès. Internationales Centralorgan für die praktische und commerciale Pharmacie etc. Redact. B. Reber. 1.—2. Jahrg. (1885, 86). Genf.
68. Gazzetta chimica italiana. Anno IV—XVI. (vol. 4—16), 1874—86. Palermo. 13 Bde.
158. Geological (The) and Natural History Survey of Minnesota. 1, 4, 7, 9—12<sup>th</sup> annual report (1872, 75, 78, 80—83) by N. H. Winchall. Minneapolis, St. Paul, St. Peter.
128. Geological Survey of Canada. Report on 1863—66; 1870/71—82. 11 Bde. Ottawa, Montreal.
150. Jahresbericht der Königl. Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden. Herausg. von Fleck. 12. u. 18. Dresden 1884. 1 Heft.
87. Jahrbuch der K. K. Seidenbau-Versuchsstation in Görz, verfasst von Johann Bolle, für das Jahr 1878. Görz. 1 Bd.
28. Jahrbuch der K. K. geologischen Reichsanstalt. Bd. 17—86 (1867—86). Wien. 20 Bde.
29. Jahresbericht der Lese- und Redehalle der deutschen Studenten zu Prag. Vereinsjahr 1870/71—1873/74, 1875/76—1886. Prag. 12 Hefte.
110. Jahresbericht des akademischen naturwissenschaftlichen Vereins in Graz. Jahrg. II—IV. Graz 1876—78. 3 Hefte.
68. Jahresbericht des Lesevereins der deutschen Studenten Wiens über das V—VII Vereinsjahr 1875/76—1879/80. Wien. 3 Hefte.
70. Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M. für das Rechnungsjahr 1872/73—1885/86. Frankfurt a/M. 10 Bde. u. 2 Hefte.
73. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie, herausg. von H. Stadel. Jahrg. 1—8 (1873—75). Tübingen. 8 Bde.
137. Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Agriculturchemie. Begründet von Hoffmann, herausg. von Hilger. Bd. 4. Neue Folge. 1881. Berlin.
106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Herausg. von Liebig, Kopp, Will etc. Jahrg. 1—28 (1847—75). 32 Bde. und 1 Registrbd. (1847—66). Giessen 1849—77.
27. Jahresbericht über die Fortschritte der chemischen Technologie von J. R. Wagner. Jahrg. 1—5, 13—32 (1855—59, 1867—86). Fortgesetzt von Ferd. Fischer. Jahrg. 27 (1881). Leipzig. 26 Bde.
30. Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie, herausgeg. von Rich. Maly. 1. Bd. für das Jahr 1871. Wien 1873. 1 Bd.
31. Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Zuckerfabrikation; von C. Scheibler und K. Stammer. Jahrg. 1—4 und 12 (1861—66 und 1872). Breslau, Braunschweig. 6 Bde.
81. Journal and Proceedings of the Royal Society of New-South-Wales. Vol. 10—19 (1876—85) (ohne 17). Sydney. 9 Bde.
132. Journal de physique théorique et appliquée; fondé par J. Ch. D'Almeida et publié par E. Bouty, A. Cornu, E. Mascart, A. Potier. Tome 10 (1881). 2<sup>e</sup> série Tome 1—4 (1882—86). Paris. 5 Bde.
77. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft (in russ. Sprache). Bd. 7—18 (1875—86). St. Petersburg. 12 Bde.

## Kat.-Nummer.

82. Journal für praktische Chemie, herausg. von O. L. Erdmann und Gustav Werther. Jahrg. 1858—64 (Bd. 58—98). Jahrg. 1868—69 (Bd. 103—108). 19 Bde. — Neue Folge, herausg. von H. Kolbe. Bd. 1—34. (Alte Reihe Bd. 109—142.) 1870—86. Leipzig. 84 Bde.
2. Journal of the American Chemical Society. Vol. 1—7. New-York. 1879—85. 7 Bde.
88. Journal of the Chemical Society of London. New Series Vol. 1—18 (1868—76) und 1876—86 (= Entire Series Vol. 16—50). London. 85 Bde.
162. Journal of the society of chemical industry. Vol. 5 u. 6 (1885, 86). Manchester. 2 Bde.
109. Laboratory (The), a weekly record of scientific research. April to October 1867. London. 1 Bd.
84. Landwirthschaftliche Jahrbücher, herausg. von H. v. Nathusius und C. v. Salviati, später H. Thiel. Bd. 1—6, 8—15. Berlin 1872—86. 29 Bde. incl. Supplement. u. Kartenbd.
136. Landwirthschaftlich-chemische (Die) Versuchs-Station am Polytechnikum zu Riga. G. Thoms. 1872/73 bis 1881/82. Riga, Moscau, Odessa. 1 Bd. und 1 Heft.
121. Landwirthschaftlichen (Die) Versuchsstationen. Organ für die naturwissenschaftlichen Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Herausgeg. von Friedrich Nobbe. Bd. 26—31 (1881—85). Berlin. 6 Bde.
6. Liebig's Annalen der Chemie (= Annalen der Pharmacie, Annalen der Chemie und Pharmacie). Bd. 1—240 (142 Bde.), Supplement 2—8 und 8 Registerbände (1—117, 118—164, 162—220). Lemgo und Heidelberg 1832, Heidelberg 1833—54. Leipzig und Heidelberg.
85. Maandblad voor Natuurwetenschappen. Jaarg. 1—9 (1870/71—79). Amsterdam. 5 Bde.
42. Marktbericht (Der). Beilage der Zeitschrift: Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der östr.-ungar. Monarchie. Jahrg. 15—24. Wien 1877—86. 10 Bde.
86. Mémoires de physique et de chimie de la société d'Arcueil. Paris 1807—1809. 2 Bde.
86. Memoirs of the literary and philosophical society of Manchester. Vol. 8—9. London, Paris, 1868—84. 7 Bde.
76. Mittheilungen aus dem Verein der Naturfreunde in Reichenbach. 5. und 6. Jahrg. 1874 und 1875. Reichenbach. 1 Bd.
37. Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Bern aus den Jahren 1850—86. No. 167—1168. Bern. 20 Bde. u. 1 Heft.
38. Monatsberichte der Königl. Preuss. Academie der Wissenschaften zu Berlin aus den Jahren 1868—81 und 1 Registerbd. (1879—78 umfassend). Berlin. 14 Bde. s. s. Sitzungsberichte ders. Akademie.
114. Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 1—7 (1880—86). Wien. 7 Bde.
89. Moniteur scientifique; fondé et dirigé par Quesneville. Tome 14—28 (1872—86). Paris. 15 Bde.
85. Naturen, et illustreret Maanedsskrift for populaer Naturvidenskab, udgivet af Carl Krafft. Aargang 5—8 (1881—84). 2 Bde. Kristiania.
40. Naturforscher (Der). Herausg. von W. Sklarek. Jahrg. 1—18, 1868 bis 1885 (ohne 5). Berlin. 17 Bde.
99. Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der östreich.-ungar. Monarchie. Jahrg. 15—24 (N. F. 6—15). Wien 1877 bis 86. 10 Bde.
- Beilagen: Der Marktbericht und Riedermann's Rathgeber, s. diese.
66. Polytechnisches Notizblatt, herausg. u. redig. von R. Böttger. Jahrg. 29—40. Frankfurt a/M. 1874—85. 12 Bde. und 1 Registerbd.

## Kat.-Nummer.

122. *Pharmaceutical Journal and Transactions*. III Series. Vol. 11—16. 1860—86. 6 Bde. London.
133. *Pharmaceutische Centralhalle für Deutschland*. Herausg. von H. Hager und E. W. Geissler. Jahrg. 23—27 (neue Folge Jahrg. 3 bis 7), 1882—86. Berlin. 5 Bde.
128. *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*. Red. von E. Johanson. Jahrg. 20—25 (1881—86). St. Petersburg. 6 Bde.
129. *Philosophical Magazine (The London, Edinburgh and Dublin) and Journal of Sciences*. 5 Series Vol. 11—23. 1881—87. London. 13 Bde.
96. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*. Vol. 1, 2, 5. (Whole series 9, 10, 13), from May 1873—May 75, May 1877/78. Boston. 3 Bde.
89. *Proceedings of the American Chemical Society*. Vol. 1 und Vol. 2 (ohne No. 4). New-York 1876—79. (8 Hefte.)
160. *Proceedings of the Colorado Scientific Society*. Vol. I. 1883/84. Denver, Colo.
43. *Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester*. Vol. 5—22. Session 1865—85. Manchester. 6 Bde. u. 2 Hefte.
95. *Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow*. Vol. 1—18 (1841—87). Glasgow. 18 Bde.
103. *Proceedings of the Royal Society of London*. Vol. 31—41 (1880—87). London. 11 Bde.
135. *Recueil des travaux chimiques de Pays-Bas* par W. A. van Dorp, Franchimont etc. Bd. 1—5. Leide. 1882—86. 5 Bde.
105. *Répertoire de Chimie appliquée*. Compte rendu des applications de la chimie en France et à l'étranger par Ch. Barreswil. Année 1860 bis 63. Paris. 7 Bde.
108. *Répertoire de Chimie pure*. Compte rendu des progrès de chimie pure en France et à l'étranger par A. d. Wurtz: d'octobre 1858—61; par A. d. Wurtz et F. le Blanc: 1862. 1—4 année. Paris 1859—63. 4 Bde.
93. *Répertoire de Pharmacie et de Chimie médicale réunies*. Recueil pratique dirigé par Eug. Lebaigue (später Ch. Thomas). (Nouv. série.) Tome 6 (1878) bis 12 (1884). Paris. 7 Bde.
146. *Repertorium der analytischen Chemie für Handel, Gewerbe und öffentliche Gesundheitspflege*. (Organ des Vereins d. analyt. Chemiker.) Bd. 2—6 (1882—86). Hamburg. Leipzig. 4 Bde.
140. *Repertorium der technischen Journal-Literatur* von R. Biedermann. Jahrg. 1882 u. 83. Berlin. 2 Bde.
112. *Repertorium der technischen Literatur*. Herausg. von Bruno Kerl. Neue Folge, die Jahre 1864—68 umf. 2 Bde. (A—K, L—Z). Neue Folge, die Jahre 1869—73 umf. 2 Bde. (A—K, L—Z). Jahrg. 1874/75—1878. 4 Bde. Leipzig.
44. *Repertorium (Neues) für Pharmacie*. Herausg. von L. A. Buchner. Bd. 17—25 (1868—76). München. 9 Bde.  
Report etc. s. auch unter Annual Report etc.
102. *Report of the 45th Meeting of the British Association for the advancement of sciences*. London 1876. 1 Bd.
166. *Report of the Pennsylvania State College. Agricultural chemistry and agricultural experimental Work. For the year 1886*. Harrisburg.
45. *Revue de Géologie pour les années 1868 et 69* par Delesse et de Lapparent. Tome 8. Paris 1872. 1 Bd.
47. *Revue des cours scientifiques de la France et de l'étranger*. 7<sup>me</sup> année. 1870. Paris. 1 Bd. Siehe auch *Revue scientifique*.
46. *Revue hebdomadaire de Chimie scientifique et industrielle* publiée sous la direction de Ch. Mène. 4—5<sup>me</sup> année (1872—74). 6<sup>me</sup> année (incomplet). 2 Bde.
47. *Revue scientifique de la France et de l'étranger*. Tome 7—39<sup>me</sup> année. [= II. série Tome 1—19, III. série Tome 1—13] (1871—87). Paris. 33 Bde.

## Kat.-Nummer.

144. Rivista di chimica medica e farmaceutica, tossicologia, farmacologia e terapia. Dir. da P. Albertoni e J. Guareschi. Vol. 1 und 2 (1888 u. 84). Torino. 2 Bde.  
In Fortsetzung: Annali di chimica medico-farmaceutica etc. (s. diesen Titel).
48. School Laboratory (The) of Physical science. Edited by Gust. Hinrichs. Vol. I, 1871. Vol. II, 1872 (fehlt No. 2). Iowa City, Iowa. 1 Bd. und 2 Hefte.
50. Sitzungsberichte der Königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München. Jahrg. 1868—70. 6 Bde.  
— der math.-phys. Classe derselben Akademie. Bd. 1—16. 1871 bis 85). 15 Bde. (incl. und von 71—85 1 Inhaltsverzeichnisse von 1860—70). München.
38. Sitzungsberichte der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. 1882—86. 10 Bde. Vergl. auch: Monatsberichte ders. Akademie.
49. Sitzungsberichte der mathem.-naturwiss. Classe der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Bd. 57—94. Jahrg. 1868—86. Wien. 36 Bde. und 1 Kartenbd.
51. Sitzungsberichte der medicin.-physikalischen Societät zu Erlangen. 8.—18. Heft (Mai 1870—Oct. 1886) (ohne 9 u. 16). Erlangen. 10 Bde. u. 8 Hefte.  
Vergl. Verhandlungen derselben Gesellschaft.
157. Sprawozdania z piśmiennictwa naukowego polskiego w dziedzinie nauk matematycznych i przyrodniczych. Rok III 1884. Warszawa 1886.
152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica scientifica e industriale. Dir. dal Dr. J. Guareschi 1884—86. Torino. 2 Bde.
82. Technisch-Chemisches Jahrbuch. Herausgeg. von Rud. Biedermann. Jahrg. 1—9 (1880—88). Berlin. 9 Bde. (Die ersten 8 Jahrg. sind als II. Theil des Chemiker-Kalenders erschienen.)
151. The Therapeutic Gazette. Edited by Wm. Brodie. Vol. 7, 8 (1883, 84). Detroit, Mich. 2 Bde.
88. Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Vol. 1 bis 4, 6—15. (May 1871—Febr. 1887.) Philadelphia. 14 Bde. nebst Index 1—10.
53. Verhandlungen der Berliner medicinischen Gesellschaft. Erstes Heft. 1866. In den Jahren 1867—68. Berlin. 1 Bd.
54. Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. Jahrg. 1867 bis 1886. Wien. 20 Bde., 1 Registerbd. für 1860—70.
66. Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Basel. V. Theil, Heft 4. Basel 1873. VI. Theil, Heft 2—4. Basel 1875—78.
55. Verhandlungen der phys.-medicin. Societät zu Erlangen. 1.—2. Heft (Mai 1866—Mai 1870). Erlangen. 1 Bd.  
Vergl. auch Sitzungsberichte derselben Gesellschaft.
56. Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft. 1856—77. 41—69. Versammlung. 1856 bis 87. 17 Bde. nebst Comptes rendus des travaux présentés à la 66 (66, 67, 69)<sup>me</sup> session de la société Helvétique des sciences naturelles réunie à Linthal (Zurich, Lucerne, Genève) 1882, 1883, 1884, 1886.
57. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes (in Preussen). Jahrg. 47—53 (1868—74). Jahrg. 1875—86. Berlin. 18 Bde.
58. Vierteljahresschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich. Jahrg. 1—11, 13—31. (1856—66, 1868—86.) Zürich. 30 Bde.
145. Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege von G. Varrentrapp und A. Spiess. Bd. 14—18 (1882—86). 5 Bde.
59. Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie von Wittstein. Bd. 17—22 (1868—73). München. 6 Bde.

## Kat.-Nummer.

90. Wiadomości farmaceutyczne. Tom 5—7. Warszawa 1878—80. 3 Bde.  
 60. Zeitschrift für analytische Chemie. Herausg. von R. Fresenius. Jahrg. 7—26. (1868—86). Wiesbaden. 19 Bde. (Reg. 11—21.)  
 120. Zeitschrift für Biologie, von L. Buhl, M. v. Pettenkofer, C. Voit. Bd. 16—23 (1880—86). München und Leipzig. 8 Bde.  
 101. Zeitschrift für Chemie. Siehe unter Zeitschrift für Chemie und Pharmacie.  
 101. Zeitschrift für Chemie und Pharmacie. Correspondenzblatt, Archiv und kritisches Journal. Herausg. von Emil Erlenmeyer. 5.—7. Jahrg. 3 Bde. Heidelberg 1862—64. In neuer Folge unter dem Titel:  
 101. Zeitschrift für Chemie (Archiv für das Gesamtgebiet der Wissenschaft). Herausg. von F. Beilstein, R. Fittig, H. Hübner (später auch W. Lossen und K. Birnbaum). Bd. 1—7 (der ganzen Reihe Bd. 8—14). 8 Bde. Leipzig 1865—71.  
 84. Zeitschrift für das gesammte Brauwesen. Organ der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München. Herausg. von K. Lintner, L. Aubry. Redig. von G. Holzner. Jahrg. 8—9 (1880—86). München und Leipzig. 7 Bde.  
 161. Zeitschrift für Hygiene. Herausg. von R. Koch und C. Flügge. Bd. 1 (1886). Leipzig.  
 91. Zeitschrift für Instrumentenkunde. Organ für Mittheilungen aus dem gesammten Gebiet der wissenschaftlichen Technik. Herausg. von Abbe etc. Redact.: G. Schwirkus. Jahrg. 1—6 (1881—86). Berlin. 6 Bde.  
 61. Zeitschrift für Krystallographie; herausg. von P. Groth. Bd. 3—12. Leipzig. 1878—87. 10 Bde. und 1 Reg.-Bd. (1—10).  
 165. Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Herausg. v. W. Ostwald u. J. H. van 't Hoff. 1. Bd. 1887. Lpzg.  
 147. Zeitschrift für physiologische Chemie. Redig. von Hoppe-Seyler. Bd. 7—11. 1882/83—87. Strassburg. 5 Bde.  
 149. Zeitschrift (Neue) für Rübenzuckerindustrie. Herausg. von C. Scheibler. Bd. 1—16 (1878—86). 16 Bde.  
 92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen; redig. von Dr. M. Növole. 1.—10. Jahrg. Prag 1876—86. 10 Bde.

## II. Lehrbücher und grössere Werke.

482. Алексѣва, П. Органическая химія. Кіевъ 1884.  
 505. Anastasi, Aug. Nicolas Leblanc, sa vie et ses travaux et l'histoire de la soude artificielle. Paris 1884.  
 458. Arnold, Carl. Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Hannover 1882.  
 478. Bauer, A. Chemie und Alchemie in Oesterreich bis zum beginnenden XIX. Jahrhundert. Wien 1883.  
 411. Becker, George F. Geology of the Comstock Lode and Washoe district. Washington 1882. Nebst Atlas.  
 366. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. Lfrg. 11—14 (Schluss). Hamburg und Leipzig 1882/3.  
 466. — Lessons in qualitative chemical analysis. Translated etc. by Charles O. Curtman. Saint Louis Mo. 1883.  
 562. Bernthsen, A. Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Braunschweig 1887.  
 462. Bersch, Joseph. Die Verwerthung des Holzes auf chemischem Wege. Wien, Pest, Leipzig 1883.  
 489. Borgmann, Eug. Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. Wiesbaden 1884.



## Kat.-Nummer.

518. Chittenden, R. H. Studies from the laboratory of physiological chemistry Sheffield scientific school of Yale college. For the year 1884—1885. New Haven.
561. — Studies from the Laboratory of physiological chemistry Sheffield scientific school of Yale university. For the year 1885/86. Vol. II. New Haven.
565. Χρηστομάνος, Α. Κ. Ἐγχειρίδιον χημείας κατὰ τὰς νεωτέρας τῆς ἐπιστήμης θεωρίας, πρὸς χρῆσιν τῶν φοιτητῶν τοῦ ἐθνικοῦ πανεπιστημίου. Μέρος πρῶτον. Μέρος II: Μέταλλα. Μέρος III: Ὄργανικὴ χημεία. Τεύχος Α. Ἐν Ἀθήναις 1887.
504. Classen, Alexander. Handbuch der analytischen Chemie. 3. Aufl. I. Th.: Qualitative Analyse. II. Th.: Quantitative Analyse. Stuttgart 1885.
511. — Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse. II. Aufl. Berlin 1886.
402. Comité international. Travaux et mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome III—V. Paris 1884—1886.
500. Counciler, C. und J. v. Schroeder. Bericht über die Verhandlungen der Commission zur Feststellung einer einheitlichen Methode der Gerbstoffbestimmung, geführt am 10. Nov. 1888 zu Berlin. Cassel 1888.
468. Déplierre, Joseph und Conrad Bötsch. Die Waschmaschinen. Wien 1884.
409. Dittmar, W. Report on the composition of Ocean-water. London 1884.
567. — Exercises of quantitative chemical analysis: With a short treatise on gas analysis. Glasgow 1887.
407. Dutton, Clarence E. Tertiary history of the Great Cañon District with atlas. Washington 1882.
26. Fehling, H. v. Neues Handwörterbuch der Chemie. (Von Bd. IV Lfrg. 6 an zusammen mit Carl Hell. Nach dem Tode des Herausgebers fortges. v. Carl Hell.) IV. Bd. Lfrg. 8 bis Bd. V Lfrg. 5. Braunschweig 1882/87.
580. Fischer's (Ernst Gottfried) Lehrbuch der mechanischen Naturlehre. Neubearbeitet von Ernst Friedr. August. 4. Aufl. Berlin 1887, 1840. 2 Bde.
480. Fischer, Ferd. Taschenbuch für Feuerungstechniker. Stuttgart 1888.
365. Flückiger, F. A. Pharmakognosie des Pflanzenreiches. 2. Aufl. 2. u. 3. Lfrg. Berlin 1882/88.
412. Fontaine, William Morris. Contributions to the knowledge of the older mesozoic flora of Virginia. Washington 1888.
568. Food and food adulterations, by direction of the commissioner of agriculture (U. S. Department of Agriculture. Division of chemistry. Bulletin No. 18). I. Part: dairy products. II. Part: spices and condiments. By Clifford Richardson. Washington 1887.
560. Freie Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie. Bericht über die 4. Versammlung (Nürnberg 1885). Bericht über die 5. Versammlung (Würzburg 1886). Herausg. von A. Hilger, R. Kayser, E. List, D. Egger, Th. Weige. Berlin 1886, 1887.
39. Fresenius, R. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. II. Bd. Braunschweig 1882—1887.
514. — Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 15. Aufl. Braunschweig 1886.
464. Friedländer und Sohn. Bibliotheca historico-naturalis. Berlin 1888.
557. — Bibliotheca historico-naturalis et mathematica. Berlin 1886.
512. Geppert, J. Die Gassanalyse und ihre physiologische Anwendung nach verbesserten Methoden. Berlin 1885.
526. Gmelin, Leopold. Handbuch der Chemie. Bd. 1—6 (4. Aufl.) und Bd. 8. Heidelberg 1848—59.
20. Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. 6. Aufl. Zweiter Band. Erste Abthlg. Lfrg. 14—16. Heidelberg 1886.
408. Görz, J. Handel und Statistik des Zuckers. Berlin 1884. Nebst Ergänzungsband. Berlin 1885.



## Kat.-Nummer.

582. Goppelsroeder, Friedrich. Ueber die Darstellung der Farbstoffe sowie über deren gleichzeitige Bildung und Fixation auf den Fasern mit Hilfe der Elektrolyse. Reichenberg 1885.
450. Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. Bearbeitet von A. Michaelis. In 4 Abtheilungen. Abthlg. 1 bis Abthlg. 4, erste Hälfte. Braunschweig 1878—86.
468. Grandhomme. Die Theerfarben-Fabriken der Actien-Gesellschaft Farwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning zu Höchst a. M. in sanitärer und socialer Beziehung. Heidelberg 1883.
465. Heiden, Eduard. Denkschrift zur Feier des fünfundsanzwanzigjährigen Bestehens der agrikultur-chemischen Versuchstation Pommritz 1882. Hannover 1883.
469. Heinze, Robert. Anleitung zur chemischen Untersuchung und rationalen Beurtheilung der landwirthschaftlich wichtigsten Stoffe. Wien, Pest, Leipzig 1883.
399. Henkel's Grundriss der allgemeinen Warenkunde. 3. Aufl. Von Feichtinger. Stuttgart 1882.
558. Hessekiel, Adolf. Die Pyridinbasen in der chemischen Litteratur. Hamburg und Leipzig 1886.
460. Hjelt, Edv. Grunddragen af allmänna organiska kemien. Helsingfors 1888.
572. — Grundzüge der allgemeinen organischen Chemie. Berlin 1887.
578. — Grunddragen of allmänna organiska kemien. 2. Aufl. Helsingfors 1887.
488. Holley, Alexander Lyman. Memorial of —. New York 1884. (Vom Americ. Inst. Min. Engineers).
505. Horstmann, A. Theoretische Chemie einschliesslich der Thermochemie. (II. Abthlg. des I. Bandes von Graham-Otto's ausführl. Lehrbuch der Chemie.) Braunschweig 1885.
467. »Hüttee, Verein. Taschenbuch für Chemiker und Hüttenleute. Berlin 1883.
382. Husemann, August, A. Hilger und Th. Husemann. Die Pflanzenstoffe. 2. Aufl. 3. und 4. (Schluss-) Lieferung. Berlin 1883/4.
509. Huyghens, Christian. Traité de la lumière. Edidit W. Burckhardt. Lipsia (1885).
410. Informe oficial de la comision científica agregada al estado mayor general de la expedicion al Rio negro (Patagonia). Entrega I: Zoologia; Entrega II: Botanica; Entrega III: Geologia. Buenos Aires 1881. 3 Bde.
416. Irving, Roland Duer. The copper-bearing rocks of Lake Superior. Washington 1883. (Monographs of the United States Geological Survey, Vol. V.)
568. Julius, Paul. Die künstlichen organischen Farbstoffe. Berlin 1887.
497. Kahlbaum, Georg W. A. Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen. Leipzig 1885.
459. Kayser, Heinrich. Lehrbuch der Spectralanalyse. Berlin 1883.
367. Kekulé, A. Chemie der Benzolderivate oder der Aromatischen Substanzen. Fortgesetzt unter Mitwirkung von R. Anschütz und G. Schulz. II. Bd. 3. Lfg. Stuttgart 1882.
398. Keyser, C. Joh. En Samling quantitative, praktiska prof & mera allmänt förekommande ämnen. I. Lund (1882).
528. Knapp, F. Lehrbuch der chemischen Technologie. 2 Bde. Braunschweig 1847.
521. Kopp, Hermann. Die Alchemie in älterer und neuerer Zeit. Ein Beitrag zur Culturgeschichte. I. Th.: Die Alchemie bis zum letzten Viertel des 18. Jahrhunderts. II. Th.: Die Alchemie vom letzten Viertel des 18. Jahrhunderts an. Heidelberg 1886.
417. Κορδέλλα, Άνδρ. Χρωματολογία ήτοι περί φύσεως, όνομασίας και της χημικής συστάσεως των χρωμάτων παρά τε τοις αρχαιοις και τοις νεωτέροις. Έν Άθήναις 1886.
397. Krebs, Aug. Die gewerblichen Vereine der Schweiz und von Oesterreich-Ungarn. 2. Aufl. Wien, Pest, Leipzig 1882.

## Kat.-Nummer.

395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 3. bis 26. Lfrg. Breslau.  
559. — Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren. 2. Aufl. Braunschweig 1887.  
405. Landolt, H. und R. Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin 1883.  
502. Langer, Carl und Victor Meyer. Pyrochemische Untersuchungen. Braunschweig 1885.  
510. Lehmann, O. Physikalische Technik, speciell Anleitung zur Selbstanfertigung physikalischer Apparate. Leipzig 1885.  
526. Liebig, Justus. Chemische Briefe. Heidelberg 1844.  
404. Liversidge, Archibald. The minerals of New South Wales. Second edition. (Sydney, 1882.)  
452. Loew, Oscar und Thomas Bokorny. Die chemische Kraftquelle im lebenden Protoplasma. 2. Auflage zu: Die chemische Ursache des Lebens. München 1882.  
415. Lord, Eliot. Comstock mining and miners. Washington 1888. (Monographs of the United States Geological Survey, Vol. IV.)  
486. Loring, George B. Investigation of the scientific and economic relations of the Sorghum sugar industry. Washington 1888.  
564. Losanitsch, S. M. Chemische Technologie. I. Ueber Wasser und Brennstoffe. Belgrad 1887.  
377. — Chemie auf Grundlage der modernen Theorien. II. Theil: Organische Chemie. 2. Auflage. Belgrad 1888. (In serbischer Sprache.)  
420. Marsh, Othniel Charles. Dinocerata, a monograph of an extinct order of gigantic mammals. (Monographs of the United States Geological Survey, Vol. X.) Washington 1886.  
455. Merling, A. Die elektrische Beleuchtung in systematischer Behandlung. Braunschweig 1882.  
508. Metzger, Sigmund. Pyridin, Chinolin und deren Derivate. Gekrönte Preisschrift d. phil. Facult. d. Universität Würzburg. Braunschweig 1885.  
478. Meyer, Arthur. Handbuch der qualitativen, chemischen Analyse anorganischer und organischer Substanzen, nebst Anleitung zur volumetrischen Analyse. Berlin 1884.  
461. Meyer, Lothar. Die modernen Theorien und ihre Bedeutung für die chemische Mechanik. 4. Aufl. Breslau 1883.  
481. — — 5. Aufl. Breslau 1884.  
457. — und Karl Seubert. Die Atomgewichte der Elemente aus den Originalzahlen neu berechnet. Leipzig 1888.  
569. Mineral resources of the United States. Calendar year 1885. Washington 1886. (Siehe auch unter Williams.)  
554. Mohrs, Friedrich. Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethoden. Neu bearbeitet von A. Classen. 6. Aufl. Braunschweig 1887.  
476. Monselise, Giulio. L'ambra primaticcia o sorgo zuccherino del Minnesota. Mantova 1888.  
496. — L'ambra primaticcia o sorgo zuccherino del Minnesota. Seconda edizione. Mantova 1884.  
406. — Intorno al caratteri fisico-chimici di alcune terre argillose e mattoni della provincia di Mantova. Milano 1880.  
571. — Il sorgo-ambra e le sucrerie agricole. Milano 1887.  
574. Muck, F. Elementarbuch der Steinkohlenchemie für Praktiker. 2. Aufl. Easen 1887.  
575. — Einfachere gewichtsanalytische Uebungsaufgaben in besonderer Anordnung nebst Einleitung als Vorwort: Einiges über den Unterricht in chemischen Laboratorien. Breslau 1887.  
566. Müller, Albrecht. Die qualitative und quantitative Bestimmung des Holzschliffes in Papier. Berlin 1887.  
479. Newlands, John A. R. The discovery of the periodic law, and on relations among the atomic weights. London 1884.

## Kat.-Nummer.

581. Nietzki, R. Organische Farbstoffe. Breslau 1886.  
495. Norton, Sidney A. The elements of chemistry. Cincinnati, New-York (1884).  
470. Otto Robert, Fr. Jul. Otto's Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 6. Aufl. Braunschweig 1888/84.  
458. Pawlowski, Bronislaw. Podręcznik chemicznej analizy miarowej. Warszawa 1888.  
492. Pizzighelli, G. Die Actinometrie oder die Photometrie der chemisch-wirksamen Strahlen. Wien und Leipzig 1884.  
556. Polls, Alfrad. Grundzüge der theoretischen Chemie. Aachen 1887.  
522. Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Bearbeitet von Joh. Müller. 2. Aufl. 2 Bände. Braunschweig 1844 und 45. 3. Band: Lehrbuch der kosmischen Physik, nebst Atlas. Braunschweig 1856.  
528. Rammelsberg, C. F. Handbuch der krystallographischen Chemie. Berlin 1855.  
524. — Lehrbuch der Krystallkunde oder Anfangsgründe der Krystallographie, Krystallophysik und Krystallochemie. Berlin 1852.  
471. Reitzechner, Carl. Die Bestandtheile des Weines. 2. Aufl. der „Analyse des Weines“. Wien 1883.  
475. Remsen, Ira. Principles of theoretical chemistry with special reference the constitution of chemical compounds. Second edition. Philadelphia 1883.  
507. — An introduction to the study of the compounds of carbon; or, organic chemistry. Boston 1885.  
518. — Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. Tübingen 1886.  
487. Report of the Commissioner of Health on illuminating gas made to the committee on lamps and gas of the common council of the city of Brooklyn. 1883. (Von Hrn. Chandler.)  
558. Richards, Joseph W. Aluminium, its history, occurrence, properties, metallurgy and applications, including its alloys. Philadelphia 1887.  
456. Richards, Thomas. New South Wales in 1881. Published by Authority. Second issue. Sydney 1882.  
491. Richardson, Clifford. The chemical composition of American grasses. Washington 1884.  
477. Richter, V. von. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 4. Aufl. Bonn, 1884.  
515. — — 5. Aufl. Bonn 1886.  
501. — Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 4. Aufl. Bonn 1885.  
474. — A text-book of inorganic chemistry. Translation of the third German edition by Edgar F. Smith. Philadelphia 1883.  
184. Roscoe, H. E. und C. Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. III. Bd. 2. Abthlg.—4. Bd.: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie. Braunschweig 1884—87.  
527. Rose, Heinrich. Handbuch der analytischen Chemie. 4. Aufl. Berlin 1888. 2 Bde.  
419. Russell, Israel Cook. Geological history of Lake Labontan, a quaternary lake of Northwestern Nevada. Washington 1885. (Monographs of the United States Geological Survey, Vol. XI.)  
520. Scherzer, Joseph. Lehrbuch der Militär-Chemie. Wien 1846.  
519. Schlossberger, J., Lehrbuch der organischen Chemie. Stuttgart 1850.  
529. Schubarth, Ernst Ludwig. Handbuch der technischen Chemie. 3. Aufl. 3 Bde. Berlin 1839, 1840.  
499. Selwyn, Arthur R. C. und G. M. Dawson. Descriptive sketch of the physical geography and geology of the dominium of Canada. Montreal 1884.  
451. Seubert, Karl. Handbuch der allgemeinen Warenkunde. 2. Auflage. I. Abt. 1 und 2. Stuttgart 1882.

## Kat.-Nummer.

555. Stölzel, C. Die Metallurgie. Braunschweig 1863—1886.  
 418. Story, Curtis Joseph. Silver-lead deposits of Eureka Nevada. Washington 1884.  
 498. Tolmie, W. Fraser and George M. Dawson. Comparative vocabularies of the Indian tribes of British Columbia. Montreal 1884.  
 491. Vasey, George. The agricultural grasses of the United States.  
 516. von Wagner, Rudolf. Handbuch der chemischen Technologie. Bearbeitet von Ferd. Fischer. Zwölfte Auflage. Leipzig 1886.  
 414. Walcott, Charles Doolittle. Palaeontology of the Eureka District, Washington 1884. [Monographs of the United States Geological Survey, Vol. VIII.]  
 577. Van t'Hoff, J. H. Dix années dans l'histoire d'une théorie. (Deuxième édition de la chimie en espace.) Rotterdam 1887.  
 484. De Walque, Fr. Manuel de manipulations chimiques suivi d'un manuel de chimie opératoire. Louvain 1884.  
 488. Warden, C. J. H. and L. A. Waddell. The non-bacillar nature of abrus-poison with observations on its chemical and physiological properties. Calcutta 1884.  
 486. Water gas. Report of hearing before committee on manufactures. Boston 1884.  
 418. Whitfield, Robert P. Brachiopodia and Lamellibranchiata of the Raritan Clays and Greensand Marls of New Jersey. Washington 1885 (Monographs of the United States Geological Survey. Volume IX).  
 508. Wiley, Harvey W. The sugar industry of the United States. Washington 1885.  
 517. Williams, Albert Jr. Mineral resources of the United States. 1883/84. Washington 1886. [Vom United States Geological Survey.] Siehe auch u. Mineral-Resources.  
 454. Winkler, Clemens. Die Maassanalyse nach neuem titrimetrischem System. Freiburg 1882.  
 494. — Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Freiburg 1886.  
 570. Wisser, John P. Compressed gun cotton for military use. Translated from the German of Max von Förster. With an introduction on modern gun cotton. New-York 1886.  
 472. — Chemical manipulations. Fort Monroe, Virginia 1888.  
 281. Wurtz, Ad. Dictionnaire de chimie pure et appliquée. Supplément. Paris 1882 — ?  
 490. Züngerle, M. Kemian alkeet. Provoossa 1884 bis 86. 5 Lieferungen. (Finnische Uebersetzung von Züngerle's Grundriss u. s. w. von Edv. Hjelt.)

## III. Kürzere Abhandlungen: Dissertationen etc.

1894. Abbot, Helen C. DeS. Preliminary analysis of the bark Fouquieria splendens.  
 1571. — Yucca angustifolia.  
 2056. Adler, Alexander. Ueber die Rectificationsrückstände der Braunkohlentheerdestillation und einige Verbindungen des Chrysons. Inaug.-Dissert. Breslau 1879.  
 2068. Ahrens, Felix. Untersuchungen üb. Octylbenzol. Inaug.-Diss. Breslau 1886.  
 1711. Albrecht, Karl. Ueber einige Pyrogallussäure- und Phloroglucin-derivate und die Beziehungen derselben zu Daphnetin und Aesculetin. Inaug.-Dissert. Berlin 1884.  
 2085. Alexander, Heinrich. Ueber hydroxylaminhaltige Platinbasen. Inaug.-Dissert. Königsberg 1887.  
 1786. Alexejeff, P. Beiträge zur Geschichte des chemischen Laboratoriums zu Kiew. Kiew 1886. (In russischer Spr.)

- Kat.-Nummer.
1877. Allihn, F. Ueber das Reductionsvermögen des Traubenzuckers gegen alkalische Kupferlösung. Sep.-Abdr. (Verf.)
1527. — Die Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf Stärkemehl. — Eine Druckflasche zur Verzuckerung u. a. w. — Sep.-Abdr.
1895. — Gaswaschflasche mit doppelt wirkender Vorrichtung.
1703. — Trichter zum Filtriren bei Luftabschluss oder in einem beliebigen Gasstrom.
1708. Amato, Domenico. Del carbonio quae base del mondo organico. Prelezione. Catania 1885.
- 1518—1524. American Institute of Mining Engineers. (Sep.-Abdr.) Siehe ferner unter No. 1542, 1845, 1881, 1820, 1853, 1639, 1784, 1870, 1619, 1688, 1660, 1724, 1671, 1701, 1713, 1741, 1757, 1892, 1913.
2054. Amsel, Hugo. Ueber Amidobenzylamine. Inaug.-Dissert. Berlin 1887.
1708. Andreazzi. Les eaux thermales acidules, salines, ferrugineuses, Arsenicales avec lithine de Acquarossa.
1420. Andrews, Lancelot W. I. Zur Kenntniss einiger isomeren Bromnitrobenzolsulfonsäuren und ihrer Reductionsproducte. II. Ueber Triphenylborat nebst. einem Anhang über ein neues Luftthermometer. Bonn 1882.
2077. Anschütz, Dr. Richard, a. o. Prof. Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. Bonn 1887.
1714. Antrick, Otto. Ueber einige Verbindungen von Diacetonamin mit Aldehyden. Inaug.-Dissert. (Erlangen). Würzburg 1884.
1804. Arata, Pedro N. Relacion de los trabajos practicados por la oficina quimica municipal de la ciudad de Buenos Aires 1884. Buenos Aires 1886.
1698. Arrhenius, Svante. Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. I. Stockholm 1884.
1558. Aschan, Ossian. Om sulfokarbamidens inverkan på amidosyror. Akademisk afhandling. Helsingfors 1884.
1403. Aschenbrandt, Heinrich. Ueber Paradiäthylbenzol aus Paradibrombenzol. Inaug.-Dissert. Freiberg i/B. 1881.
1588. Aschman, Camille. Sur le pouvoir additionnel des composés non saturés bivalents et les dérivés allyl-acétiques. Inaug.-Dissert. Louvain 1883.
1471. Austen, P. T. and Geo B. Hurff. On the reduction of ferric solutions. Sep.-Abdr.
1809. Auwers, Karl. Ein Beitrag zur Kenntniss des Pseudocumenols und des Pseudocumidins. Inaug.-Dissert. Berlin 1885.
1961. Bühler, Arnold. Ueber das Bergapten. Inaug.-Dissert. (Bern). Biel 1884.
1905. Baessler, Arthur. Das Hydrochinon und seine Derivate. Inaug.-Dissert. Berlin 1886.
1653. Bakhuis Roozeboom, H. W. Recherches sur quelques hydrates de gaz.
1998. Baron, Paul. Der Einfluss von Wasserleitungen und Tiefcanalisationen auf die Typhusfrequenz in deutschen Städten. Inaug.-Dissert. Bonn 1886.
1904. Bauer, A. und K. Hazura. Untersuchungen über die Hansölsäuren.
2124. Bauer, Herrmann. Ueber die Siedepunktsanomalien der chlorirten Acetonitrile und einiger ihrer Abkömmlinge. Inaug.-Dissert. Tübingen 1884.
1885. Baumann, E. Ueber den von O. Loew und Th. Bokorny erbrachten Nachweis von der chemischen Ursache des Lebens. Bonn 1882. Sep.-Abdr.
2116. Baumann, Julius. Die Einwirkung von Aminen auf die Aethylen-dibenzoyl-o-carbonsäure. Inaug.-Dissert. Berlin 1887.
1404. Baumert, Georg. Das Lupinin. Habil.-Schrift. (Halle). Berlin 1881.
1661. — Untersuchungen über den flüssigen Theil der Alkaloide aus *Lupinus luteus*.
1704. — Weitere Untersuchungen über den flüssigen Theil der Alkaloide aus *Lupinus luteus*. — Lupinidin.

## Kat.-Nummer.

1883. Baumert, Georg. Analyse der Soolquelle von Sennowitz bei Halle.  
 1890. — Beiträge zur Kenntniss der californischen Weine.  
 1389. Baur, Heinrich vom. Ueber Dimethyl-Xylidine, -Toluidine und -Aniline.  
 Inaug.-Dissert. Tübingen 1882. (Verf.)  
 1458. Bayles, J. C. Microscopic analysis of the structures of iron and steel.  
 Sep.-Abdr.  
 1735. Beck, Paul. Beitrag zur Kenntniss des Umbelliferons. Inaug.-Dissert.  
 (Erlangen). Berlin 1884.  
 1412. Beckmann, Ernst. Untersuchungen über die Aluminate und basischen  
 Haloidsalze des Bariums, sowie Notizen über Baryhydrat und die Haloid-  
 salze des Bariums. Habil.-Schrift. (Braunschweig.) Leipzig 1888.  
 1742. Behrend, Robert. Versuche zur Synthese von Körpern der Harnsäure-  
 reihe. Habil.-Schrift. Leipzig 1885.  
 1586. Beketoff, N. Recherches sur la formation et les propriétés de l'oxyde  
 de sodium anhydre.  
 1549. Bellmann, Theodor. Producte der Einwirkung von Fünffach-Chlor-  
 phosphor auf Komenaminsäure. Inaug.-Dissert. Leipzig 1884.  
 1628. Bennert, Karl. Beiträge zur Kenntniss der Isomerie von Fumar- und  
 Maleinsäure. Tübingen 1884.  
 2072. Berliner, Arnold. Zur Molekularrefraktion organischer Flüssigkeiten.  
 Inaug.-Dissert. Breslau 1886.  
 1888. Bertolini, Antonio. Rimedio contra la peronospora. Arona 1886.  
 1818. Bertoni, Giacomo. Contributo allo studio dell' eterificazione per doppia  
 decomposizione. — Fatti sull' eterificazione per doppia decomposizione.  
 1846. Bertoni, Jacques. Recherches nouvelles sur l'éthérification par double  
 decomposition.  
 1848. Beyer, Bruno. Ueber einige Derivate der Isophtalsäure. Inaug.-Dissert.  
 Leipzig 1882.  
 2009. Biedermann, Alfred. Ueber den Thiophenalddehyd und seine Derivate.  
 Ueber Thiophylmerkaptan. Versuche zu Synthesen in der Thiophenreihe.  
 Inaug.-Dissert. Göttingen 1886.  
 1706. Biedermann, Rud. Die wichtigsten Bestimmungen der Patentgesetze  
 aller Länder. 2. Aufl. Berlin 1885.  
 1478. Bielschowski, Oscar. Zur Constitution der Harnstoffe. Inaug.-Dissert.  
 (Freiburg). Berlin 1888.  
 1761. Binz, C. Die Wirkung ozonisirter Luft auf das Gehirn.  
 1911. Bizio e Gabba. Sui processi d'indagine dei grassi e in particolare sull'  
 assaggio dell' olio d'oliva.  
 1468. Blake, William P. Notes on the metallurgy of nickel in the United States.  
 1498. — Mining and storing iron.  
 1464. Blandy, John F. The mining region around Prescott, Arizona.  
 2186. Blank, Albert. Ueber die Einwirkung substituierter Acetessigsäure auf  
 Phenylhydrazin. Inaug.-Dissert. (Erlangen). Bonn 1887.  
 2016. Block, Justus. A) Ueber die aus Lävulinsäure mit Blausäure u. Salz-  
 säure entstehenden Säuren  $\gamma$ -Methylhydroxyglutarsäure u. Methylglu-  
 tionsäure. B) Ueber einige Salze der Lävulinsäure. Inaug.-Dissert.  
 Göttingen 1886.  
 1884. Bodewig, Jacob. Ueber Meta-, Para- und Ortho-Chlorchinolin und  
 Derivate derselben. Inaug.-Diss. (Tübingen). Bonn 1885.  
 1914. Bodländer, Guido. Ein neuer Apparat zur Bestimmung des thierischen  
 Gaswechsels.  
 1915. — Zur Analyse der Peptone.  
 1672. Böhm, Max. Beiträge zur Kenntniss des galizischen Erdöls. Inaug.-  
 Diss. (Freiburg i. B.) Wien 1884.  
 1740. Böhm, R. Ueber das Vorkommen und die Wirkungen des Chollins und  
 die Wirkungen der künstlichen Muscarine.  
 1784. — Beiträge zur Kenntniss der Hutpilze in chemischer und toxicologischer  
 Beziehung. I. Boletus luridus.

Pat.-Nummer.

1587. Boessneck, Paul. Zur Kenntniss der  $\alpha$ -Naphtosäure: das  $\alpha$ -Naphtoyl-cyanid und seine Umwandlungen. Inaug.-Diss. Berlin 1888.
1669. Böttcher, Willy. Ueber Umlagerungen in der Orthoserihe der Biderivate des Benzols. Inaug.-Diss. Berlin 1884.
1776. Bolton, Carrington H. A catalogue of chemical periodicals.
1822. — Index to the literature of Uranium.
1805. — An account of progress in chemistry in the year 1884. Washington 1885.
1886. — Recent progress in chemistry. New-York 1886.
2076. Bonn, R. Die Strukturformeln. Geschichte, Wesen und Beurtheilung des Werthes derselben. Frankfurt a/O. 1887.
2128. Borucki, Leon. Ueber den optisch activen Amylalkohol. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1578. Bourgeois, Léon. Reproduction par voie ignée d'un certain nombre d'espèces minérales appartenant aux familles des silicates, des titanates et des carbonates. Thèse. Paris 1888.
1498. Bower, A. S. The Bower-Barff process.
1465. Bowron, William H. The practical metallurgy of titaniferous ores.
1508. Boyd, C. R. The ores of Cripps Creek. Virginia.
1550. Boymond, M. Sur le poids des gouttes.
2046. Bragard, Max. Beiträge zur Kenntniss der quantitativen Bestimmung des Zinks. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1474. Brauner, Bohuslav. Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. (II.)
1475. — Contributions to the chemistry of cerite metals.
1787. — Beitrag zur Chemie der Ceritmetalle. III.
1991. Bredt, Julius. Ueber das Lacton der Isocaproensäure und die Constitution der Lactone. Inaug.-Diss. Strassburg 1880.
2104. Brodhun, Eugen. Beiträge zur Farbenlehre. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1992. Brömme, Wilhelm. Ueber die Cyanbenzoesäuren. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.
1691. Brügelmann, G. Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen. Leipzig 1864.
2075. — Ueber die Krystallisation, Beobachtungen und Folgerungen. Dritte Mittheilung. Leipzig 1884.
2197. Булича, Петра. Окисленіе диаллилацвелевой кислоты и ея гидратация дѣйствиємъ сѣрной кислоты. Казань 1887.
1838. Bunson, R. Flammenreactionen. 2. Aufl. Heidelberg 1886.
1855. Бутлеровъ, А. М. Основныя Понятія Химіи. С.-Петербургъ 1886.
2048. Cahn, Ernst L. Ueber einige neue homologe Oxyanthrachinone. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1829. Calman, Albert. Ueber einige Derivate des Benzoylessigäthers. Inaug.-Diss. (Erlangen). Mainz.
1611. Carruthers, G. T. The unity of matter: being thoughts on the nature, weight and expansion of gases.
1601. Casali, Adolfo. Il cloralio nella ricerche chimico-tossicologiche. Bologna 1883. Sep.-Abdr.
1898. Cech, C. O. Ueber die geographische Verbreitung des Hopfens im Alterthume. Moskau 1882.
1744. — Puvôd chmelářství a pivovarství. Praha 1884. (Ueber den Ursprung des Hopfenbaues und der Bierbrauerei.)
1559. Centennial of Chemistry. Proceedings at the — held Aug. 1, 1874 at Northumberland. (Abdr. aus Americ. Chemist. Phila 1875.)
1634. Ceresole, Moritz. Ueber die Constitution einiger sogenannter Nitrosoverbindungen der Fettreihe. Inaug.-Dissert. (Zürich). Berlin 1883.
1890. Chandelon, Th. Action des hypochlorites alcalins sur le phénol.
1562. Chandler, C. F. The Baumé hydrometers.



## Kat.-Nummer.

1976. Chanlaroff, Moehsin Beg. Ueber das Butyrolacton und  $\alpha$ -Aethylbutyrolacton. Inaug.-Dissert. Strassburg 1883.
1867. Chauvenet, S. H. The binding of blast furnaces.
1577. Chevreul, Centenaire de M. —. Discours.
1782. Chittenden, R. H. and Herbert E. Smith. The diastatic action of saliva, as modified by various conditions, studied quantitatively.
1876. Christensen, Odin T. Bidrag til manganets og fluorets kemi. Kjøbenhavn 1886.
1868. Clarke, F. W. Mica.
1864. — The minerals of Litchfield, Maine.
1760. — and J. S. Diller. Topaz from Stoneham, Maine.
1917. — — Tourquois from New-Mexico.
1582. — and O. T. Joslin. On some phosphides of iridium and platinum.
1849. — and N. W. Perry. A new mineral from Colorado.
1871. Cleve, P. T. Carl Wilhelm Scheele ett minnesblad på hundrade årsdagen af hans död. Köping (1886).
2081. Collin, Carl August. Ueber Nitrirung unter verschiedenen Bedingungen. Ueber das Nitroorthotoluidin (Schmp. 107) und einige seiner Abkömmlinge. Ueber die Reaktionen der arom. Diamine und Amidophenole. Inaug.-Dissert. Zürich 1887.
1929. Collischonn, Friedrich. Ueber die Halogenadditionsproducte der Propylchinolinhalogenüre und ein daraus gewonnenes Monobromchinolin. Inaug.-Dissert. Freiburg i/B. 1886.
2098. Coudres, Th. des. Ueber die Reflexion polarisirten Lichtes an Quecksilber. Inaug.-Dissert. Berlin 1887.
1860. Counciler, C. Ueber den Aschengehalt einjähriger Korbweidenruthen und ihrer Rinden.
2098. Cramer, August. Beiträge zur Kenntniss des Glycogens. Inaug.-Dissert. (Marburg). München 1887.
1894. Crismer, L. La réaction de Perkin et les lois qui la régissent. Bruxelles 1882. Sep.-Abdr.
1686. Cummings, John W. and Greenough, Chas. P. Arguments etc. to amend statutes relating to manufacture of illuminating gas. Boston 1884.
1862. Curtius, Theodor. Diazverbindungen der Fettreihe, eine neue Klasse von organischen Körpern, welche durch Einwirkung von salpêtriger Säure auf Amidverbindungen entstehen. Habil.-Schrift (Erlangen). München 1886.
1405. Czimatis, Ludwig. Zur Kenntniss der gemischten tertiären Phosphorbasen und über Phosphorbenzobetain. Inaug.-Dissert. (Tübingen). Aachen 1882.
1697. Czyniański, Emil. Theorya chemiczno-fizyczna. Krakowie 1884.
1788. — Chemisch-physische Theorie aus der Anziehung und Rotation der Uratome abgeleitet. Krakau 1886.
1848. Daccamo, G. Intorno all' azione della luce sul jodoformio.
1698. Dafert, F. W. Ueber Mannit. (1.)
1998. Daimler, Carl. Ueber neue Synthesen mit Oxalsäure- und Malonsäure-ester. Inaug.-Dissert. Strassburg 1886.
1667. Δαμβέρτης, Αναστάσιος Κ. Χημικαὶ ἀναλύσεις τῶν ἐν Αἰγίνῃ ἱαματικῶν ὑδάτων. Ἐν Ἀθήναις 1884.
1916. — Νοθεύσεις ἐδωδιμῶν καὶ ποτῶν καὶ ἐξέλεγχος αὐτῶν. Ἐν Ἀθήναις 1887.
1764. — Χημικὴ ἀνάλυσις τοῦ ἐν α Ἄνδρην ἱαματικοῦ ὑδατος. Ἐν Ἀθήναις 1885.
2184. — Φυσικὴ καὶ χημικὴ περιγραφή τῶν ἐν Μεθάνοις ἱαματικῶν ὑδάτων. Ἐν Ἀθήναις 1887.
2078. Damsky, Alexander. Ueber einige Abkömmlinge der Thiophensäure und der Camphersäure. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.
1928. Davenport, Bennet F. Report of inspector of vinegar (1883, 1884). — 26<sup>th</sup> annual report of the milk inspector.
1487. Degener, P. Ueber den Einfluss der Wärme auf die Polarisation der Rübensäfte.
1488. — Studien zur Kenntniss der Melasseentzuckerung mittelst Kalk und Alkohol.



- Kat.-Nummer.
1953. Deicke, Wilhelm. Ueber einige Derivate der  $\beta$ -Metaxyloisulfonsäure und das flüssige Dibrommetaxylo. Inaug.-Dissert. Kostock 1887.
1994. Delisle, Alfred. Einwirkung von Propionaldehyd auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Ein Beitrag zur Perkin'schen Reaction. Inaug.-Dissert. Strassburg 1886.
891. Demel, W. Drei Wasseranalysen.
1529. — Die Abwässer der Zuckerfabriken.
2005. Demuth, Robert. Beiträge zur Kenntnisa des Thiophens. Inaug.-Dissert. Göttingen 1886.
1825. Department of agriculture. Methods of analysis of commercial fertilizers. Washington 1885.
1501. Dewey, Fred. P. Porosity and specific gravity of coka. Sep.-Abdr.
1960. Dietrich, Victor. Étude comparée sur l'Acide Abiétique et l'Acide Pimarique. Inaug.-Dissert. Bern 1888.
1560. Dittmar, W. Tables to facilitate chemical calculations. Glasgow 1884.
1566. — Tables to facilitate chemical calculations. 2<sup>d</sup> edition. Glasgow 1885.
1990. Dubois, Hermann. Ueber einige Derivate des Caprolactons. Inaug.-Dissert. Strassburg 1886.
1959. Ducommun, Jules. Étude sur les Acides Cristallisables des Abiétinées. Inaug.-Dissert. Bern 1885.
1996. Dunning Moore, George. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die drei isomeren Monooxybenzoesäuren. Inaug.-Dissert. Bonn 1887.
1989. Dyson, G. Perkin's reaction. The action of salicylic aldehyde on sodium succinate in presence of acetic anhydride. Inaug.-Dissert. (Strassburg). Manchester 1886.
1988. Ebert, Gustav. Beiträge zur Kenntnisa des Cumarins. Inaug.-Dissert. (Strassburg). Hamburg 1881.
1758. Ebert, Hermann. Zur Constitution des Succinylbernsteinsäureäthers. Inaug.-Dissert. Leipzig 1886.
2109. Edleanu, Lazar. Ueber einige Derivate der Phenylmethacrylsäure und der Phenylisobuttersäure. Inaug.-Dissert. Berlin 1887.
1850. Egger, E. Erster und zweiter Jahresbericht der Untersuchungsstation des Hygienischen Instituts der k. Ludwig-Maximilians-Universität München für die Jahre 1880 und 1881. München 1882.
1620. — Erster Rechenschaftsbericht des Chemischen Untersuchungsamtes für die Provinz Rheinessen etc. Mainz 1884.
1640. — Ueber die Einwirkung von verdünnten Säuren auf Flaschenglas.
1500. Egleston, T. The method of collecting blue-dust at Ems on the Lahn. Sep.-Abdr.
1476. Ehrlich, Albert. Ueber substituirte Glycocolle in der aromatischen Reihe mit Berücksichtigung der Glycolylharnstoffe. Inaug.-Dissert. (Freiburg). Berlin 1883.
2057. Eichler, Erwin. Beiträge zur Kenntniss der Octylderivate. Inaug.-Dissert. (Tübingen). Breslau 1879.
2125. Einhorn, Alfr. Ueber Isopropylphenylketon. Inaug.-Diss. Tübingen 1880.
1956. Elbel, Karl. Ueber einige Derivate der Opiansäure. Inaug.-Diss. Kiel 1887.
2048. Elkan, Theodor. Ueber Aldehydsäuren. Inaug.-Dissert. Berlin 1887.
1687. Elliott, Arthur H. Report on the methods and apparatus for testing inflammable oils.
1417. Elsbach, Leo. Ueber Ammoniakverbindungen der Naphtochinone. Inaug.-Dissert. Berlin 1883.
1870. Emmons, S. F. The mining work of the United States Geological Survey.
1788. Engel, Walfried. Ueber die Amidverbindungen methylirter Benzole und über ein neues Cumidin. Inaug.-Dissert. Berlin 1885.
1987. Engelhorn, Fr. Beiträge zur Kenntniss ungesättigter Säuren. Inaug.-Dissert. Strassburg 1879.
1968. Engländer, Paul. Ueber die Oxydation des Copaivaöls. Inaug.-Dissert. (Bern). Wien 1887.

## Kat.-Nummer.

1749. Erdmann, Hugo. Ueber die Umwandlung der Lactonsäuren in Lactone durch Schwefelsäure und über eine neue Reaction des Isocapro lactons, ein Beitrag zur Geschichte der Lactone. Habil.-Schrift. Halle 1885.
1750. — Condensationen und Metamorphosen der Phenylcrotonsäuren. Inaug.-Dissert. Strassburg 1888.
1406. Errera, Léo. Sur le glycogène chez les Mucorinées.
1789. — Sur le glycogène chez les Basidiomycètes.
1569. — Sur l'existence du glycogène dans la levure de bière.
1927. — Pourquoi les éléments de la matière vivante ont-ils des poids atomiques peu élevés.
1882. Escalas, Ernst Richard. Ueber Verbindungen von Phenylmercaptan mit Ketonensäuren. Inaug.-Dissert. Würzburg 1886.
1717. Eugling, Wilhelm. Jahresbericht über die Thätigkeit der landwirthschaftl.-chemischen Versuchsstation des Landes Vorarlberg in Tisis 1881—83. Bregenz. 3 Hefte.
1561. Eykman, J. F. Phytochemische Notizen über einige japanische Pflanzen. Tokio 2543 (1888).
1986. Eynern, Fritz von. Condensation von Acetessigester mit bernsteinsäurem Natrium. Inaug.-Dissert. Strassburg 1887.
1901. Fabing, Rudolf. Die Zersetzung der Essigsäureäther bei hohen Temperaturen. — Die Einwirkung dunkler, starkgespannter elektrischer Entladungen auf Gasgemenge. — Gerichtlich chemische Untersuchung von Golderzen. — Einwirkung von Jod auf Natriumalkoholat in Benzollösung. — Versuche mit der Cailletet'schen Compressionspumpe. — Ueber einen Fall starker Infiltration des Grundwassers durch längere Bodenverunreinigung.
1918. Fernandez y Chávarri, Pedro. Ueber Arsen-Vanadinsäure. Inaug.-Dissert. Halle a/S. 1886.
1919. Fertilizers. Methods of analysis of commercial.
2126. Fikentscher, F. W. Ueber Benzyläther und ihr Verhalten beim Nitriren. Inaug.-Dissert. Tübingen 1881.
1468. Fileti, M. Sintesi dello scatol. — Trasformazione dello scatol in indol e preparazione dell' indol.
1440. Fischer, Ferd. Ueber den Einfluss der künstlichen Beleuchtung auf die Luft in geschlossenen Räumen.
1788. Fischer, Otto. Ueber Flavanilin.
1609. Флавицкаго, Флавіана. Исследование естественных смолъ Разныхъ хвойныхъ. Казань 1883.
2195. — О функціи отвѣчающей періодичности свойствъ химическихъ элементовъ. Казань 1887.
1729. Flückiger, F. A. Zur Prüfung des Rosenöles.
1774. — Der pharmaceutische Unterricht.
1906. — Zur Erinnerung an Scheele.
1987. Forrer, Carl. Untersuchungen über den Phenyllessigsäurealdehyd und über das Indirubin. Inaug.-Dissert. Zürich 1882.
897. Foullon, Heinrich Baron von. Ueber Verwitterungsprodukte des Uranpecherzes und über Trennung von Uran und Kalk. Ueber krystallisirtes Kupfer von Schneeberg in Sachsen. Wien 1888.
1641. — Ueber krystallisirtes Zinn.
1810. Fränkel, Nahemi Norbert. Zur Kenntniss des Thiodiphenylamins. Inaug.-Dissert. Zürich 1885.
1981. Fränkel, N. Przyczynek do Znajomości tiodwufenilaminu opracował. Kraków 1886.
1543. Frankland, Percy F. The illuminating power of ethylene when burnt with non-luminous combustible gases.
1656. — The composition and illuminating power of coal gas.
1657. — The composition of coal and cannel gas in relation to their illuminating power.

## Kzt.-Nummer.

1450. Frazer, Persifer. Notes from the literature on the geology of Egypt, and examination of the syenitic granite of the obelisk which lieut. comd'r Gorrings, U. S. N., brought to New York.
1451. — The iron ores of the Middle James River.
1984. Frear, William. The composition of soiling rye.
1985. — The composition of food value of desiccated apple-ponace.
1526. Frentzel, Johannes. Ein Beitrag zur Kenntniss des normalen primären Hexylalkohols und seiner Derivate. Inaug.-Dissert. Berlin 1888.
1688. Freund, Martin. Beitrag zur Kenntniss der Malonsäure. Inaug.-Dissert. Berlin 1884.
1889. Frey, Max von. Versuche über den Stoffwechsel des Muskels.  
— und Max Gruber: Ein Respirationsapparat für isolirte Organe.
2110. Fries, Harold H. Beitrag zur Kenntniss des Melamins und seiner Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
2127. Frische, Paul. Ueber nitrirte *p*-Kresyl-Benzyl-Aether. Inaug.-Diss. Tübingen 1888.
1727. Froehlich, Emanuel. Ueber die Benzoylirung aromatischer Phtalimide, insbesondere des Phtalpsendocumids. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
2088. Frölich, Carl. Halogenderivate des  $\beta$ -Naphthochinons und deren Verhalten gegen Alkali. Inaug.-Diss. Marburg 1887.
1954. Fromme, Georg. Zur Kenntniss der  $\beta$ -Dichlorpropionsäure und über Bildung der Xeronsäure aus  $\alpha$ -Dibrom-Normalbuttersäure. Inaug.-Diss. (Rostock). Braunschweig 1887.
1942. Frommknecht, Carl. Studien an Eruptivgesteinen aus der Umgegend von Neu-Haldensleben. Inaug.-Diss. Halle 1887.
1983. Frost, Benno. Die Constitution der Terebinsäure. Inaug.-Diss. Strassburg 1884.
1806. Fues, Ernst. Ueber einige neue Abkömmlinge des Benzidins und Diphenols. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
1504. Gabba, C. I. Contributo alla storia delle falsificazioni e delle adulterazioni degli alimenti.
1912. Gabba, L. Il lecito e illecito nella vinificazione.
1926. Gallinek, Alfred. Ueber die Sulfurirung der Phenylhydrazine. Inaug.-Diss. Breslau 1866.
1901. Gáspár, Johann. Studien über den Weihrauch. — Beitrag zur Kenntniss der Terpene. — Die Absorption von Gasen durch Glas.
1785. Gattermann, Ludw. Ueber einige Derivate des *m*-Nitro-*p*-toluidins. Inaug.-Diss. Göttingen 1885.
1778. Gebhardt, Willibald. Ueber substituirte Amide der Kohlensäure und Thiokohlensäure. Ein Beitrag zur Kenntniss der secundären Amine. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
1851. Genth, F. A. Contributions to mineralogy.
1819. — Contributions to mineralogy.
1762. — On Herderite.
1755. — und Gerhard vom Rath. On the Vanadates and Jodyrite, from Lake Valley, Sierra Co., New Mexico.
1781. Geigy, Rudolf. Ueber einige Derivate des Pyridins. Inaug.-Diss. München 1885.
1899. Gerber, Nielaus. Die natürliche Preservation der Kuhmilch und die Milchverproviantirung der Zukunft sowie deren Werth für die Hygiene und Nationalökonomie. New-York 1888.
1920. Gerlach, G. Th. Ueber Alkohol und Gemische aus Alkohol und Wasser.
2090. Gerland, Conrad. Die Einwirkung von Brom auf Diamido- $\alpha$ -Naphthol. Inaug.-Diss. Marburg 1887.
1421. German, Ludwig. Ueber Salze und Abkömmlinge der Hydroxyalpha-isobutyleessigsäure. Inaug.-Diss. (Erlangen). München 1883.
1544. Gibbs, Wolcott. Researches on the complex inorganic acids (6). — On complex inorganic acids. — On osmyl-ditetramin.

- Kat.-Nummer.
- 1815 u. 1872. Gibbs, Wollcott. Researches on the complex inorganic acids.
1886. Gleichmann, Ludwig. Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Phosphine. Inaug.-Diss. (Tübingen). Erlangen 1882.
2078. Gonzalez, Carlos. Beiträge zur Kenntniss der Parawolframate. Inaug.-Diss. Breslau 1887.
1756. Gooch, F. A. A method of filtration by means of easily soluble and easily volatile filters.
1460. Goodyear, W. A. Water-gas as fuel.
1878. Goppelsröder, J. Neue Anwendung der Elektrolyse in der Färberei und Druckerei.
1576. — Zur Prüfung der Kuhmilch.
1489. Gorboff, A. und A. Kessler. Ueber die Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodoform.
2021. Goske, Adolf. Zur Kenntniss der Farbstoffe der Methylenblaugruppe. Inaug.-Diss. Zürich 1887.
1984. Gottstein, Leo. Ueber zwei neue Caprolactone, ihre Darstellungsweise und Constitution. Inaug.-Diss. Strassburg.
1879. Graeff, Franz. Ueber die Industrie der Theerfarbstoffe. (Vortrag.) Freiburg i. B. 1882.
1490. — Zur Kenntniss der Mononitro-naphthalin-monocarbonsäuren. Habil.-Schr. Freiburg i. B. 1888.
1581. Greshoff, Maurits. Chemische Studien über den Hopfen. Inaug.-Diss. (Jena). Nürnberg.
1798. Groshans, J. A. A new law analogous to those known under the names law of Avogadro and law of Dulong and Petit.
2047. Gross, Friedrich. Ein Beitrag zur Kenntniss der Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
2061. Grosser, Bruno. Ueber das ätherische Oel der Früchte von Coriandrum sativum. Inaug.-Diss. (Jena). Breslau 1881.
899. Guareschi, J. Ricerche sui derivati della naftalina. Torino 1883.
1841. — Sulla  $\gamma$ -dielornaftalina e l'acido ortho-monoclornaftilico. — Nuove ricerche sulla naftalina.
1859. — Su alcuni solfoacidi della strychnina.
1435. — et A. Mosso. Les Ptomaines, recherches chimiques, physiologiques et médico-légales. I. Turin 1883.
1921. Gustavson, G. Die organischen Verbindungen in ihrer Beziehung zu den Haloidsalzen des Aluminiums.
1610. **Густавсона, Г. Органическія соединенія въ ихъ отношеніяхъ къ галониднымъ солямъ алюминія. Москва 1883.**
1710. Guthrie, Frederick. On some Thermal and Volume Changes attending Mixture.
1690. Guye, Philippe A. Action de l'acide jodhydrique sur quelques composés aromatiques. Dissert. Genève 1884.
1868. Haarmann, Rudolf. Ein Beitrag zur Kenntniss der Isozuckersäure. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1581. Habermann, J. Ueber das Arbutin. — Ueber einige basische Sulfate.
2180. Haedicke, Jul. Ueber die aus Caragheenmoos und Raffinose (Melitose) entstehenden reducirenden Zuckerarten. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.
1939. Hagemann, G. A. Studien über das Molecularvolumen einiger Körper. Aus dem Dänischen übersetzt von P. Knudsen. Berlin 1887.
1580. Hahn, E. Ueber Siedepunktregelmässigkeiten bei gechlorten Aethanon. Inaug.-Diss. Tübingen 1879.
1887. Hahn, Ferdinand. Haftpflicht und Unfallversicherung. Leipzig 1882.
1897. Haller, Stephan. Beiträge zur Kenntniss des Pseudocumidins. Inaug.-Diss. (Freiburg). Berlin 1886.
1785. Hamberg, N. P. Undersökning af ölets alkoholer.

## Kat.-Nummer.

1650. Hamburger, Siegfried. Injury done to vegetation by gases arising from certain manufacturing processes.
1871. Hantzsch, Arthur. Ueber die Synthese pyridinartiger Verbindungen aus Acetessigäther und Aldehydammoniak. Habilit.-Schr. Leipzig 1882.
1684. — Die Condensationsproducte des Acetessigäthers.
2059. Hare, Robert B. B. A. Die Serpentinmasse von Reichenstein und die darin vorkommenden Mineralien. Inaug.-Diss. Breslau 1879.
2041. Hartmann, Wilhelm. Ueber das optische Drehungsvermögen der Kamphersäure und ihrer Salze. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1852. Harz, Kurt. Ueber die aus Propylaldehyd und den drei isomeren Toluidinen entstehenden Chinolinabkömmlinge. Inaug.-Diss. (Würzburg). München 1885.
1813. Hasenclever, C. und H. Michaelis. Ueber die Behandlung chronischer Durchfälle mit Eichelcacao besonders im Kindesalter.
1901. Hassak, Moritz. Die chemische Zusammensetzung der Büffelmilch. — und Graf Joseph Csáky. Braunkohle von Egeres aus Siebenbürgen.
2053. Hecht, Hermann. Ueber die Einwirkung von Monaminen auf Citronensäure. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1807. Hefelmann, Rud. I. Ueber die Entschwefelung einiger Thioharnstoffe mittelst Quecksilbercyanid. II. Beiträge zur Kenntniss des Sulfobenzids. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
1880. Hegel, Sigmund. Synthese von Indolderivaten. Inaug.-Diss. (Erlangen). Würzburg 1885.
1497. Henderson, C. Hanford. The copper deposits on the South Mountain.
2181. Henkel, Friedrich. Ueber die Gewinnung von Tetrathionaten aus Wackenroder's Lösung. Inaug.-Diss. Erlangen 1887.
1506. Henry, Louis. Sur deux types distincts d'oxydes, glycoliques  $C_nH_{2n}O$ . — Sur le bromure de méthylène.
1985. Hepp, Paul. Ueber Trinitroderivate des Benzols und Toluols. — Ueber Additionsproducte von Nitroderivaten mit Kohlenwasserstoffen. Inaug.-Diss. Strassburg 1881.
1441. Hermans, J. Th. H. Ueber die vermeintliche Ausathmung organischer Substanzen durch den Menschen. Inaug.-Diss. (Heidelberg). München 1883.
1612. Herrmann, Albert. Ueber sogenannte ungesättigte Säuren. Inaug.-Diss. Zürich 1883.
1784. Heseke, Adolf. Die Pyridinbasen in der chemischen Literatur. Ueber  $\beta$ -Picolin,  $\beta$ -Pipicolin und die Synthese einiger Homologen des Pyridins. Inaug.-Diss. (Kiel). Hamburg 1886.
1780. Hess, Wilhelm. Ueber das  $\beta$ -Lacton der Isopropylnitrophenylmilchsäure. Inaug.-Diss. München 1884.
2187. Heymann, Bernhard. Ueber die Oxydation von Homologen der Phenole. Inaug.-Diss. München 1887.
1452. Hill, Albert F. Management of structural steel.
2128. Hinsberg, Oscar. Ueber Oxalsäure-Derivate des Metanitroparaluidins und des Metaparadiamidotoluols. Inaug.-Diss. Tübingen.
1557. Hiortdahl, Th. Krystallographisk-chemiske undersøgelser. Christiania.
1642. — Om piktinsurt mangan og jern.
1982. Hirsch, Robert. Ueber das Chinonchlorimid und ähnliche Verbindungen. Inaug.-Diss. (Strassburg). Berlin.
1496. Hitchcock, C. H. The geological position of the Philadelphia gneisses.
1897. Hjelt, E. Friedrich Wöhler (Nekrolog in schwedischer Sprache). Helsingfors 1882.
1554. — Ueber zwei neue lactongebende, ungesättigte Säuren.
1685. — Om några regelbundenheter i förhållandet mellan smältpunkt och inre sammansättning hos organiska föreningar.
1664. — Bruchstücke aus den Briefen Fr. Wöhler's an J. J. Berzelius. Berlin 1884.

- Kat.-Nummer.
1964. Hock, Karl. Ueber den Werth des Spektroskops bei Ausmittelung organischer Gifte. Inaug.-Diss. Bern 1882.
2129. Hölzer, Albert. Ueber einige Phenoläther. Inaug.-Diss. (Tübingen). Berlin 1881.
1952. Hötte, B. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride zweibasischer Säuren, insbesondere Phtalsäureanhydrid. Inaug.-Diss. (Rostock). Leipzig 1887.
1428. Hoffmann, Leo. Ueber das Tetrahydrochinolin. Inaug.-Diss. München 1883.
2099. Holdt, David. Ueber die Löslichkeit von Sulfaten in Schwefelsäure. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1668. Homolka, Benno. Ueber das Chinisatin. Inaug.-Diss. (Erlangen). München 1884.
1407. Hoppe-Seyler, Georg. Ueber das physiologische Verhalten der Ortho-nitrophenylpropionsäure.
1981. Howe, B. Allen. On the Ethocrotonic Acid and the Mono- and Dibrom-diethacetic Acids. Inaug.-Diss. (Strassburg). Troy, N. Y. 1879.
1614. Howe, J. Lewis. Ueber die Aethyl-derivate des Anhydrobenzylamido-benzols und über ein Nitril desselben. Inaug.-Diss. Göttingen 1882.
1615. — A nitrile of anhydro-benzylamidobenzene.
1502. Hunt, Alfred E. Some notes and tests of an open-hearth steel charge made for boiler plate.
1462. Hunt, F. Sterry. Coal and iron in Alabama.
1575. Huyghens, Christian. Liste alphabétique de la correspondance de —. Harlem.
1848. Iwig, Friedrich. Ueber Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer und saurer Lösung, und über trockene Destillation von essigsäurem Silber. Inaug.-Diss. Würzburg 1884.
1748. Istrati, C. Sur les éthylbenzines chlorées et sur quelques observations relatives aux points d'ébullition dans la série grasse aromatique. Paris 1885.
1418. Jackson, C. Loring und A. E. Menke. On certain substances obtained from turmeric. I. und II. Curcumin.
1902. Jacoby, Otto. Beitrag zur Kenntniss der kohlenstoffreicheren aliphatischen Verbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
2087. Jacoby, Richard. Ueber die Einwirkung von Chlor auf Carbonyl-amidophenol und Derivate desselben. Inaug.-Diss. (Würzburg). Schwerin 1886.
1901. Jahn, Karl. Die eigenthümliche Kruste des Radnaer Pyrits und Galenits. — Analyse einiger Siebenbürger Weine. — Dampfspannungsmessungen von wässrigen Lösungen organ. Verbindg. — Die gasometrische Bestimmung des Hydrogens mittelst Palladium.
1901. — und Moritz Hassak. Analyse des Hämatits aus dem „Hargita“-Gebirge.
1878. Jahn, Károly. Die gasometrische Bestimmung des Hydrogens. Dampfspannungsmessungen bei wässrigen Lösungen. Kolozsvárt 1886. (Ungarisch.)
1852. James, J. William. Ueber die Derivate des Aethylenchlorobromids, insbesondere über das Aethylenchlorosulfoeyanat und seine Reactionen. Inaug.-Diss. Jena 1882.
2000. Jaworowicz, Wladislaus. Ueber die Hydrazinverbindungen einiger Amidobenzolsulfonstturen. Inaug.-Diss. Greifswald 1887.
1858. Jayne, Henry W. On phenylbutyro-lactone and certain oxy-acids from the aromatic aldehydes. Inaug.-Diss. (Strassburg). Wiesbaden 1882.
1893. Jaworski, W. und A. Gluzinski. Experimentell-klinische Untersuchungen über den Chemismus und Mechanismus der Verdauungsfunktion des menschlichen Magens im physiologischen und pathologischen Zustande, nebst einer Methode zur klinischen Prüfung der Magenfunction für diagnostische und therapeutische Zwecke.

## Kat.-Nummer.

1950. Jesurun, Jacobo A. Ueber einige Derivate und die Constitution des Cymenols (*m*-Isocymophenol). Inaug.-Diss. Rostock 1886.
1840. Jochum, Paul. Ueber die Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Metallsalze. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
2188. Jödicke, Friedrich. Ueber die Einwirkung von Para- und Orthonitrobenzoylacetessigester auf Phenylhydrazin. Inaug.-Diss. Erlangen 1887.
1445. Jörgensen, P. M. Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen.
1678. Jörgensen, S. M. Ueber das Verhältnis zwischen Luteo- und Roseosalzen.
1679. — Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen.
1726. — Beiträge zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen.
1751. — Beitrag zur Chemie der Kobaltammoniakverbindungen.
1886. — Zur Constitution der Platinbasen.
1982. — Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. (VI. Ueber die Roseorhodiumsalze. VII. Ueber die Nitratopurpureorhodiumsalze. VIII. Ueber die Xanthorhodiumsalze.)
2071. Jolles, Adolph F. Beiträge zur Kenntniss der Manganate und Manganite. Inaug.-Diss. Breslau 1887.
1980. Jourdan, Friedrich. Ueber Mono- und Diheptylsubstituirte Acetessigäther und deren Spaltungsproducte. Inaug.-Diss. (Strassburg). Mainz 1879.
1808. Jung, Otto. Beitrag zur Kenntniss des Daphnetins. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
2114. Juttke, Julius. Ueber die Bindung des Krystallwassers in einigen Alaunen. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
2196. Каблуковъ, Ив. Глицеринъ, или трехъатомные спирты и ихъ производныя. Москва 1887.
1814. Kahn, Myrtill. Ueber die Einwirkung von Normalbutylaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von rauchender Salzsäure. Inaug.-Diss. (Erlangen). München 1885.
890. Kaiser, Jos. Ad. I. Ueber einige neue chemische Apparate des Laboratoriums der St. Galler Kantonschule. II. Ueber die astronomisch-geographische Säule im Hofe der Kantonschule. III. Ueber die Form des Sonnenbildes. St. Gallen 1882.
1786. Kaiser, Adolf. Ueber Mononitroderivate der *p*- und *m*-Acetamidobenzoësäure, sowie deren Reductionsproducte (Anhydrosäuren). Inaug.-Diss. (Göttingen). Alfeld 1885.
1586. Kalckhoff, Franz A. Ueber Harnstoffderivate und Anhydroverbindungen der Amidophenole. Inaug.-Diss. Berlin 1883.
1416. Kalocsinszky, Alexander. Die quantitative chemische Analyse des Amphibols von Szarvaskő bei Erlau.
1467. — Die quantitative Analyse des eisenhaltigen Mineralwassers von Rosenau. (Deutsch und ungarisch.)
1643. — Analyse der Moorerde von Alsó-Tátrafüred (Schmeks) im Zipser Comitat.
2171. Kallir, Jacob. Ueber den Krystallwassergehalt gelöster Kobaltsalze. Inaug.-Diss. Leipzig 1887.
1719. Kalmann, Wilh. und Alois Smolka. Ueber eine neue Methode zur Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen, Ferromangan und den wichtigsten Erzen.
1607. Канонникова, И. И. Матеріалы по вопросу о вліянні строеній на світлопреломляющую Способность органическихъ соединеній. Казань 1880.
1608. — О соотношеніяхъ между составомъ и світлопреломляющей способностью химическихъ Соединеній. Казань 1883.
1668. — О світлопреломляющей способности химическихъ соединеній. Казань 1884.
1718. Kauder, Ernst. Producte der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Succinylverbindungen und Weinsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1885.



## Kat.-Nummer.

2106. Kaunhowen, Friedrich. Die Gastropoden der Mastrichter Kreide. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1908. Kees, Alfr. Ein Beitrag zur Kenntniss des Hellicins. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
2092. Kegel, Otto. Ueber die isomeren Naphtylphenylketone und deren Verhalten gegen Chromsäure. Inaug.-Diss. Marburg 1887.
2079. Kehrmann, Friedrich. Beiträge zur Kenntniss der Chinone und verwandter Körper. Inaug.-Diss. (Basel). Berlin 1887.
2190. Keller, Eugen. Ueber Nitrophthalanile. Inaug.-Diss. Tübingen 1880.
1772. Keller, Paul. Ueber einige Derivate des Kyanmethins. Inaug.-Diss. Leipzig 1885.
2181. Kerez, Conrad. Ueber die Einwirkung von Halogenverbindungen des Aluminiums auf halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe. Inaug.-Diss. Tübingen 1885.
1616. Kessler, F. Zwei dioptrische Abhandlungen. I. Ueber Achromasie. II. Beiträge zur graphischen Dioptrik. Dresden 1884.
1799. Klotz, Carl. Ueber Dichlortoluole und Dichlorbenzoesäuren. Inaug.-Diss. (Tübingen). Stuttgart (1885).
1802. Klubukow, Nikolaus von. Ueber zwei neue Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte. Inaug.-Diss. (Erlangen). Leipzig 1885.
1951. Kluge, Paul. Beitrag zur Kenntniss einiger bei der Reduction von Nitroderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Zinn und Salzsäure entstehenden chlorhaltigen Aniline. Inaug.-Diss. Rostock 1886.
1771. Knorr, Ludwig. Ueber die Bildung von Kohlenstoff-Stickstoff-Ringen durch die Einwirkung von Amin- und Hydrazinbasen auf Acetessigester und seine Derivate. Habil.-Schr. Erlangen 1885.
1408. Knorre, Georg von. Beiträge zur Kenntniss der Wolfstamverbindungen. Inaug.-Diss. (Jena). Leipzig 1888.
1777. Knyrim, Max. Beiträge zur Kenntniss der  $\alpha$ -Naphthol- $\beta$ -monosulfosäure. Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1885.
1666. Kobek, Hans. Ueber einige Abkömmlinge des Thymols. Inaug.-Diss. Berlin 1884.
1901. Koch, Franz. Analyse Siebenbürger Mineralien, des „Rákovácz“ Dolerit-Phonolithes und eines leberbraunen, amorphen, opalartigen Minerals von Ofen.
2182. Kock, Eduard. Beitrag zur Kenntniss der Triphenylmethanderivate. Inaug.-Diss. Erlangen 1887.
1762. Kohnstein, B. und F. Simand. Bestimmung der freien Säuren in Gerbdrüsen.
2177. Köhler, Albin. Ueber Nitroderivate des Methyluracils. Inaug.-Diss. Leipzig 1886.
2183. Köhnlein, Benjamin. Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen und über eine neue Darstellungsweise von Grenzkohlenwasserstoffen. Inaug.-Diss. (Tübingen). Karlsruhe 1883.
1505. Kölliker, Alfred. Ueber die Einwirkung von Triphenylbrommethan auf Natriumacetessigäther. Inaug.-Diss. Würzburg 1883.
2170. Körner, Moritz Robert. Ueber einige Derivate des *o*-Amidobenzamids. Inaug.-Diss. Leipzig 1887.
1891. Komnenos, Telemachos. Ueber die Einwirkung der Fettaldehyde auf Malonsäure und Aethylmalonat. Inaug.-Diss. Bonn 1882.
1618. Κομνηνος, Τηλέμαχος. Ἡ ἀτομικότης τῶν στοιχείων εἰς τὰς ενώσεις τῶν πραγμάτων ἐπὶ ὑψηλῶν. Ἐν Ἀθήναις 1884.
2182. Kopfer, Ferdinand. Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen. Inaug.-Diss. (Tübingen). Wiesbaden 1877.
1875. Kopp, Hermann. Mémoire sur les volumes moléculaires des liquides. Remarques sur un mémoire de M. Bartoli publié dans les annales de chimie et de physique. [6.] Mars 1886. Heidelberg, Paris 1886.



## Kat.-Nummer.

1786. Korschelt, O. The water supply of Tôkiô.  
 1787. — and H. Yoshida. The chemistry of Japanese lacquer.  
 1861. Kossel, A. Weitere Beiträge zur Chemie des Zellkerns.  
 2169. Kothe, Richard. Ueber neue Synthesen von Dialkylphthaliden. Inaug.-Diss. Leipzig 1887.  
 1895. Kraaz, Richard. Beitrag zur Kenntniss der Glieder der Protocatechusäurereihe, im Besonderen des Eugenols. Inaug.-Diss. Berlin 1882.  
 1702. Kraemer, Charles. Sur les dérivés azotiques des phénols, les acides amidophénolsulfoniques et leur relations avec des matières colorantes. Diss. inaug. (Bâle). Lausanne 1884.  
 1817. Kramer, Theodor. Ueber Nitro- und Amidoderivate des Chinolins. Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1885.  
 1617. Kreis, Hans. Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der fractionirten Destillation. Beiträge zur Kenntniss der Thiophengruppe. Inaug.-Diss. Zürich 1884.  
 2002. Krekeler, K. Zur Kenntniss der aromatischen, der Thiophen- und der Penthiofenreihe. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.  
 1882. Kreusler, U. Ueber eine Methode zur Beobachtung der Assimilation und Athmung der Pflanzen und über einige diese Vorgänge beeinflussende Momente.  
 1770. — Ueber den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft.  
 1796. Kreysler, Ed. Ueber einige Phenolester der Phosphorsäure. Reaktionsverhältnisse der neutralen Phosphorsäureester einiger Phenole. Inaug.-Diss. Zürich 1885.  
 900. Κρίνος, Α. Γεόργιος. Σχετικά πρὸς τὴν γνωμοδότησιν τῆς φιλοσοφικῆς σχολῆς τοῦ ἐθνικοῦ πανεπιστημίου περὶ ἀναπλήρωσεως τῆς ἑδρας τῆς φαρμακικῆς γημείας ἐν ἔτει 1882. Ἐν Ἀθήναις 1883.  
 1811. Krüger, Paul. Ein Beitrag zur Kenntniss der Abkömmlinge des Hydroxylamins. Inaug.-Diss. Berlin 1885.  
 1720. Kubierschky, Konrad. Ueber die Thiophosphorsäuren. Inaug.-Diss. Rostock 1884.  
 2051. Kübling, Otto. Ueber Stoffwechselproducte aromatischer Körper. Inaug.-Diss. Berlin 1887.  
 1794. Kuhn, Bernhard. Ein Beitrag zur Kenntniss der Cyansäureäther. Inaug.-Diss. Berlin 1885.  
 1800. Kulisch, Paul. Ueber die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Metallsalzlösungen. Inaug.-Diss. Berlin 1885.  
 2134. Kumpf, Georg. Ueber Nitrophenyl-Benzyl- und Nitrophenyl-Nitrobenzyläther und die Nitirungsproducte des Benzylchlorids. Inaug.-Diss. Tübingen 1882.  
 1891. Kunz, Hermann. Beiträge zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile der Atropa Belladonna und des Extractum Belladonnae. Inaug.-Diss. Freiburg 1886.  
 1621. Ladenburg, Albert. Die kosmischen Consequenzen der Spectralanalyse. Kiel 1884.  
 1792. Lampert, Friedr. Ueber einige Derivate des Trichlor-p-amidophenols. Inaug.-Diss. Rostock 1885.  
 2025. Lang, Eduard. Zur Kenntniss einiger complicirterer Furfuranderivate. Versuche zur Darstellung des Acetessigäthers und seiner echten Homologen. Inaug.-Diss. Zürich 1887.  
 895. Lange, Heinrich. Ueber die chemischen Wirkungen des Lichtes. I. (Beilage zum 48. Bericht der städt. Realschule zu Görlitz 1881.)  
 896. — Der Aether als Träger gewisser Naturerscheinungen. (Wissenschaftl. Beilage zum Programm der Sophionschule, Ostern 1883.) Berlin 1883.  
 1430. — Ein Beitrag zur Kenntniss der Oxyssäuren. Inaug.-Diss. Erlangen 1874.  
 2044. Lax, Eug. Beiträge zur Maassanalyse des Mangans. Inaug.-Diss. Berlin 1887.  
 1948. Ledderboge, Hermann. Ueber Xylidin und Pseudocumidinsulfonsäuren. Inaug.-Diss. Rostock.

## Kat.-Nummer.

1644. Leeds, Albert R. The physical and chemical analysis of flour.
1658. — Pollution of the Passaic river.
2122. Lehmann, F. Ueber einige neue Piperidinderivate. Inaug.-Diss. Bonn 1886.
2185. Lehrfeld, Theodor. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Dibrombernsteinsäure und auf Dibrombernsteinsäureäthylester. Inaug.-Diss. (Tübingen). Pforzheim 1881.
898. Lenz, R. Ueber das galvanische Leitungsvermögen alkoholischer Lösungen.
2190. Lepetit, Robert E. A. Ueber die Einwirkung der drei Nitrobenzaldehyde auf Acetessigester und Ammoniak. Inaug.-Diss. Zürich 1887.
1692. Lerch, Jos. Ud. Untersuchung über Chelidonsäure.
1747. Leschhorn, Jacob. Ueber Phenylglycerinsäure und einige Derivate derselben. Inaug.-Diss. Würzburg 1884.
2010. Levi, Dr. Louis E. Beiträge zur Kenntniss des Thlophens. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.
1477. Lidoff, A. et W. Tichomiroff. Le blanchiment électrique. Moscou 1883.
1979. Liepmann, Henry. Beiträge zur Kenntniss des Fluoranthens und seiner Derivate. Inaug.-Diss. Strassburg 1879.
1487. v. Lill, Max. Analysen, ausgeführt im Laboratorium des k. k. General-Probirantes in Wien im Jahre 1883.
1579. Lindner, Johannes. Ueber Bromnitrophenole, Bromnitrophenole und deren Amidoderivate. Inaug.-Diss. (Tübingen). Elberfeld.
1922. List, Reinhold. Zur Condensation von Thioharnstoff und Acetessigäther. Inaug.-Diss. Leipzig 1886.
2028. Lloyd, Rachel. On the conversion of some of the Homologues of Benzolphenol into primary and secondary Amines. Inaug.-Diss. Zürich 1887.
1507. Lobry van Troostenburg de Bruijn. Verhouding der drie dinitrobenzolen tegenover cyaankalium in alkoholische oplossingen. Proefschrift. Leiden 1883.
2082. Loó, Wilhelm. Beitrag zur Kenntniss der Tetrabromphtalsäure. Inaug.-Diss. (Zürich). München 1886.
2040. Loeb, Morris. Das Phosgen und seine Abkömmlinge nebst einigen Beiträgen zu deren Kenntniss. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1418. Loew, O. Ein weiterer Beweis, dass das Eiweiss des lebenden Protoplasmas eine andere chemische Constitution besitzt, als das des abgestorbenen. — Gegenbemerkungen zu Baumann's Kritik. — Bemerkungen über die Constitution des Albumins. Bonn 1888.
1479. — Sind Arsenverbindungen Gift für pflanzliches Protoplasma? — Zur Kenntniss des activen Albumins. — Ueber Eiweiss und Pepton.
1673. — Zur Chemie der Argyris.
1674. — Ueber Silber reducirende thierische Organe.
1721. — Ueber den verschiedenen Resistenzgrad im Protoplasma. — Ueber die Giftwirkung des Hydroxylamins, verglichen mit der von anderen Substanzen.
2186. Long, John H. On the diffusion of liquids. Inaug.-Diss. Tübingen 1879.
1782. Löw, Wilhelm. Ueber Terephthalaldehyd. Inaug.-Diss. (Erlangen). München 1885.
1508. Löwenthal, Richard. Ueber die Amidine der Kohlensture. Inaug.-Diss. München 1883.
1940. Losanitsch, S. M. Die Analysen von Belgrader Trinkwässern, Serbischen Mineralwässern und Serbischen fossilen Kohlen. Belgrad 1886.
1651. Luckenbach, Gustav. Beitrag zur Kenntniss der Imidoäther und Amidine. Inaug.-Diss. Freiburg i./B. 1884.
1478. Ludwig, Robert. Ein Beitrag zur Kenntniss der Oxybenzaldehyde und Cumarsäuren. Inaug.-Diss. Berlin 1883.

## Kat.-Nummer.

2066. Lustig, Siegfried. Zur Kenntniss des Carvacrols (Oxycymole) und seiner Derivate. Inaug.-Diss. Breslau 1885.
1867. Lutz, Erich. Ueber den Abbau der Myristinsäure bis zur Laurinsäure. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1466. Lyman, Benj. Smith. On the utility of the method of the Pennsylvania state geological survey in the anthracite field.
1688. Mann, L. Der Atombau in den chemischen Verbindungen und sein Einfluss auf die Erscheinungen. Berlin 1884.
1975. Mansfeld, Wilhelm. Ueber die Bildung sogenannter geschlossener Moleküle und über einige Verbindungen des Diäthylendisulfids. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.
2001. Marburg, Richard. Synthesen der  $\alpha$ -Methylbutyrolactoncarbonsäure und Methylvinaconsäure. Ein Beitrag zur Constitution der Vinaconsäure. Inaug.-Diss. Strassburg 1887.
2121. Marckwald, Willy. Ein Beitrag zur Kenntniss der Thialdehyde und Thialdine. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1629. Marignac, C. Sur une prétendue association par cristallisation de corps n'offrant aucune analogie de constitution atomique.
2080. Mason, Arthur T. Contributions to our knowledge of Ethylene Diamine. Inaug.-Diss. (Zürich). Manchester.
1494. Mc. Creath, Andrew S. The iron ores of the valley of Virginia.
1480. Marignac, M. C. Vérification de quelques poids atomiques. I. Bismuth, Manganèse; II. Zinc, Magnésium.
1826. Mascareñas, Eugenio y Jaime Santomé. Estudio analítico de vinos Catalanes. Barcelona 1885.
1888. Maschke, Leopold. Ein Beitrag zur Kenntniss des  $\beta$ -Naphthylamins. Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1854. Matthews, F. E. I. Ueber die Verbindungen der Blausäure mit den Halogenwasserstoffsäuren. II. Ueber Condensationen einiger Aldehyde mit Acetessigäthern und substituirten Acetessigäthern. Inaug.-Diss. (Göttingen). Bonn 1882.
1689. Mauro, Francesco, Raffaele Nasini e Augusto Piccini. Analisi chimica delle acque potabili della città di Roma. Roma 1884.
2094. Mayer, Friedrich. Ueber die Reduction des Trinitropseudocumols, ein Beitrag zur Kenntniss der Cumidine. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1997. Mayer, Heinrich. Ueber Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure. Untersuchungen über eine toxische Wirkung der niederen Fettsäuren. Inaug.-Diss. (Bonn). Leipzig 1886.
1868. Maynard, Geo W. Late development in the Siemens direct process.
1978. Meer, Edmund ter. Ueber Verbindungen von Phenol mit Aldehyden und über das Nitrosophenol. Inaug.-Diss. (Strassburg). Crefeld 1875.
2172. Mehrlaender, Heinrich. Beiträge zur Kenntniss des Menthol. Inaug.-Diss. (Leipzig). Breslau 1887.
1928. Meissner, Franz. Ueber die beim Benetzen pulverförmiger Körper auftretende Wärmetönung. Inaug.-Diss. (Strassburg). Leipzig 1886.
2080. Meixner, Alex. Beiträge zur Kenntniss des Narceins, speciell über die Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat. Inaug.-Diss. Freiburg i/B. 1887.
1410. Meldola, Raphael. On the constitution of some bromine derivatives of naphthalene.
1528. — Researches on secondary and tertiary azo-compounds. No. I.
1789. — On the constitution of the haloid derivatives of naphthalene. Researches on secondary and tertiary azo-compounds (III).
1622. — Researches on secondary and tertiary azo-compounds.
1636. — On the action of dibrom- $\alpha$ -naphthol upon amines.
2007. Mensching, Justus. Ueber die Moleculargrösse einiger Elemente und anorganischer Verbindungen. Inaug.-Diss. Göttingen. 1887.
2024. Mantha, Eugène. Ueber einige Substitutionsproducte des Azobenzols. Inaug.-Diss. Zürich 1886.

## Kat.-Nummer.

1947. Menzo, Otto. Zur Kenntniss der täglichen Assimilation der Kohlenhydrate. Inaug.-Diss. Halle 1887.
1977. Messerschmidt, Alfred. Untersuchungen über die Brom- und Bromwasserstoff-Additionsproducte der Allylessigsäure und das Valerolacton. Inaug.-Diss. (Strassburg). Hamburg 1880.
1682. Metzger, Sigmund. Ueber Paradibromchinolin. Inaug.-Diss. Würzburg 1884.
1988. Meusel, Eduard. Ueber die Quellkraft der Rhodanate und die Quellung als Ursache fermentartiger Reactionen. Gera 1886.
2187. Meyer, Chr. Ueber Metachlornitro- und Metachloramidossulfobenzole. Inaug.-Diss. (Tübingen). Hamm 1888.
2096. Meyer, Enno. Ueber die Einwirkung von Aethylenbromid auf Paratoluidin. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1866. Meyer, Lothar. Ueber die neue Entwicklung der chemischen Atomlehre.
1613. Meyer, Paul J. Die Milchsäure.
1745. Meyer, Rud. Ein Beitrag zur Kenntniss der Phenyllessigsäure. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1680. Michael, Richard. Ueber Carbonsäuren synthetisch erhaltener Pyridinbasen. Inaug.-Diss. Leipzig 1884.
1491. Michaelis, H. Pneumatisches Densimeter.
1492. — Tiefsee-Photothermometer.
1827. Milani, Antonio. Sulla preparazione farmaceutica del nitrato d'amile. Roma 1886.
2117. Milch, Ludwig. Beiträge zur Kenntniss des Vanadins und Molybdäns. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1552. Mingioli, Eustachio. Monografia sull' analisi immediata delle olive ovvero le sostanze grasse e loro posto nella drupa dell' ulivo.
1486. Mixter, W. G. On some reductions with zink and ammonia.
1526. — On some reductions with zink and ammonia. II.
1484. Mitteis, Emil. Beiträge zur Kenntniss der Bromparacymolsulfosäure. Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1888.
1670. Möckel, Richard. Die Einwirkung von Anilin auf  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -hydroxypropionsäureäthyläther. Inaug.-Diss. Würzburg 1888.
2059. Möller, Eduard. Petrographische Untersuchung einiger Gesteine der Rhön. Inaug.-Diss. (Göttingen). Stuttgart 1887.
2055. Möslinger, Wilhelm. Ueber das ätherische Oel von Heracleum Sphondylium und einige neue Octylverbindungen. Inaug.-Diss. Breslau 1876.
1541. Monselise, Giulio. Ricerche chimico-tossicologiche istitute sovra alcuni campioni di mais. Mantova 1881.
2188. Morris, James. Ueber den Einfluss der Masse auf chemische Umsetzungen. Inaug.-Diss. Tübingen 1879.
1974. Morris, L. J. Action of the Halogen Acids and Ammonia on Lactones. Inaug.-Diss. (Strassburg). Philadelphia 1884.
1685. Morse, Robert M. Water Gas, Argument by —. Boston 1884.
1898. Muck, F. Die Entwicklung der Steinkohlenchemie in den letzten 15 bis 20 Jahren und die dermaligen Ziele der Steinkohlenforschung überhaupt.
1574. — Ueber die Bindung des Schwefels in Steinkohle und Koke und die Erzeugung von schwefelarmem Koke.
1778. Müller, Adolf. Ueber einige Isonitrososäuren. Inaug.-Diss. Zürich 1885.
2120. Müller, G. Die 3 Phtalsäuren und ihre Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
2118. Müller, Heinrich. Ein Beitrag zur Kenntniss neuer Umsetzungen der Thioamide. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
2084. Müller, Paul. Ueber die substitutionsweise Einführung von Phenolresten in Ammoniak. Inaug.-Diss. (Zürich). Aarau 1886.
2060. Müller, Rudolph. Ueber das ätherische Oel der Früchte von Angelica Archangelica. Inaug.-Diss. Breslau 1880.
1828. — Schädigen die Kirchhöfe die Gesundheit der Lebenden? Dresden 1885.
1580. — Ueber Leichenverbrennung.

- Kat.-Nummer.
1481. Müller-Erzbach, W. Die nach dem Grundsatz der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Metalle in ihren selen- und chromsauren Salzen.
1509. — Die aus der Dichte abgeleitete chemische Verwandtschaft einiger Gruppen von Verbindungen und die Raumveränderungen bei der Neutralisation wässriger Lösungen.
1722. — Eine neue Methode zur Bestimmung der Spannkraft des Wasserdampfes in wasserhaltigen Salzen.
1409. Müller, Fr. H. Hans. Beitrag zur Kenntniss des  $\alpha$ -m-Xylidins. Inaug.-Diss. Berlin 1883.
2003. Münchmeyer, F. Untersuchungen über das Verhalten verschiedenartig constituirter Carbonylverbindungen gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.
2015. Muhlert, Franz. Beiträge zur Kenntniss des Thiophens. Inaug.-Diss. Göttingen 1886.
2191. Munroe, Charles E. Index to the Literature of explosives. Baltimore 1886.
1895. Muthmann, Wilh. Ueber niedere Oxyde des Molybdäns. Inaug.-Diss. München 1886.
1488. Mylius, Franz. Beitrag zur Kenntniss organischer Thiobasen. Inaug.-Diss. Berlin 1883.
1414. Nafzer, Friedrich. Ueber die Säuren des Bienenwachses. Inaug.-Diss. (Tübingen). Stuttgart 1882.
1943. Nagai, Shinkizi. Die Landwirthschaft Japans, ihre Gegenwart und ihre Zukunft. Inaug.-Diss. Halle 1886.
1946. Natansohn, Michal. Untersuchungen über die Wirksamkeit der „Thomas-schlacke“ auf Mittelboden. Inaug.-Diss. Halle 1887.
2084. Nef, John Ulric. Ueber Benzochinoncarbonsäuren. Inaug.-Diss. München 1886.
2089. Neubert, Alfred. Zur Kenntniss einiger Derivate des Phenäthylamins. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
2082. Neumann, Georg Sigismund. Schwefelsäure als Jodüberträger. Inaug.-Diss. Jena 1887.
1848. Nicolaysen, Carl. Zur Kenntniss des Phenylacridins. Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1885.
1442. Niederstadt. Die Bestandtheile und Eigenschaften einiger Wassergewächse. — Untersuchung der Blütenblätter von *Rosa centifolia*.
1791. — Untersuchungen einiger Phosphat-Guanos u. schwefelsauren Ammoniaks.
1602. — Die artesischen Fluss-, Quell- und Pump-Wässer von Hamburg und Umgebung.
1865. — Die artesischen Fluss-, Quell- und Pump-Wässer von Hamburg und Umgebung. — Untersuchung einiger Tabakblätter.
2189. Noack, Ernst. Ueber die Phenylester der phosphorigen Säure. Inaug.-Diss. Tübingen 1882.
2189. Noack, Dr. Karl. Verzeichniss fluorescirender Substanzen nach der Farbe des Fluorescenzlichtes geordnet mit Literaturnachweisen. Marburg 1887.
2018. Nötzli, Friedrich. Ueber Untersuchung von Gerbstoffen. Inaug.-Diss. (Zürich). Stuttgart 1886.
1723. Nordmann, Eduard. Ein Beitrag zur Kenntniss der Säure-Nitrie. Inaug.-Diss. Berlin (1885).
1646. Nourrisson, Charles. Recherches sur l'acide anisol-phtaloylique. Dissertation. Genève 1883.
1482. Noyes, W. A. On the oxidation of benzene derivatives with potassium ferricyanide.
1400. Obach, Eugen. Ueber Schwefelkohlenstoff, insbesondere dessen Verhalten zu Kaliumpermanganat.
1401. — Messrs. Siemens Brother's measuring instruments employed in connection with powerful currents.

## Kat.-Nummer.

1402. Obach, Eugen. Eine Batterie für starken Strom und langdauernde Constanz. — Vorlesungsversuch über den galvanischen Leitungswiderstand von Metalldrähten.
1706. — Sir William Siemens. London 1884.
2107. Obermeyer, Joseph. Ueber Methylmercaptan und einige seiner Abkömmlinge. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1628. Oglialoro, A. Sullo solfo delle fumarole di Montecito nell' Isola d'Ischia. Sep.-Abdr.
2064. Olbricht, Carl. Beiträge zur Kenntniss der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf geschmolzenes Chlorzink, Chlorkadmium und Chlornickel. Inaug.-Diss. Breslau 1888.
1957. Oldach, Hermann. Ueber eine Synthese des  $\beta$ -Methyltetramethylen-diamins und des  $\beta$ -Methylpyrrolidins. Inaug.-Diss. Kiel 1887.
2049. Oppenheimer, Ernst. Ueber *m*-Xylenylamidoxime und Azoxime. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1938. Oppenheimer, Hugo. Beiträge zur Kenntniss des Terephthalaldehydes. Inaug.-Diss. München 1886.
1355. Oppermann, Jul. Ein Beitrag zur Kenntniss der Amidosäuren, ins Besonderen der Amidozimmtsäuren und des Carbostyrils. Inaug.-Diss. Berlin 1882.
1978. Ott, Philipp. Ueber die Phenylloxypivalinsäure und einige Derivate derselben. Inaug.-Diss. (Strassburg). Wiesbaden 1884.
1647. Otto, Jac. G. Om kvantitativ Spektralanalyse og dens Anvendelse til Bestemmelse af Blodets Farvestofe.
1898. D'Otrappe de Bouvette. De l'action du chlore sur le chlorure butylique tertnaire. Bruxelles 1882.
2179. Paul, Carl. Das Acetophenonaceton und seine Derivate. Inaug.-Diss. (Erlangen). Würzburg 1884.
1844. Paetow, Ulrich. Ueber Benzylarsenverbindungen. Inaug.-Diss. Rostock 1885.
2140. Page, Alfred G. The action of Chlorine upon organic bodies in presence of inorganic chlorides. Inaug.-Diss. (Tübingen). Gloucester.
1656. Palmieri, L. e A. Oglialoro. Sul terremoto dell' isola d'Ischia della sera del 28 luglio 1883.
2020. Pampel, Oscar. Zur Kenntniss aromatischer Ketone. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.
1999. Pasche, Franz. Ueber Toluol- und Toluidindisulfosäuren und über die Constitution der sechs isomeren Toluoldisulfosäuren. Inaug.-Diss. Greifswald 1887.
1812. Patents. India, Ceylon, Straits-Settlements and Hong-kong. Calcutta 1885.
2141. Paul, L. Gordon. On the identity of certain mixed ethers of oxalic acid. Inaug.-Diss. (Tübingen). Printer 1882.
1821. Pawlowski, Bronislaw. Sposoby ocaniania wartosci nafsty. Warszawa 1885.
1856. — Untersuchung von Bier und die Warschauer Biers. (Polnisch.) Warschau 1882.
1857. — Ueber die kritischen Temperaturen der Flüssigkeiten. II. (Polnisch.)
1624. — Kilka uwag o nafele galicyjskiej. — Oznaczenie chloru, bromu i jodu w mieszaninach.
1781. — Nafta Kłęczanńska.
1728. Peine, Georg. Ueber einige Derivate des Zimmtaldehyds. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
2012. Pendleton, J. H. Ueber Isomerie in der Thiophenreihe. Inaug.-Diss. Göttingen 1886.
1652. Perl, Jacques. Ueber einige Thiosulfonsäuren und Sulfinsäuren des Toluols. Inaug.-Diss. (Greifswald). Berlin 1884.
1751. Peter, Arnold. Zur Kenntniss der Thiophenreihe. Inaug.-Diss. Zürich 1885.
1944. Petschow, Georg. Ueber die Einwirkung einiger Ketone auf Dimethyl- und Diäthylanilin. Inaug.-Diss. Halle 1887.

- Kat.-Nummer.
2086. Pfeiffer, George J. O. I. Furfuranderivate aus Naphtolen und Chloracetessigäther. II. Halogenderivate von Pyridinbasen aus Pyridin-carbonsäuren. Inaug.-Diss. Zürich 1887.
1768. Philipps, W. B. Algebra and acid phosphate.
1896. Plagemann, Alberto. Ueber Aminderivate des Dichlornaphtochinons. Inaug.-Diss. Marburg 1882.
1422. Pöchl, Alexander. Ueber das Vorkommen und die Bildung des Peptons ausserhalb des Verdauungsapparates und über die Rückverwandlung des Peptons in Eiweiss. St. Petersburg 1882.
1971. Politis, Johannes. Ueber die Einwirkung von Anisaldehyd auf Bernsteinsäure. Inaug.-Diss. Strassburg 1885.
1470. Pomeroy, Chas. T. Estimation of chlorine, sulfuric acid and chromium in the presence of organic matter. — Constant water bath.
1970. Posen, Eduard. Ueber aromatische Glycocolle. Inaug.-Diss. Strassburg 1880.
2142. Praetorius, Georg. Ueber die Salze der Chlorchromsäure. Inaug.-Diss. Tübingen 1878.
2148. Praetorius, Heinrich. Ueber die Nitrirungsproducte des Benzophenons. Inaug.-Diss. Tübingen 1878.
1858. Precht. Die Salz-Industrie des Regierungsbezirks Magdeburg.
1680. Priwoznik, E. Analysen, ausgeführt im chemischen Laboratorium des K. K. General-Probiramtes in Wien im Jahre 1883.
1469. Proceedings of the annual meeting in Boston, February 20, 1883.
1545. Pröpper, Max. Ueber die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetessigäther und dessen Chlorsubstitutionsproducte. Inaug.-Diss. (Leipzig). Giessen 1883.
2144. Puttbach, Wilhelm. Ueber Molybdänacchloride. Inaug.-Diss. (Tübingen). Elberfeld 1878.
2096. Pukall, Wilhelm. Ueber eine neue Bildungsweise von Derivaten des Oxyhydrochinons. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
2100. Pulvormacher, Georg. Ein Beitrag zur Kenntniss des Homo-o-phthalimids. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1469. Raimann, Emil. Die Brunnenwässer der Stadt Kremsier.
2145. Rapp, Martin. Ueber die Phenyl- und Kresylester der Phosphorsäure und ihre Nitrirung. Inaug.-Diss. Tübingen 1883.
1972. Rasch, Hermann. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Natriumäthylat auf das Valerolacton. Inaug.-Diss. Strassburg 1885.
1842. Raske, Karl. Zur chemischen Kenntniss des Embryo. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1499. Raymond, Rossiter W. The divining rod.
1892. Reber, Burkhard. Le Térébène. Sep.-Abdr. Schaffhouse 1882.
2178. Reed, J. Hastings. Ueber Methyl-derivate der Naphtochinoline und über  $\beta$ -Naphtoacridin. Inaug.-Diss. Leipzig 1887.
1589. Rempel, Rudölf. Derivate der Korksäure. Inaug.-Diss. (Zürich.) Stuttgart 1883.
2178. Reese, Ludwig. Ueber die Einwirkung von Phthal säureanhydrid auf Amidosäuren. Inaug.-Diss. Leipzig 1887.
1958. Reher, Ludwig. Ueber Aethyl-derivate des Chinolins. Ein Beitrag zur Kenntniss der Chinolinbasen. Inaug.-Diss. Kiel 1887.
2115. Reimarus, Carl. Ueber die durch Einwirkung von Jodalkylen auf den Dibenzylsulfonharnstoff entstehenden Basen und deren Umsetzungsproducte. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
2146. Remy, Albert. Ueber  $\beta$ -Nitronaphtalin und einige andere Abkömmlinge des Naphtalins. Inaug.-Diss. (Tübingen). Bonn 1886.
1877. Report on water gas. Philadelphia 1886.
1481. Reverdin, Fréd. Sur la réorciné médicale et la phénoréorciné.
1699. Reyehler, A. Les dérivés ammoniacaux des sels d'argent. Thèse etc. (Berlin.) Bruxelles 1884.



## Kat.-Nummer.

1880. Richards, Edgar. Principles and methods of soil analysis. Washington 1886.
1461. Richards, Robert H. A new hydraulic separator to prepare ores for jigging and table work.
1608. Richardson, Clifford. An investigation of the composition of american wheat and corn. Washington 1888.
1700. — — Washington 1884.
1875. — 8<sup>d</sup> Report on the chemical composition and physical properties of American cereals, wheat, oats, barley and rye. Washington 1886.
1839. Richarz, Franz. Die Bildung von Ozon, Wasserstoffsperoxyd und Unterschwefelsäure bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure.
2087. Richter, Ernst. Ein Beitrag zur Kenntniss der isomeren Naphtoesäuren und ihrer Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1859. Richter, M. Hülftabellen für das Laboratorium zur Berechnung der Analysen. Berlin 1882.
2102. Rieche, Friedrich. Zur Geschichte des *m*-Oxybenzaldehyds. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1941. Rishm, Paul. Ueber Condensationsproducte von Aceton und Acetophenon mit Anilin und Ammoniak. Inaug.-Diss. Halle 1887.
2026. Ris, Christoph. Beiträge zur Kenntniss des  $\beta$ -Dinaphthylamins. Inaug.-Diss. Zürich 1887.
1969. Roeder, Friedrich. Synthese einer neuen, mit der Itaconsäure isomeren Säure. Inaug.-Diss. (Strassburg). Heidelberg 1888.
2147. Römer, Adolph. Untersuchungen über den Einfluss der Masse auf die Chlorirung brennbarer Gase. Inaug.-Diss. (Tübingen). Canstatt 1885.
1360. Roemer, H. Ueber das Vorkommen Kohlenstoff reicher, freier Fettsäuren. Ein Beitrag zur Kenntniss der Bestandtheile der Kockelskörner. Inaug.-Diss. (Jena). Halle 1882.
2018. Rosenberg, Ignacz. Beiträge zur Kenntniss der Thiophengruppe. Anhang: Ueber die Anhydride der aromatischen Sulfosäuren. Inaug.-Diss. (Göttingen). Kaschau 1886.
1558. Rosenstiehl, A. Les premiers éléments de la science de la couleur. Rouen 1884.
1857. Rosenthal, Theodor. Ueber die  $\beta$ -Sulfopropionsäure. Inaug.-Diss. Halle 1886.
1869. Rothwell, Richard P. The gold fields of the southern portion of the island of San Domingo.
1495. — The treatment of gold-bearing arsenical ores at Deloro, Ontario, Canada.
1748. Rüdorff, Fr. Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen.
1968. Rühlmann, Moritz. Ueber das Verhalten des Valerolactons gegen einige Reagentien. Inaug.-Diss. Strassburg 1888.
2011. Ruffi, Hans. Ueber Derivate des Normalpropylthiophens und einige Glyoxylsäuren der Thiophenreihe. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.
2112. Russmann, Arthur. Ueber die Trennung von Baryum, Strontium und Calcium. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1564. Sakai, S. und E. Yamaguchi. Measurement of the force of gravity at Naha (Okinawa) and Kagoshima. Tôkiô 1884.
2101. Salomon, Otto L. Ueber „ $\psi$ -Mekonin“, ein neues Isomeres des Mekonins. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
2088. Salomonson, H. W. Sur les acides Nitrophenylparaconiques. Inaug.-Diss. Genève 1887.
2065. Sameison, Isaac. Ueber das Jalapin und dessen Spaltungsproducte durch verdünnte Salzsäure. Inaug.-Diss. Breslau 1888.
1454. Schäffer, Charles A. On the occurrence of gold in Williamson County, Texas.
1411. Scheibe, Robertus. Krystallographische Untersuchung des Lupinins und seiner Salze. Inaug.-Diss. Halis Saxonum 1882.



## Kat.-Nummer.

2148. Scheufelen, Adolf. Ueber Eisenverbindungen als Bromüberträger. Inaug.-Diss. Tübingen 1885.
2063. Schiff, Julius. Ueber das ätherische Oel von *Laurus Sassafras* L. Inaug.-Diss. Breslau 1882.
892. Schiff, Roberto. *Sui volumi molecolari delle sostanze liquide*. Roma 1882.
1758. Schiller-Wechsler, Max. Ueber die Synthese einer Anilidobrenzweinsäure ( $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -anilidobrenzweinsäure) und deren Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
2017. Schleicher, Erhart. Zur Kenntniss der Thiophengruppe. Inaug.-Diss. Göttingen 1886.
1446. Schmalzgaug, Hermann. Ueber Diphtalyl und Phthalsäureäther. Ein Beitrag zur Frage über die Constitution des Phthalylchlorids. Inaug.-Diss. Erlangen 1883.
894. Schmelk, Ludvig. I. On the solid matter in sea-water. II. On oceanic deposits. Christiania 1882. (Englisch und norwegisch.)
2192. Schmidt, Georg. Ueber Harnstoffchloride und deren Einwirkung auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Inaug.-Diss. (Göttingen). Eschwege 1887.
1996. Schmid, Herman. Die Wasserverdunstung der menschlichen Haut unter dem Einflusse des Weingeistes. Inaug.-Diss. Bonn 1886.
1908. Schmid, Jacob. Ueber das Fisetin, den Farbstoff des Fisetholzes. Inaug.-Diss. Zürich 1886.
1910. Schmidt, Karl. Ackererde und Untergrund von Franzenshütte.
1384. — Untersuchungen der Soole aus 9 Rohrbrunnen der Saline Nowo-Uesolje.
1510. — Hydrologische Untersuchungen XXXIII—XLII.
1654. — Der Weizen- und Zuckerrüben-Culturboden des Gutes Ssorokotjagi.
1801. — Ackererde und Untergrund des Gutes Nikolajewsk. — Ackererde und Untergrund des Gutes Trubetschino.
1568. — Die Thermalwasser Kamtschatka's.
2022. Schmidt, Robert E. F. Ueber die Laccainsäure, den Farbstoff des Lac-dye. Inaug.-Diss. Zürich 1887.
1907. Schmieder, Johannes. Ueber Bestandtheile des Polyporus. Inaug.-Diss. (Erlangen). Hannover 1886.
2038. Schneider, Albert. Ueber Amide dreibasischer organischer Säuren der Fettreihe. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
2149. Schneider, G. H. Ueber das optische Drehungsvermögen der Aepfelsäure und ihrer Salze. Inaug.-Diss. (Tübingen). Giessen 1881.
2036. Schniter, Karl. Zur Kenntniss der Einwirkungsprodukte von Chlor und Brom auf Pyrogallol. Ueber Halogenderivate der Chinone. Inaug.-Diss. Zürich 1887.
2023. Schoch, Rud. Zur Constitution des Chlorkalkes. Inaug.-Diss. Zürich 1887.
2150. Schoop, Paul. Die Aenderung der Dampfdichten bei variablem Druck und variabler Temperatur. Ein Beitrag zur Kenntniss der Beziehungen der Dämpfe zum Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz. Inaug.-Diss. (Tübingen). Zürich 1880.
1884. Schöpff, Martin. Ein Beitrag zur Kenntniss der Amidoxime und Azoxime. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1850. Schotten, C. Zur Kenntniss der Gallensäuren.
1930. — Das Phenol. (Sep.-Abdr. aus Fehling's Handwörterbuch.)
2151. Schottky, Albert. Die Kupfererze des Distriktes von Aroa, Venezuela. Inaug.-Diss. (Tübingen). Breslau 1877.
1715. Schottländer, P. Ueber das Salpetersäure-Goldnitrat und einige neue Derivate desselben. Inaug.-Diss. Würzburg 1884.
1426. — Beiträge zur Kenntniss der Goldverbindungen.
2152. Schroeder, Woldemar von. Ueber die Bildung der Harnsäure im Organismus des Huhns. Inaug.-Diss. (Tübingen). Leipzig 1880.
1765. Schüchler, Georg. Ueber die Einwirkung von Chromoxychlorid auf Cymol und *o*-Nitrotoluol. Inaug.-Diss. Breslau 1885.

## Kat.-Nummer.

1546. Schueler, Georg. Ueber einige Derivate des Anthracens. Inaug.-Diss. Freiburg i/B. 1883.
2158. Schulte, Carl J. Ueber die Arsenverbindungen des Benzols und Naphthalins und über Phenylarsensulfide. Inaug.-Diss. (Tübingen). Elberfeld 1881.
1949. Schultz, B. Ueber gebromte Tolyl- und Phtalsäuren. Inaug.-Diss. Rostock 1886.
1869. Schulz, Otto. Ueber Benzenylazoxime und Benzenylazoximcarbonsäuren. Ein Beitrag zur Kenntniss der ringförmig geschlossenen Verbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1427. Schulz, Hermann. Ueber die Einwirkung von Säurechloriden und Bromiden auf Chinone. Inaug.-Diss. Marburg 1883.
2167. Schulze, Bernhard. Ueber Fettbildung im Thierkörper. Inaug.-Diss. (Tübingen). Berlin 1881.
1443. Schulze, B. Zur Chemie des Asparagins.
1472. — Einfluss des Bromkalium auf den Stoffwechsel.
1696. — Ueber die Veränderungen der stickstoffhaltigen Futterbestandtheile beim Einstuern von Vegetabilien.
1986. — Studien über die Beziehungen der vorhandenen Wassermenge zu den Substanzverlusten beim Einsäuern von Vegetabilien.
1798. — und E. Flechsig. Vergleichende Untersuchungen an verschiedenen Pflanzensamen über die Grösse der Amidbildung bei der Keimung im Dunkeln.
1681. Schumann, Otto. Ueber die Reibungsconstante von Gasen und Dämpfen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Habil.-Schrift (Tübingen). Leipzig 1884.
1874. Schunk, Hermann. Ueber einige Salze der  $\alpha$ -Phenylmilchsäure und über einige Nitro- und Amidoderivate derselben Säure. Inaug.-Diss. (Basel). München 1886.
2154. Schuncke, Julius. Ueber die Löslichkeit des Aethyloxyds in Wasser und wässriger Salzsäure. Inaug.-Diss. Tübingen 1879.
1419. Schwab, L. C. Bijdrage tot de kennis der estervorming. Akademisch proefschrift. Amsterdam 1883.
2155. Schwab, L. Ueber Naphtholäther und das Verhalten derselben beim Nitriren. Inaug.-Diss. Tübingen 1881.
1687. Schwalb, Friedrich. Ueber die nicht-sauren Bestandtheile des Bienenwachses. Inaug.-Diss. (Tübingen). Stuttgart 1884.
1415. Schwalbe, B. Beitrag zur Frage über die Entstehung der Eishöhlen. — Ueber Eishöhlen.
1606. — Das Griechische in Beziehung zur wissenschaftlichen Nomenklatur.
1625. — Die wissenschaftliche und technische Nomenklatur in Beziehung zur Vorbildung. Berlin 1884.
1707. — Ueber die Bestrebungen für die Hebung des Unterrichts in den experimentellen Wissenschaften. Berlin 1885.
1861. — Ueber die Anwendung der flüssigen und festen Kohlensäure für den Unterricht.
2014. Schweinitz, E. A. von. Ueber Octylderivate des Thiophens und Benzols. Inaug.-Diss. Göttingen 1886.
2156. \*Schweitzer, Wilhelm. Ueber einige Derivate des  $\alpha$ -Naphthylamins. Inaug.-Diss. (Freiburg). Kaiserslautern 1884.
1962. Schweizer, Albert. Beiträge zur Kenntniss höherer Fettsäuren. Ueber die Octeoyl- und Nondecylcarbonsäure. Inaug.-Diss. (Bern). Halle 1884.
1861. Schwemmcanalisation. Die — vor den Berliner Stadtverordneten am 14. Oct. 1880. Dresden 1881.
1712. Seelig, Eduard. Zur Kenntniss der gechlorten Toluole und ihrer Derivate. Inaug.-Diss. (Freiburg i/B.). Dresden 1884.
1847. — Molekularkräfte. Dresden 1886.

## Kat.-Nummer.

2157. Seifert, Richard. Ueber die Einwirkung von Natriummerkaptid auf Phenylester. Inaug.-Diss. (Tübingen). Leipzig 1885.
1547. Sell, Eugen. Nahrungsmittel-Chemiker und Nahrungsmittel-Chemie. Vortrag.
2050. Selmons, Friedrich. Ueber die Zeitdauer der Reaction zwischen Ueberjodsäure und schwefliger Säure. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
2070. Semmler, Friedrich Wilhelm. Chemische Untersuchungen über das ätherische Oel in *Allium ursinum* L. Inaug.-Diss. Breslau 1887.
2174. Senf, Adolf. Zur Kenntniss des Cyananilins, Cyanphenylhydrazins und analoger Verbindungen. Inaug.-Diss. Leipzig 1887.
2108. Senier, Alfred. Ueber Cyanursäure, ihre Isomeren und Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1678. Setschenow, J. Ueber die Absorptionscoefficienten der Kohlensäure in den zu diesem Gase indifferenten Salzlösungen.
1457. Sharples, S. P. Experiments on american woods.
2176. Siegfried, Max. Ueber die Einwirkung von Dichloräther auf die Dioxymbenzole. Inaug.-Diss. Leipzig 1887.
2159. Siepermann, Otto. Ueber eine neue Synthese sauerstoffhaltiger organischer Basen. Inaug.-Diss. Tübingen 1881.
2158. Silberstein, Heinr. Ueber Diazoderivate des symmetrischen Tribromanilins und deren Umsetzungsproducte. Inaug.-Diss. (Tübingen). Dresden 1882.
1926. Silliman, B. Sketch of the life and scientific work of Dr. John Lawrence Smith.
1511. Slocum, Frank L. On phenyl- $\beta$ -acetylactic acid and the preparation of phenylcrotonic and phenylangelic acids. Inaug.-Diss. Strassburg 1888.
1628. Smith, Watson. Analytical examination of tars.
1759. Soden, Hugo von. Ueber Triphenylphosphin und einige Derivate desselben. Inaug.-Diss. (Tübingen). Leipzig-Reudnitz 1885.
1428. Söllischer, Carl F. G. Ueber einige Homologe des Desoxybenzofins und Benzophenons. Inaug.-Diss. Hottingen-Zürich 1882.
2198. Soht, Otto. Ueber krystallisirte Zuckersäure (Zuckerlactonsäure) ihre Eigenschaften und ihre Zersetzungsproducte mit Salzsäure. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.
1828. Spady, Johann. Ueber  $\alpha$ -Isobutyl- $\beta$ -isopropylchinolin und dessen Umwandlungsproducte. Inaug.-Diss. (Basel). München 1885.
1588. Spalteholz, Walter. Zur Kenntniss der Chinolinfarbstoffe. Inaug.-Diss. Berlin 1888.
1769. Spelsberg, Eduard. Weitere Untersuchungen über  $\alpha$ -Aethylidenvalerolacton. Inaug.-Diss. Würzburg 1884.
1881. Spencer, Guilford L. Report of experiments in the manufacture of sugar at Magnolia Station, Lawrence, L. A. 1885/6. II. Washington 1886.
1862. Spica, Giovanni. Sopra un nuovo acido estratto dal *Psoroma crassum*.
1863. — e F. Canzoneri. Sopra alcuni derivati bromurati del toluochinone.
1888. Spica, Pietro. Sopra un metacimene e sopra un nuovo isomero del timol. — Sul cimene dalla canfora e sul secondo solfoacido del paracimene.
2119. Spiegel, Leopold. Beiträge zur Beurtheilung und experimentellen Prüfung der Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
2160. Spindler, Heinrich. Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen. Inaug.-Diss. Tübingen 1885.
1880. Spring, W. Sur le siège des orages et leur origine. Bruxelles 1882.
1881. — Sur la dilatation de quelques sels isomorphes. Bruxelles 1882.
1882. — et Ém. Legros. Sur les éthers composés de l'acide hyposulfureux et sur quelques bisulfures organiques. Bruxelles 1882.
1888. — et C. Winssinger. De l'action du chlore sur les combinaisons sulfoniques et sur les oxysulfures organiques. Bruxelles 1882.
1424. — La couleur des eaux. Bruxelles 1888.
1447. — Formation de sulfures métalliques sous l'action de la pression.

- Kat.-Nummer.
1448. Spring, W. Quelques observations à propos de la duplothiacétone.
1449. — Formation de quelques arséniures métalliques par l'action de la pression.
1604. — Sur l'élasticité parfaite des corps solides chimiquement définis. — Note sur un nouveau dilatomètre différentiel.
1896. — Sur la chaleur des alliages de plomb et d'étain.
1795. — et L. Roland. Recherches sur les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air.
1648. — et C. Winssinger. De l'action du chlore sur les combinaisons sulfoniques et sur les oxysulfures organiques.
1684. — et E. Prost. Étude sur les eaux de la Meuse. Liege 1884.
2067. Staats, Friedrich. Ueber Asaron. Inaug.-Diss. Breslau 1885.
1725. Stadler, Otto. Zur Kenntniss der Mercaptane. Nitrirung des Thiophens. Inaug.-Diss. Zürich 1885.
2105. Stahl, Carl. Untersuchungen über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure. Inaug.-Diss. Tübingen 1876.
2161. Stahl, Wilh. Ueber Raffination, Analyse und Eigenschaften des Kupfers. Inaug.-Diss. (Tübingen). Alttau im Harz 1886.
2027. Steiger, Eduard. Ueber die chemische Zusammensetzung der Samen von *Lupinus luteus* und über ein in denselben enthaltenes dextrinartiges Kohlehydrat. Inaug.-Diss. Zürich 1886.
2088. Steiner, Arnold. Ueber Senföle zweierthiger aromatischer Radikale. Inaug.-Diss. (Zürich). Neuchatel 1886.
2185. Steinhart, Oscar J. Ueber einige Anisylamine. Inaug.-Diss. Erlangen 1887.
2162. Steudel, Victor. Ueber Transpiration von Dämpfen. Inaug.-Diss. (Tübingen). Leipzig 1882.
1649. Steudemann, Hugo. Ueber *m*-Nitrophenylsenfö, *o*-Nitro-*p*-Tolylsenfö und  $\alpha$ -*m*-Tolylsenfö. Inaug.-Diss. Berlin 1884.
1483. Stockmeier, Hans. Ueber einige Derivate der Zimmtsäure. Inaug.-Diss. (Erlangen). Nürnberg 1883.
2045. Stolte, Heinrich. Ueber organische Selenverbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1856. Stolz, Friedrich. Ueber die Jodpropionsäure. Inaug.-Diss. (Erlangen). München 1886.
1456. Stone, G. C. The determination of manganese in spiegel.
1669. Strasburger, Joseph. Ueber einige Phenanthren- und Fluorenderivate. Inaug.-Diss. (Würzburg). Bonn 1884.
1907. Streckler, Karl. Ueber die spezifische Wärme des Chlor-, des Brom- und des Jodgases. Inaug.-Diss. (Strassburg). Leipzig 1881.
1568. Struve, H. Studien über Blut.
1864. Sulfocyanures. Les — commerciaux. Paris.
1665. Swine products of the United States. (House of representatives, 48. Congress, 1. Session.)
2089. Täge, Carl. Beiträge zur Kenntniss der Nitrosalicylsäurealdehyde und der Nitrocumarine. Inaug.-Diss. Marburg 1887.
2062. Täuber, Ernst. Ueber die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Japancampher. Inaug.-Diss. Breslau 1882.
1569. Tanakadate, A. Measurement of the force of gravity and magnetic constants at Ogasawarajima (Bonin Island). Tôkiô 1885.
1556. —, R. Fujisawa and S. Tanaka. Measurement of the force of gravity at Sapporo (Yesso). Tôkiô 1882.
1669. Telbisz, Johann. Beiträge zur Kenntniss der Sebacinsäure. Inaug.-Diss. (Bern). Budapest 1884.
1887. Teplow, M. N. Die Schwingungsknoten-Theorie der chemischen Verbindungen. St. Petersburg 1886.
1655. Thate, Alexander. Ueber die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Orthonitrophenoxylsäure. Inaug.-Diss. Leipzig 1884.
1484. Thomas, N. Wiley and Edgar F. Smith. Electrolysis of bismuth solutions.

## Kat.-Nummer.

1872. Thoms, G. Das Wasser in der Bierbrauerei. Riga, Moskau, Odessa 1878.  
 1873. — Die Acker-Böden des Krons-Gutes Peterhof. Dorpat 1880.  
 1874. — Die künstlichen Düngemittel. Dorpat 1881.  
 1875. — Die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der Spiritusfabrikation. Riga 1881.  
 1876. — Zum Gedächtniss H. F. Weber's, weil. Prof. am Polytechnikum zu Riga.  
 1429. — Beitrag zur Kenntniss des Phosphorsäure-Gehalts baltischer Ackerböden und Torfarten. Riga 1888.  
 1790. — Die Ergebnisse der Dünger-Controle 1884/5.  
 1512. — Die Ergebnisse der Dünger-Controle 1882/3. Riga 1883.  
 1688. — Ueber eine in den Ostseeprovinzen auszuführende Phosphorsäure-Enquête.  
 1675. — Zur Kleeseidefrage und aus der Samen-Controlstation am Polytechnikum zu Riga.  
 1070. — Randbemerkungen zu dem Artikel „Ueber Bearbeitung und Düngung des Bodens“.  
 1677. — Die Ergebnisse der Dünger-Controle 1883/4.  
 1708. — Vorschläge zur Verknüpfung einer Brauerei-Versuchsstation mit der bestehenden landw.-chem.  
 1909. — Die Ergebnisse der Dünger-Controle 1885/6. — Die Prüfung der Hefe nach der Methode des Hrn. Dr. Meissl.  
 1567. — Ergebnisse einer Probe-Agrar-(Phosphorsäure) Enquête.  
 1766. Thörner, Wilh. Die Trinkwasser-Verhältnisse der Stadt Osnabrück. (I. und II.)  
 1767. — Die Verwendung der Projections-Kunst im Anschauungs-Unterricht. Vortrag.  
 1486. Tistschenko, W. Ueber die Einwirkung der Haloidwasserstoffsäuren auf Oxymethylen.  
 1965. Trinius, Paul. Ueber einige Derivate der Hydratropasäure. Inaug.-Diss. (Strassburg). Wiesbaden 1883.  
 1458. Troilius, Magnus. The analysis of furnace gases. — The determination of copper in steel.  
 2029. Truhlář, Joseph. Zur Kenntniss des Thioparaluidins. Inaug.-Diss. (Zürich). Prag 1886.  
 2019. Ullmann, Carl. Zur Kenntniss der Derivate des Triphenylmethans. Inaug.-Diss. Zürich 1887.  
 1586. Ungar, E. und G. Bodländer. Der Zinngehalt der in verzinnten Conservenbüchsen aufbewahrten Nahrungs- und Genussmittel und seine hygienische Bedeutung.  
 1966. Unger, Hugo. Chemische Untersuchung der Contactzone der Steiger Thonschiefer am Granitstock von Barr-Andlau. Inaug.-Diss. (Strassburg). Stuttgart 1876.  
 1780. Urech, Friedrich. Itinerarium durch die theoretische Entwicklungsgeschichte der Lehre von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Berlin 1885.  
 1605. Valentiner. Die Kronenquelle zu Ober-Salzbrunn und ihre wissenschaftliche Vertretung; Reclame oder Stadium?  
 1924. Valour, Fredrik. Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben. Inaug.-Diss. (Tübingen). Aachen 1886.  
 1955. Varnhelt, Ludwig. Synthese der isomeren Monochlorsalicylsäuren. Inaug.-Diss. (Rostock). Fürstenwalde (Spree).  
 2097. Verworn, Max. Beiträge zur Kenntniss der Süßwasser-Bryozoen. Inaug.-Diss. Berlin 1887.  
 2004. Vogel, Johann Heinrich. Ueber die chemische Zusammensetzung des Vesuvians. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.  
 2163. Vollmar, G. Ueber Siedepunkte und spezifische Volumina der Halogen-substitutionsproducte des Aethans. Inaug.-Diss. (Tübingen). Stuttgart 1882.

## Kat.-Nummer.

2081. Volz, Otto. Beiträge zur Kenntniss der  $\beta$ -Naphthol- $\beta$ -Monosulfonsäure. Inaug.-Diss. (Freiburg i. Br.). Göttingen 1884.
2086. Voss, Gerhard. Beiträge zur Kenntniss der Ameisensäuren Salze. Inaug.-Diss. Königsberg 1887.
1865. Wagner, Friedrich. Ueber eine Dibromphtalsäure. Inaug.-Dissert. München 1882.
1482. Wagner, Julius Eugen. Ueber die Zähigkeit von Salzlösungen. Inaug.-Diss. Leipzig 1883.
1681. Wagner, Julius. Tabellen der im Jahre 1882 bestimmten physikalischen Constanten chemischer Körper. Leipzig 1884.
2164. Waldbaur, Adolf. Untersuchungen über die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Monobromisobuttersäure und des feinvertheilten Silbers auf den Aethylester derselben. Inaug.-Diss. (Tübingen). Stuttgart 1878.
2006. Walder, Franz. Zur Kenntniss der Benzyl-derivate des Hydroxylamins. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.
1548. Wallach, Moritz. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Aldehyde zweiwerthiger Alkohole und Phenole bei Gegenwart von Natriumamalgam. Inaug.-Diss. Marburg 1883.
1425. Waller, Elwyn. Report on the sanitary examination of potable waters. Albany 1883.
1551. Warden, C. J. H. Notes on the seeds of the *Abrus precatorius*.
1540. Warder, Robert B. Influence of time in fertilizer analyses. — Speed of dissociation of brass.
2165. Wassmann, Th. Ueber Brom-nitro- und Brom-amidosubstitutionsproducte des Phenetols. Inaug.-Diss. Tübingen 1881.
1716. Wegscheider, R. Spektroskopische Notizen über die Farbstoffe grüner Blätter und deren Derivate.
1572. Weil, Fr. Dosage volumétrique du soufre dans les sulfures décomposables par l'acide chlorhydrique ou sulfurique.
2111. Weise, Julius. Ein Beitrag zur Kenntniss der aromatischen Nitrile und ihrer Umwandlungsproducte. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1694. Weiske, H. und B. Schulze. Versuche über das Verhalten verschiedener Amidkörper im Organismus.
1627. Weltz, Heinrich. Ueber einige Abkömmlinge der Chlornitrobenzole. Inaug.-Diss. Freiburg i/B. 1884.
2091. Wernecke, Max. Beiträge zur Kenntniss des Coffeins und Coffeidins. Inaug.-Diss. Marburg 1887.
898. Wibel, F. Die Aenderung der osmotischen Erscheinungen und Gesetze durch die strömenden Bewegungen der Flüssigkeiten etc. (Hamburg 1882.)
1570. Widmann, Oskar. Studien in der Cuminreihe.
2188. Wiens, Arnold. Beiträge zur Kenntniss des specifischen Volumens flüssiger Kohlenstoffverbindungen. Inaug.-Diss. Königsberg 1887.
1866. Wilde, M. P. de. Action du trichlorure et du tribromure de phosphore sur l'hydrogène phosphoré gazeux. — Action du trichlorure de phosphore sur l'iodure de phosphonium.
1824. Wiley, Harvey W. Experiments with diffusion and carbonation at Ottawa, Kansas. Washington 1885.
1779. — Determinations of lactose in milks by optical methods.
1879. — Methods and machinery for the application of diffusion to the extraction of sugar from sugar cane and sorghum etc. Washington 1886.
1900. — The economical aspects of agricultural chemistry.
2074. — Record of experiments at Fort Scott, Kansas, in the manufacture of sugar from sorghum and sugar-canes in 1886. Bulletin. Washington 1887.
1945. Wille, Alwin. Zur Diagnostik des Coniferenholzes. Inaug.-Diss. Halle 1887.
1455. Williams, Albert jun. Note on settling-tanks in silver mills.
493. — Mineral resources of the United States. Washington 1888.
2168. Williams, John Francis. Ueber den Monte Amiata in Toscana und seine Gesteine. Inaug.-Diss. (Göttingen). Stuttgart 1887.

## Kat.-Nummer.

1485. Winkler, Clemens. Wirkt die in unserem Zeitalter stattfindende Massenverbrennung von Steinkohle verändernd auf die Beschaffenheit der Atmosphäre? (Vortrag.)
1682. — Zur Frage der Ammoniakgewinnung aus den Gasen der Koksöfen.
1899. — Mittheilungen über das Germanium.
2108. Windisch, Wilhelm. Ueber die Wirkungsweise des Cyankaliums. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1588. Wislicenus, Joh. Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekulan und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen. Leipzig 1887.
1788. Wislicenus, Wilhelm. Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid. Inaug.-Diss. Würzburg 1885.
2118. Wohl, Alfred. Methylaldehyd und seine Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1582. Wohltmann, Ferd. Ein Beitrag zur Prüfung und Vervollkommnung der exacten Versuchsmethode zur Lösung schwebender Pflanzen- und Bodenkulturfragen. Inaug.-Diss. Halle a/S. 1886.
1854. Wollner, Robert. Ueber Methyl-p-xylylketon. Inaug.-Diss. Freiburg i/B. 1886.
1444. Woringen, Leo. Ueber neue Derivate der Camphansäure. Inaug.-Diss. Strassburg 1888.
1645. Worm Müller. Om Kreatinets forhold til Kobberoxyd og Alkali. — Om Bromkalium i Diabetes mellitus. — Om den kvantitative Bestemmelse af smaa Mængder Druesukker i Urinen og om Roberts's Methode.
2058. Woitschach, Georg. Das Granitgebirge von Königshain in der Oberlausitz mit besonderer Berücksichtigung der darin vorkommenden Mineralien. Inaug.-Diss. (Breslau). Görlitz 1881.
2042. Wolff, Heinrich. Ueber das Phenylallylamidoxim. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
2008. Wrampelmeyer, Eduard. Einige substituirte Harnstoffe der aromatischen Reihe. Para- und Metaphenylcyanat. Inaug.-Diss. Göttingen 1887.
1746. Wroblewski, Sigismond de. Comment l'air a été liquéfié; réponse à l'article de M. J. Jamin. Paris 1885.
1775. Wulf, Paul. Beiträge zur Kenntniss der fractionirten Destillation. Inaug.-Diss. Berlin 1885.
2166. Würtzner, Emil. Vergleichende Untersuchungen über das chemische Verhalten aromatischer und fetter Diamine. Inaug.-Diss. Tübingen 1884.
1488. Wüsten, Michael. Ueber die Verwendung des Kaliumhydrogensulfats als Condensationsmittel. Inaug.-Diss. Bonn 1883.
1849. Wunderlich, Aemilius Edwin. Ueber Carbamincyanide. Inaug.-Diss. Würzburg 1886.
1858. Del Zanna, Giuseppe. Ricerche sulla cosiddetta fumarimide e sull' asparagina.
2184. Zaunschirm, Hans. Ueber eine allgemeine Methode zur Darstellung substituirter Benzylamine und einige Alkylderivate des Benzylamins. Inaug.-Diss. Erlangen 1887.
2175. Zimmer, Emil. Ueber  $\alpha$ -Naphthylbenzylmalonsäureester und dessen Ueberführung in ein Chinolinderivat. Inaug.-Diss. Leipzig 1887.
2052. Zimmermann, Adolf. Ueber die Trennung von Thonerde und Beryllerde. Inaug.-Diss. Berlin 1887.
1439. Zulkowsky, Karl. Optische Prüfung eines Gemisches von Rohrzucker und Invertzucker.
1797. — und Carl Lepéz. Zur Bestimmung der Halogene organischer Körper. Nebst Fortsetzung von C. Zulkowski.

Gabriel,  
z. Z. Bibliothekar.

**Geschäftsordnung**  
für die  
**Bibliothek**  
der  
**Deutschen chemischen Gesellschaft.**

(Vorstands-Beschlüsse vom 27. 7. 1879 und 28. 11. 1886.)

- § 1. Das Lesezimmer der Bibliothek, Georgenstrasse 35, NW., ist zur Aus- und Zurückgabe von Büchern an den ersten 5 Wochentagen von 11—4 Uhr und Sonnabends von 11—6 Uhr geöffnet.
- § 2. Nach auswärts werden nur die zweiten Exemplare der seit 1887 (incl.) erschienenen chemischen Dissertationen verliehen.
- § 3. Für jedes aus der Bibliothek entnommene Buch etc. ist eine Quittung zu hinterlegen.
- § 4. Ein Mitglied darf ohne besondere Genehmigung des Bibliothekars im Ganzen nie mehr als 6 Bände aus der Bibliothek entnehmen.
- § 5. Einzelne Hefte oder ungebundene Jahrgänge von Journalen dürfen im Lesezimmer benutzt, aber nicht verliehen werden.
- § 6. Die entnommenen Bücher müssen spätestens nach 4 Wochen wieder abgeliefert werden; der Bibliothekar hat jedoch das Recht, diesen Termin zu verlängern, falls die Bücher nicht anderweitig bestellt worden sind.
- § 7. Wer Bücher ohne Genehmigung des Bibliothekars über die vorgeschriebene Zeit hinaus behält, zahlt pro Buch für jede angefangene Woche 50 Pf. Strafe in die Casse der Bibliothek. Er verliert bis zur Erlegung der Strafe und Rückgabe des Buches das Recht, weiterhin Bücher zu entnehmen.
- § 8. Wer ein Buch verliert, beschädigt, beschmutzt oder durch Striche resp. Einzeichnungen entstellt, hat es zu ersetzen, oder die Ersatz- resp. Reparaturkosten zu tragen.
- § 9. Behufs Revision und Ordnung der Bibliothek kann der Bibliothekar 1—2 Mal im Jahre sämtliche Bücher einfordern und die Bücherausgabe für eine gewisse Zeit (bis zu 8 Tagen) sistiren.



Tafel der physikalischen Constanten der Terpene.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	
Name und Herkunft des Products (äther. Oeles), aus welchem das Terpen gewonnen wurde	Beobachter	Siedepunkt	Rotations- vermögen	Temperatur für Dichte und Brechungs- index	Dichte d	Brechungs- index $n_D$	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	Beobachtete Mol. Refract. $\frac{(n^2-1)P}{(n^2+2)d}$	Theoretische Mol. Refract. $M-R+2r$	
1. Citren, $C_{10}H_{16} \equiv_2$ .										
Orangenschalenöl (Citrus Aurantium)	Gladstone	(1) 174°	+	20	0.8460	1.4679	0.3285	44.68	für die Satisfactionsformel $C_{10}H_{16} \equiv_2$	
» » »	»	(2) ?	+	?	0.8488	1.4710	0.3293	44.78		
Orangenblüthenölsyn. Neroli (Citr. Aur.)	»	(1) 178	+	20	0.8466	1.4648	0.3264	44.39		
Essence de petit grain (aus Blättern und unreifen Früchten von Citr. Aurant.)	»	(1) 174	+	20	0.8470	1.4651	0.3265	44.40		
Citronenöl (Citrus Limonum) . . . .	»	(1) 173	+	20	0.8468	1.4694	0.3291	44.76		
» » » . . . .	Kanonnikoff u. Flawitzky (3)	177	+	21.3	0.8429	1.4706	0.3313	45.06		
Cedratöl (Citrus Medica) . . . .	Gladstone	(1) 173	+	20	0.8466	1.4684	0.3286	44.69		
Bergamottöl (Citrus Bergamia) . . .	Gladstone u. Dale (1 u. 4)	175	+	20	0.8466	1.4653	0.3267	44.44		
Kümmelöl (Samen von Carum Carvi)	Gladstone	(1) 176	+	20	0.8466	1.4679	0.3283	44.65		
Dillöl (Samen von Anethum graveolens)	»	(1) 173	+	20	0.8467	1.4680	0.3283	44.65		
Hollunderblüthenöl (Sambucus nigra) .	»	(1) 172	+	20	0.8468	1.4665	0.3274	44.52		
Muscatusöl (Myristica aromatica) .	»	(2) 177-179	+	27	0.8480	1.4705	0.3293	44.79		
2. Dipenten, $C_{10}H_{16} \equiv_3$ .										
Kautschin Diisopren (Destil. v. Kautsch.)	Gladstone	(5) ca. 175	0	16	0.8449	1.4716	0.3312	45.04		
Isoterebenten (Erhitzen v. Terpentinöl)	Riban	(6) 175	0	25	0.8392	1.4677	0.3311	45.03		
Cascarillarindenöl (Croton Eluteria) .	Gladstone	(1) 172	0	20	0.8467	1.4686	0.3287	44.70		
3. Isoterpen, $C_{10}H_{16} \equiv_2$ .										
Rechts-Terpineol, $C_{10}H_{18}O$ , durch Wassereziehung . . . . .	Flawitzky	(7) 178.3	+	15	0.8517	1.4729	0.3293	44.79		
4. Sylvestren, $C_{10}H_{16} \equiv_2$ .										
Swed. Terpentinöl (Pinus Sylvestris)	Gladstone	(2) ?	+	14	0.8658	1.4746	0.3249	44.19		
5. Pinene, $C_{10}H_{16} \equiv$ .										
Amerik. Rechtsterpentinöl (Pinus Aust.)	Gladstone	(5) 160	+	10.2	0.8711	1.4713	0.3210	43.66	Satisfactionsformel $C_{10}H_{16} \equiv$	
Russisch. Rechtsterpentinöl (Pinus Sylv.)	Flawitzky	(7) 155.5-156.5	+	20.1	0.8598	1.4637	0.3208	43.62		
Wermuthöl (Artemisia Absinthium) .	Gladstone	(1) 160	+	20	0.8565	1.4623	0.3212	43.68		
Münzol (Mentha viridis) . . . . .	»	(5) 160	+	17.3	0.8646	1.4666	0.3207	43.61		
Französ. Linksterpentinöl (Pinus marit.)	Kanonnikoff u. Flawitzky (3)	155	-	20.3	0.8581	1.4644	0.3218	43.77		
» » » » »	Riban	(6) 156	-	25	0.8561	1.4622	0.3213	43.69		
Thymianöl (Thymus vulgaris) . . . .	Gladstone u. Dale (1 u. 4)	160	-	20	0.8635	1.4647	0.3200	43.52		
Anisöl (Pimpinella Anisum) . . . . .	» » (1 u. 4)	160	-	20	0.8580	1.4642	0.3217	43.76		
Salbeiöl (Salvia officinalis) . . . . .	Gladstone	(5) ca. 160	-	24.5	0.8682	1.4640	0.3197	43.48		

» » » . . . . .	Kanonnikoff u. Flawitzky <sup>3)</sup>	177	+	21.2	0.8429	1.4700	0.3213	44.00	für die Sättigungsformel $C_{10}H_{16}$	
Cedratöl (Citrus Medica) . . . . .	Gladstone	(1) 173	+	20	0.8466	1.4684	0.3286	44.69		
Bergamottöl (Citrus Bergamia) . . . . .	Gladstone u. Dale (1 u. 4)	175	+	20	0.8466	1.4653	0.3267	44.44		
Kümmelöl (Samen von Carum Carvi)	Gladstone	(1) 176	+	20	0.8466	1.4679	0.3288	44.65		
Dillöl (Samen von Anethum graveolens)	»	(1) 173	+	20	0.8467	1.4680	0.3288	44.65		
Hollanderblüthenöl (Sambucus nigra) . . . . .	»	(1) 172	+	20	0.8468	1.4665	0.3274	44.52		
Mu-catnussöl (Myristica aromatica) . . . . .	»	(2) 177-179	+	27	0.8480	1.4705	0.3293	44.79		
<b>2. Dipenten, <math>C_{10}H_{16}</math></b>										
Kautschin Diisopren (Destil. v. Kautsch.)	Gladstone	(5) ca. 175	0	16	0.8449	1.4716	0.3312	45.04	für die Sättigungsformel $C_{10}H_{16}$	
Isoterbenthen (Erhitzen v. Terpentinöl)	Riban	(6) 175	0	25	0.8392	1.4677	0.3311	45.03		
Cascarillarindenöl (Croton Eluteria) . . . . .	Gladstone	(1) 172	0	20	0.8467	1.4686	0.3287	44.70		
<b>3. Isoterpen, <math>C_{10}H_{16}</math></b>										
Rechts-Terpineol, $C_{10}H_{16}O$ , durch Wasserentziehung . . . . .	Flawitzky	(7) 178.3	+	15	0.8517	1.4729	0.3293	44.79		
<b>4. Sylvestren, <math>C_{10}H_{16}</math></b>										
Schwed. Terpentinöl (Pinus Sylvestris)	Gladstone	(9) ?	+	14	0.8658	1.4746	0.3249	44.19		
<b>5. Pinene, <math>C_{10}H_{16}</math></b>										
Amerik. Rechtsterpentinöl (Pinus Aust.)	Gladstone	(5) 160	+	10.2	0.8711	1.4713	0.3210	43.66	43.22	
Russisch. Rechtsterpentinöl (Pinus Sylv.)	Flawitzky	(7) 155.5-156.5	+	20.1	0.8598	1.4637	0.3208	43.62		
Wermuthöl (Artemisia Absinthium) . . . . .	Gladstone	(1) 160	+	20	0.8565	1.4623	0.3212	43.68	für die Sättigungsformel $C_{10}H_{16}$	
Münzöl (Mentha viridis) . . . . .	»	(5) 160	+	17.3	0.8646	1.4666	0.3207	43.61		
Französ. Linksterpentinöl (Pinus marit.)	Kanonnikoff u. Flawitzky <sup>3)</sup>	155	-	20.3	0.8581	1.4644	0.3218	43.77		
» » » » »	Riban	(6) 156	-	25	0.8561	1.4622	0.3213	43.69		
Thymianöl (Thymus vulgaris) . . . . .	Gladstone u. Dale (1 u. 4)	160	-	20	0.8635	1.4647	0.3200	43.52		
Anisöl (Pimpinella Anisum) . . . . .	» (1 u. 4)	160	-	20	0.8580	1.4642	0.3217	43.76		
Salbeiöl (Salvia officinalis) . . . . .	Gladstone	(5) ca. 160	-	24.5	0.8632	1.4640	0.3197	43.48		
Petersilienöl (Apium Petroselinum) . . . . .	»	(1) 160	-	20	0.8732	1.4699	0.3195	43.45		
<b>6. Lauren und Menthen, <math>C_{10}H_{16}</math></b>										
Lorbeeröl (Laurus nobilis) . . . . .	Gladstone u. Dale (1 u. 4)	173	-	20	0.8510	1.4589	0.3212	43.68		für Camphen, $C_{10}H_{16}$
Pfeffermünzöl (Mentha piperita) . . . . .	Gladstone	(1) 175	-	20	0.8602	1.4610	0.3190	43.38		
<b>7. Camphen- (<math>C_{10}H_{16}</math>) haltige Pinene.</b>										
Myrtenöl (Myrtus communis) . . . . .	Gladstone	(1) 163	+	20	0.8690	1.4597	0.3150	42.84	41.44	
Rosmarinöl (Rosmarinus officinalis) . . . . .	»	(1) 163	+	20	0.8805	1.4614	0.3119	42.42		
<b>8. Sesquiterpene, <math>C_{15}H_{24}</math></b>										
Cubebenöl (Piper Cubeba) . . . . .	Gladstone u. Dale (1 u. 4)	260	+	20	0.9062	1.4983	0.3236	66.02	für $C_{15}H_{24}$	
Nelkenöl (Caryophyllus aromaticus) . . . . .	» (1 u. 4)	249	?	20	0.9041	1.4989	0.3219	65.68		
Rosenholzöl (Convolvulus scoparius) . . . . .	Gladstone	(1) 249	-	20	0.9042	1.4911	0.3204	65.36		
Patschuliöl (Pogostemon Patschuli) . . . . .	»	(1) 260	?	20	0.9255	1.5042	0.3201	65.29		

<sup>1)</sup> J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 17, 1 (1864).

<sup>2)</sup> Derselbe, loc. cit. 45, 241 (1884).

<sup>3)</sup> J. J. Kanonnikoff, im Verein mit F. Flawitzky; des Ersteren Dissertation, Kasan 1880; Journ. pract. Chem. [2] 32, 497 (1885).

<sup>4)</sup> J. H. Gladstone und T. P. Dale, Phil. Transact. 1863, 317.

<sup>5)</sup> J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 49, 609 (1886).

<sup>6)</sup> J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 1, 215, 353, 473, (1875).

<sup>7)</sup> F. Flawitzky, diese Berichte XX, 1956 (1887).

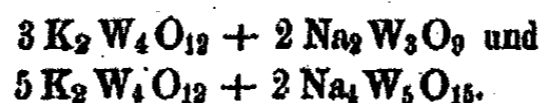
betreffenden Untersuchungen des Rutils, Yttrotitanites, Wöhlerites u. s. w. auf Germanium durch Hrn. P. Kiese Wetter schon begonnen. Ferner möchte ich noch erwähnen, dass nach Untersuchungen von P. Kiese Wetter das Titan im Euxenit ausser von Germanium auch noch von Zirkonium, und zwar in nicht sehr geringen Mengen begleitet wird. Mittheilungen über die weitere Untersuchung der Euxenitsäuren werden in Bälde erfolgen.

### 26. W. Feit: Zur Kenntniss der Wolframverbindungen.

(Eingegangen am 11. Januar.)

Von den Reductionsproducten der sauren wolframsauren Salze, den sogenannten Wolframbronzen, sind bis jetzt nur die Natrium-, Kalium- und Lithiumverbindungen näher untersucht.

Wöhler<sup>1)</sup> stellte zuerst und zwar durch Reduction von saurem Natriumwolframat eine goldgelbe Natriumbronze dar, welcher er die Formel  $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{WO}_2$  beilegte. Malaguti<sup>2)</sup> gab ihr die Formel  $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$ . Scheibler<sup>3)</sup> erhielt später durch Elektrolyse von geschmolzenem saurem Natriumwolframat eine blaue Bronze, für welche er die Formel  $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{14}$  angiebt. In neuerer Zeit hat Philipp<sup>4)</sup> die Natriumbronzen genauer beschrieben; er unterscheidet deren vier. v. Knorre<sup>5)</sup> zeigte später, dass nur eine einzige Kaliumbronze existirt, welche die Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$  hat, wohl aber mehrere Verbindungen zwischen der letzteren und den Natriumbronzen, von denen er zwei dargestellt hat, nämlich



v. Knorre vermuthet, dass es eine ganze Anzahl von Kaliumnatriumwolframbronzen giebt.

Zwei Versuche, die ich anstellte, indem ich ein geschmolzenes Gemisch von 1 Molekül  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$  mit 1 Molekül  $\text{K}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 2, 350.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 60, 271.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 83, 321.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 499—510.

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1883, 58—68.

mit Zinn reducirte, lieferten die von v. Knorre beschriebenen Verbindungen:

Berechnet		Gefunden		
für $3 K_2W_4O_{13} + 2 Na_2W_3O_9$		I.	II.	III.
WO <sub>3</sub>	92.76	92.75	—	— pCt.
K <sub>2</sub> O	6.26	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	2.75	—	—	—
O	1.77	1.68	1.67	1.67 > 1)

Berechnet		Gefunden	
für $5 K_2W_4O_{13} + 2 Na_4W_5O_{15}$		I.	II.
WO <sub>3</sub>	92.38	92.38	— pCt.
K <sub>2</sub> O	6.24	6.16	—
Na <sub>2</sub> O	3.29	3.15	—
O	1.91	1.72	1.69 > 1)

Ein dritter Versuch, der jedoch zu wenig Substanz für eine zuverlässige Analyse lieferte, ergab ein Product mit relativ höherem Natriumgehalte, so dass die oben angeführte Vermuthung betreffs der Existenz mehrerer Verbindungen dieser Art an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Die Analyse ergab:

WO <sub>3</sub>	94.33 pCt.
K <sub>2</sub> O	3.90 >
Na <sub>2</sub> O	3.19 >

Für  $K_2W_4O_{13} + Na_2W_3O_9$  berechnen sich

WO <sub>3</sub>	94.38 pCt.
K <sub>2</sub> O	4.16 >
Na <sub>2</sub> O	2.81 >

Da ich jedoch nur eine Analyse auszuführen vermochte und auch die Bestimmung des Sauerstoffs unterlassen habe, so ist die Zusammensetzung noch nicht als endgiltig festgestellt anzusehen. Weitere Versuche lieferten kein neues Product; es bilden sich die beiden von v. Knorre beschriebenen Verbindungen also wohl am leichtesten.

v. Knorre<sup>2)</sup> hat auch eine Lithiumbronze erhalten, nachdem schon Scheibler<sup>3)</sup> eine solche beschrieben, aber nicht analysirt hatte. Dieselbe ist von stahlblauer Farbe. v. Knorre nimmt einer Analyse nach für dieselbe die Formel  $Li_2W_5O_{15}$  an. Die Verbindung bildet sich nicht leicht. Ich habe mehrere Versuche angestellt, nie aber ge-

<sup>1)</sup> Die Bestimmung des Sauerstoffs wurde nach der von v. Knorre empfohlenen Methode durch oxydirendes Glühen ausgeführt; sie liefert durch nicht vollständig erfolgte Oxydation zuweilen etwas zu niedrige Resultate.

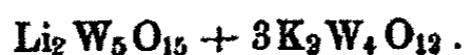
<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chemie 1883, S. 68.

<sup>3)</sup> Dass. 1883, S. 321.

nügend Material zur Analyse erhalten können. Aus der Farbe der erhaltenen Producte glaube ich jedoch schliessen zu können, dass es mindesten zwei verschiedene Lithiumbronzen giebt, von denen die eine dunkelblau, die andere fast schwarz ist. Durch oxydirendes Glühen sie zu zersetzen war nicht möglich; ich habe daher vielleicht sehr saure Salze unter den Händen gehabt, doch muss ich dazu bemerken, dass die Bronze  $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ , wie Hr. Dr. v. Knorre mir mitzutheilen die Güte hatte, auch erst durch Erhitzen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung im zugeschmolzenen Glasrohre zerlegt wird.

Ich versuchte alsdann, Verbindungen der Lithiumbronzen mit den Natriumbronzen und mit der Kaliumbronze zu erhalten. Zu dem Zwecke wurde 1 Molekül  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$  mit 1 Molekül  $\text{Li}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$  zusammengeschmolzen und das Gemisch mit Zinn reducirt. Nach der abwechselnden Behandlung mit Kalilauge und Königswasser erwies sich das Product als ein Gemenge von drei verschiedenen Substanzen, welche mit blossem Auge deutlich erkannt werden konnten, nämlich eine tiefblaue, lithiumhaltige<sup>1)</sup> Bronze, ferner eine rothe und eine in goldgelben Würfeln krystallisirende Natriumbronze. Letztere war ihrem Aeusseren nach von  $\text{Na}_5\text{W}_6\text{O}_{18}$  nicht zu unterscheiden.

Als jedoch ein Gemenge von 1 Molekül  $\text{K}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$  mit 1 Molekül  $\text{Li}_2\text{O}$ , 2  $\text{WO}_3$  der Reduction mit Zinn unterworfen wurde, zeigte sich nach dem Reinigen ein völlig homogenes Product; dasselbe besteht aus violetten Nadeln mit blauer Endfläche, nur wenig verschieden von der Bronze  $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ . Das Pulver ist tiefblau gefärbt; mit Wasser aufgerührt, zeigt es im auffallenden Lichte eine blaue, im durchfallenden grüne Farbe. Die Analyse führte zu der Formel



I. 1.6375 g der Bronze nahmen beim oxydirenden Glühen um 0.0245 g oder 1.5 pCt. zu. Die weitere Analyse nach Wöhler's Methode ergab 0.2460 g  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4$ . Aus dem Gemisch der Sulfate wurde das Lithium als  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  gefällt und gewogen; gefunden 0.031 g  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  entsprechend 0.044 g  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  oder 0.012 g  $\text{Li}_2\text{O} = 0.73$  pCt.  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 0.2460 - 0.044 = 0.202$  g oder 0.109 g  $\text{K}_2\text{O} = 6.66$  pCt.

II. 1.769 g der Bronze nahmen beim oxydirenden Glühen um 0.0265 g oder 1.5 pCt. zu.

III. 1.2902 g Substanz nahmen beim Glühen um 0.0193 g = 1.53 pCt. zu. Bei der weiteren Analyse nach der Wöhler'schen Methode wurden gefunden 1.2137 g = 94.07 pCt.  $\text{WO}_3$ . Im Filtrate wurde das Gesamtgewicht der Sulfate bestimmt, alsdann das Kalium als  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  abgeschieden, im Wasser-

<sup>1)</sup> Das Lithium konnte mittels des Spektralapparates deutlich nachgewiesen werden. Natrium in erheblichen Mengen war nicht vorhanden. Die Verbindung war wohl  $\text{Li}_2\text{W}_5\text{O}_{15}$ .

stoffstrome reducirt und als metallisches Platin gewogen; gefunden 6.74 pCt.  $K_2O$ . Das Lithium wurde aus der Differenz berechnet = 0.77 pCt.  $Li_2O$ .

IV. 1.1305 g Bronze gaben 1.0638 g = 94.10 pCt.  $WO_3$ . Beim oxydirenden Glühen nahmen sie um 1.45 pCt. zu.

	Berechnet für $Li_2W_5O_{15} + K_2W_4O_{12}$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
$WO_3$	94.07	—	—	94.07	94.10 pCt.
$K_2O$	6.74	6.66	—	6.74	—
$Li_2O$	0.72	0.73	—	0.77	—
O	1.53	1.50	1.50	1.53	1.45

Hierdurch bestätigt sich zugleich die Annahme von v. Knorre, dass die von ihm dargestellte Lithiumbronze die Formel  $Li_2W_5O_{15}$  habe. Versuche, welche mit Silber und Thallium ausgeführt wurden, lieferten zum Theil negative Resultate, zum Theil war die Ausbeute sehr gering. Ich beabsichtige, die Untersuchung fortzusetzen und auch auf die Reductionsproducte der übrigen Parawolframate auszudehnen.

Unter den sauren Wolframatensind die Salze mit dem Verhältniss von Base zu Säure wie 3 : 7 resp. 5 : 12 schon seit längerer Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen. Laurent<sup>1)</sup> nannte sie Parawolframate und ist diese Bezeichnung auch in den späteren Arbeiten beibehalten worden. In neuerer Zeit hat besonders v. Knorre<sup>2)</sup> interessante Arbeiten über diese Verbindungen geliefert. Auch Gonzalez<sup>3)</sup> beschreibt mehrere hierher gehörige Salze. Es ist jedoch bis jetzt noch nicht gelungen, über das Verhältniss von Base zu Säure, welches sich wegen der geringen Differenz in der procentischen Zusammensetzung durch die Analyse nicht genau ermitteln liess, definitiv zu entscheiden.

Berechnet man jedoch die Zahlen auf die wasserfreien Salze, so findet man, dass die Differenzen sich vergrössern. Zum Beispiel berechnet sich für das Natriumsalz folgende Zusammensetzung:

	3 $Na_2O$ , 7 $WO_3$	5 $Na_2O$ , 12 $WO_3$
$WO_3$	10.59	10.33 pCt.
$Na_2O$	89.41	89.67
	100.00	100.00 pCt.

Es ist also im  $WO_3$ -Gehalte eine Differenz von 0.26 pCt., während dieselbe beim wasserhaltigen Salze  $3 Na_2O$ ,  $7 WO_3 + 16 H_2O$  resp.  $5 Na_2O$ ,  $12 WO_3 + 28 H_2O$  nur 0.03 pCt. beträgt. Doch auch eine

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] 21, 54.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1883, 71. — Diese Berichte XVIII, 326. — A. a. O. 2362. — Diese Berichte XIX, 819.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1887.

Differenz von  $\frac{1}{4}$  pCt. ist kaum genügend, um durch die Analyse sicher entscheiden zu können.

Anders ist dies jedoch bei den Parawolframaten der Metalle mit relativ hohem Atomgewichte, wie Thallium, Blei, Quecksilber und Uran. So berechnet sich für das wasserfreie Thalliumsalz:

	3 T <sub>2</sub> O, 7 WO <sub>3</sub>	5 T <sub>2</sub> O, 12 WO <sub>3</sub>
WO <sub>3</sub>	56.06	56.75 pCt.
T <sub>2</sub> O	43.94	43.25 »
	100.00	100.00 pCt.

also sowohl im Thalliumoxydul- wie im Wolframsäuregehalte ein Unterschied von 0.69 pCt. Ich hoffe, durch die Analyse dieser noch nicht bekannten Salze, sowie der übrigen noch nicht untersuchten Parawolframate und ihrer Doppelsalze zu einem positiven Resultate zu gelangen.

## Berichtigungen:

Jahrg. XX, No. 11, S. 1950, Z. 3 v. o. lies: »Auf Grund dieser Gleichungen müssen die Differenzen zwischen den Siedetemperaturen der gegebenen gepaarten Verbindungen und den Summen der Siedetemperaturen der diese Verbindungen hervorbringenden Alkohole den Einfluss der Ausscheidung der Wasserelemente ausdrücken« statt »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.«

Ibid. S. 1955, Z. 6 v. o. lies: »Dimethylisopropylcarbinol« statt »Dimethylpropylcarbinol.«

---

Nächste Sitzung: Montag, 23. Januar 1888, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr,  
im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.



Sitzung vom 23. Januar 1888.

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

Der Vorsitzende bedauert, der Versammlung anzeigen zu müssen, dass die Gesellschaft durch das Hinscheiden des

**HRN. ARTHUR LEHMANN,**

Hilfsarbeiters im Kaiserlichen Patentamt,

einen neuen schmerzlichen Verlust erlitten hat. Der Verstorbene hat der Gesellschaft seit längerer Zeit als Berichterstatter für Patente werthvolle Dienste geleistet.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 22. Januar 1888.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Schlieper, Adolph, Elberfeld;  
Waldheim, Dr. Max von, Wien;  
Carrara, Dr. Giacomo, Bergamo;  
Zanetti, Dr. Carlo Umberto, } Padova;  
Pisanello, Dr. Giuseppe, }  
Lauer, William E., }  
Marckwald, Leo, } Berlin;  
Hafner, Albert, }  
Clay, Lanney, Whitehall, Kentucky, U. S. A.;  
Mellinghoff, W., Berlin;  
Luigi, Dr. Garzino, Turin;  
Robinson, W. S., }  
Juthill, J. B. J. } Cambridge, Mass., U. S. A.;  
Gibson, Howard B., }  
Pulsford, Henry A., }  
Bancroft, Wilder D., Boston, U. S. A.;

Curran, Richard L.,  
 Jennings, Walter Louis, } Cambridge, Mass., U. S. A.;  
 Nelson, William,  
 Böniger, M.,  
 Jeanrenaud, E. A., } Zürich;  
 Zücher, H.,  
 Eichelbaum, Georg, Berlin;  
 Burchard, Oscar, Tübingen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Richter, F., Director der K. K. Staatsgewerbeschule Reichenberg (durch J. V. Janovsky und R. Meyer);  
 Schlein, Leo, Chemiker bei J. R. Geigy, Basel (durch J. Mähly und A. Klays);  
 Siepmann, Paul, }  
 Assistent, } chem. Univers.- } (durch Alex. Naumann und F. Tiemann);  
 Lang, Wilhelm, } Labor., Giessen }  
 stud. chem., }  
 Brouvier, Alphonse L., chef de trav. pratiques à l'école de Pharmacie, Bucarest (durch F. Tiemann und J. Biedermann);  
 Hönig, Dr. Moritz, Alterla bei Wien (durch R. Siegmund und R. Hoch);  
 Cronheim, Walter, Promenadenstrasse 8, Leipzig (durch R. Behrend und Ed. Hasselbach);  
 Semmler, Dr. F. W., Breslau }  
 Petersen, Dr. Andreas, Kopenhagen, } (durch Th. Poleck und V. v. Richter);  
 Gammeltoros Apotheke }  
 Mourgues, Louis, préparateur de Chimie à la Faculté de Médecine, Paris (durch A. Delisle und M. Wassermann);  
 Wells, Horace L., } Sheffield Scientific } (durch W. J. Comstock und W. Königs);  
 Pirsson, Louis V., } School, New Haven, }  
 Conn., U. S. A. }  
 Johnson, Prof. Victor, }  
 Vanghan, Prof. Victor C., } University } (durch T. J. Wrampelmeier  
 Whyte, Geo W., Assistent, } of Michigan, }  
 Eberbach, Ottmar, Pharmacist, } Ann Arbor, } (und F. Tiemann);  
 Michigan }  
 Hesselbarth, Dr. Paul, Friedrichsfeld [Baden] (durch M. Salzmann und S. Gabriel);  
 Aldringen, Friedrich, Markthallenstrasse D, III, Berlin (durch J. Roos und J. Biedermann);

Eschbaum, Fr., Apotheker, Luisenstr. 60, III, Berlin (durch  
A. Pinner und Th. Bissinger);

Richardz, Dr. F., Markthallen-  
strasse 2, III, } Berlin (durch C. Fried-  
heim und C. Baerwald);

Schröder, H., Elsassstr. 12,

Behrend, Max, Schlachtgasse 1,

Ephraim, Julius, Tempelhofer Ufer 1 B,

Herrmann, Paul, Kochstr. 53,

Heubach, Hans, Tieckstr. 35,

Hirsch, Emil, Brückenstr. 6 B,

Kalt, Heinrich von der, Schlachtgasse 1,

Lachmann, Siegbert, Thiergartenstr. 3,

Heine, Carl, Dorotheenstr. 37, III,

Raps, Georg, Marienstr. 9,

Lemme, Georg, Colonienstr. 107/108,

Rothenbach, Fritz, Belle-Alliance-Platz 12,

Szamatólski, Martin, Schellingstr. 14,

Siméon, Victor, Schlachtgasse 1,

Wache, Robert, Schlegelstr. 27,

Zander, August, Jerusalemstr. 27, IV,

Berlin (durch  
C. Fried-  
heim und  
A. Russ-  
mann).

Der Vorsitzende:

H. Landolt.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

### Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 22. Januar 1888.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, M. Dennstedt,  
C. Engler, S. Gabriel, E. Jacobsen, G. Krämer, C. Lieber-  
mann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, E. Sell,  
F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will und O. N. Witt.

1. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HHrn.  
H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und  
H. Wichelhaus wiedergewählt.

2. Zum Redacteur wird Hr. F. Tiemann wiedergewählt.

3. Zum stellvertretenden Redacteur wird Hr. Dr. Fr. von Dechend unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Januar 1886 angeführten Bedingungen wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2250 *M* pro 1888 bewilligt.

4. Zum Ordner der Referate wird Hr. Dr. W. Will wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2000 *M* pro 1888 bewilligt.

5. Pro 1888 werden für den Gehülfen der Redaction 1200 *M*, für den Gehülfen des Schatzmeisters 1000 *M* und für den Gehülfen des Secretariates 800 *M* bewilligt.

Es wird dem Schatzmeister anheimgegeben, an seinen Gehülfen für besondere Dienstleistungen eine Extraremuneration bis zur Höhe von 200 *M* zu zahlen.

Die Remunerationen sind vierteljährlich pränumerando zu zahlen.

6. Der Vorstand beauftragt die Redaction, streng darauf zu achten, dass in den »Berichten« unter den Originalmittheilungen Aufsätze, welche im gleichen Wortlaut bereits in anderen Zeitschriften veröffentlicht worden sind, nicht zum Abdruck gelangen.

7. Ein mehrfach von dem Vorstande berathener Antrag auf »Beschneiden der einzelnen Hefte der Berichte«, welchen Herr L. Jawein von Neuem eingebracht hat, wird aus Gründen der Raumersparnis wiederum abgelehnt.

8. Ein von dem Herrn V. Meyer eingebrachter Antrag, welcher sich auf die am Schluss des Inhaltsverzeichnisses der einzelnen Hefte abgedruckte alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen bezieht, wird der Redaction zur Prüfung überwiesen.

9. Hr. Wichelhaus berichtet Namens der Publications-Commission über die im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 12. Juni 1887 sub 3. erwähnten, auf den »Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie« bezüglichen, von der Commission geprüften Anträge des Hrn. Fittica in Marburg.

»Hr. Fittica hat in einem eingehenden Schreiben an den Vorstand die ungünstige Lage, in welcher sich der Verlag des Jahresberichtes befindet, auseinandergesetzt.«

»Indem Hr. Fittica einerseits auf die Bedeutung des Jahresberichtes hinweist und andererseits die Referate, welche den »Berichten« beigegeben werden, als das Concurrent-Unternehmen bezeichnet, welches den Absatz des Jahresberichtes erschwert, stellt er den Antrag, die »Referate« wieder aufzugeben und zu den vor dem Jahre 1880 üblichen »Correspondenzen« zurückzukehren.«

»Auch bezeichnet es Hr. Fittica als wünschenswerth, dass die chemische Gesellschaft den Verlag bezw. die Heraus-

gabe des Jahresberichtes übernehme, indem er sich zugleich bereit erklärt, auch dann in seiner Stellung als verantwortlicher und unabhängiger Redacteur zu verbleiben.«

Nach Durchberathung des erstatteten Berichtes beschliesst der Vorstand, die Anträge des Hrn. Fittica abzulehnen, gleichzeitig aber zu erklären, dass ihm der von Liebig und Kopp vor länger als 40 Jahren begründete Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften als ein durch seine Entstehung und Vergangenheit hochbedeutsames Werk gilt, welches auf die Entfaltung der chemischen Wissenschaft zu ihrer heutigen Blüthe einen mächtigen Einfluss geübt hat, und dessen Erhaltung und ungeschmälerte Fortführung ihm für die Weiterentwicklung der Wissenschaft als ein dringendes Bedürfniss erscheint.

Jahresberichte, die im Geiste der Begründer des genannten Werkes erstattet werden, können nicht durch die kurzen, den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft eingefügten Referate über die in anderen Zeitschriften veröffentlichten Arbeiten ersetzt werden, insofern es sich bei letzteren um die sofortige Wiedergabe einer jeden mitgetheilten, noch so vereinzelt Thatsache handelt, während der Jahresbericht Alles, was im Laufe von zwölf Monaten über einen Gegenstand erschienen ist, dem Leser als ein bereits geordnetes und verarbeitetes Ganze darbietet.

Wer sich durch eigene Forschung an dem Ausbau der Wissenschaft betheiligt, empfindet naturgemäss das lebhafteste Bedürfniss, auf seinem Arbeitsfelde schnell und fortlaufend orientirt zu werden. Diesem Bedürfnisse entsprechen die von der Gesellschaft angeführten Referate, wie dies ein periodisch erscheinender Jahresbericht in annähernd ähnlicher Weise niemals vermöchte. Andererseits können die kurzgefassten und vielfach zerstreuten Angaben, wie sie in unseren Referaten vorliegen, dem auf grossen Gebieten der Wissenschaft Umschau Haltenden, zumal dem literarisch Arbeitenden unmöglich die in bestimmten Zeitintervallen veröffentlichten Zusammenstellungen aller in dem gedachten Zeitabschnitt erworbenen Erkenntniss ersetzen, welche ihnen aus den verschiedensten Quellen gesammelt und bereits unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte geordnet, die Jahresberichte bieten. Unsere Referate können daher nicht wohl als mit den Jahresberichten concurrirend bezeichnet werden. Wenn sich, wie aus dem Schreiben des Hrn. Fittica hervorgeht, die Theilnahme für den Jahresbericht merklich vermindert hat, so glaubt der Vorstand diese Verminderung viel weniger dem Einflusse der Referate als vielmehr dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass der Jahresbericht in letzter Zeit nicht mehr mit derselben Regelmässigkeit erschienen ist, wie dies früher der Fall war. Statt wie in den ersten Jahrzehenden seines Bestehens

schon sehr bald nach Ablauf des Zeitabschnittes, über welchen berichtet wurde, veröffentlicht zu werden, sind in dem letzten Decennium des Oefteren zwei und mehr Jahre verflossen, ehe das viel ersehnte Werk in die Hände der Abnehmer gelangte.

Nach den Erfahrungen nun, welche bei der Entwicklung der den einzelnen Heften der »Berichte« beigegebenen Referate gesammelt wurden, hält es der Vorstand wohl für erreichbar, dass auch die Jahresberichte sich in kürzerer Frist an die zu bearbeitenden Zeitschriften anlehnen, als dies zur Zeit der Fall ist. Er erblickt in solcher Beschleunigung die wirksamste Neubelebung des Jahresberichtes und ist bereit, dazu mitzuwirken.

Diese Mitwirkung kann zunächst in einer Berathung über die geeigneten Wege bestehen, welche zu der bezeichneten Neubelebung des Jahresberichtes führen. Ausserdem aber würde es der Vorstand auch für geboten halten, die Mittel der Gesellschaft, soweit es thunlich ist, in Anspruch zu nehmen, wenn das Fortbestehen des Jahresberichtes davon abhängen sollte.

10. Der Vorsitzende theilt mit, dass eine Gesamtausgabe der von ihm in den »Berichten« veröffentlichten Denkreten auf buchhändlerischem Wege beabsichtigt werde. Der Vorstand ertheilt seine Zustimmung zum Abdruck dieser Denkreten aus den »Berichten«.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:  
Ferd. Tiemann.

## Mittheilungen.

### 27. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[I. Mittheilung.]

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

So zahlreich jetzt schon die Arbeiten über Terpene und verwandte Körper sind, weiss man doch über die innere Beschaffenheit dieser merkwürdigen Verbindungen, ihre Molekularstructur, noch immer recht wenig. Zwar sind die Facta in den letzten Jahren nicht unbedeutend vermehrt worden, namentlich hat die Kenntniss des chemischen Verhaltens zugenommen. Aber auch in physikalischer Beziehung ist das vorliegende thatsächliche Material ein recht umfangreiches. Man kennt für eine grosse Menge von Terpenen und deren Derivaten den Siedepunkt, das Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl, die Dichte, die Brechungsindices und kann daher aus diesen Daten auch das specifische bezw. molekulare Refractionsvermögen ableiten. Bis in die jüngste Zeit sind noch derartige Constanten bestimmt worden. Wenn ungeachtet der fortgesetzten Anhäufung des Thatsächlichen die Aufklärung betreffs der chemischen Natur der Terpene und ihrer Abkömmlinge, ihrer gegenseitigen Beziehungen, ihres atomistischen Baues, verhältnissmässig geringere Fortschritte gemacht hat, so glaube ich, dass die Ursache in der Art der Behandlung dieser Aufgabe zu finden sein dürfte. Denn die Forscher, welche sich bisher mit diesem Gegenstande beschäftigten, haben, mit ganz vereinzelt Ausnahmen, entweder nur die chemischen oder nur die physikalischen Eigenschaften in Betracht gezogen. Nun scheint es mir aber zweifellos, dass in der Reihe der Terpene mehr als in irgend einer anderen Klasse organischer Körper die Verbindung der chemischen und der physikalischen Untersuchungsmethoden zweckmässig, ja geradezu nothwendig ist. Bei Gelegenheit einer vor Kurzem veröffentlichten Arbeit »Ueber den Einfluss der einfachen und der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome auf das Lichtbrechungsvermögen der Körper«<sup>1)</sup> hatte ich in dieser Weise unter anderen Substanzen auch einige Repräsentanten der Terpenreihe in Betracht genommen und den Nutzen einer solchen Untersuchungsmethode bewährt gefunden. Dies gab mir Veranlassung zur näheren Beschäftigung mit dieser interessanten Klasse von Körpern, und im Folgenden erlaube ich mir zunächst die Resultate, welche das vergleichende Studium der che-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 307 (1887); Diese Berichte XX, 2288.

mischen und physikalischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe der Terpengruppe ergab, vorzutragen.

Von den physikalischen Constanten, welche für eine grössere Reihe, sei es in den ätherischen Oelen fertig gebildet vorkommender, sei es künstlich dargestellter Kohlenwasserstoffe der Terpengruppe bestimmt worden sind, sollen hier erstens in Betracht gezogen werden: der Siedepunkt, die Dichte und der Brechungsindex. Diese Daten sind nicht allein zur Identificirung, Vergleichung und Classification der Substanzen von grossem Werthe, sie können sogar in manchen Fällen unmittelbar zur Aufklärung der Constitution beitragen.

Eine sehr allgemeine Eigenschaft der Verbindungen der Terpenreihe ist ihr Vermögen den polarisirten Lichtstrahl zu drehen. Ebenso bekannt ist aber, dass der zahlenmässige Betrag des Rotationsvermögens dieser Körper je nach der Art der Darstellung und Reinigung des betreffenden Präparates verschieden ausfällt und zwar ganz ausserordentlich wechselt. Als quantitatives Untersuchungsmittel kann daher das Drehungsvermögen hier nicht angewandt werden, wohl aber, und zwar sehr allgemein, als qualitatives. Denn gewisse hierher gehörige Verbindungen sind rechts-, andere linksdrehend und einige sind inactiv. Da nun das Drehungsvermögen eines bestimmten Individuums durch verschiedene Einwirkungen wohl vermindert, aber nur unter besonderen und bekannten Umständen ganz aufgehoben, nach den bisherigen Erfahrungen aber in keinem Falle bezüglich der Rotationsrichtung umgekehrt werden kann, so ist das Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl, ähnlich wie Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices, nicht nur zur Feststellung der Identität und Herkunft der Körper benutzbar, sondern es vermag auch, wie wir sehen werden, betreffs der Structur derselben wichtige Aufschlüsse zu liefern. Als derartig qualitatives Hilfsmittel soll denn auch das Drehungsvermögen hier angewandt werden und es ist daher in der Folge nur angegeben, ob eine bestimmte Verbindung rechts (+) oder links (—) dreht oder inactiv (0) ist.

Von allen physikalischen Constanten ist aber für chemische Zwecke die aus Molekulargewicht ( $P$ ), Brechungsindex ( $n$ ) und Dichte ( $d$ ) abzuleitende Molekularrefraction entschieden die werthvollste. Nachdem ich in einer, im Jahre 1879 eröffneten Reihe von Arbeiten gezeigt hatte, in welcher Weise der damals als Maass der molekularen Brechung benutzte Ausdruck  $(n - 1) \frac{P}{d}$  zu Forschungen bezüglich der chemischen Constitution dienen könne, hat man seither dieses Untersuchungsmittel bereits vielfach und mit Erfolg angewandt. Gladstone, Kanonnikoff, Flawitzky und Andere haben dann in den weiter unten citirten Abhandlungen die von mir empfohlene Methode auch bei Untersuchungen in der Terpengruppe erprobt, ohne indessen die



Verbindungen dieser Reihe zum Gegenstand eines umfassenderen vergleichenden Studiums physikalischer und chemischer Beziehungen zu machen.

Nachdem ich nun in neuerer Zeit nachgewiesen habe, dass der theoretisch begründeten Refraktionsconstante  $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$  wie in physikalischer so auch in chemischer Hinsicht grosse Vorzüge vor dem früher gebräuchlichen empirischen Ausdrucke  $(n - 1) \frac{P}{d}$  zukommen, bediene ich mich als Maass der Molekularbrechung nur noch, und so auch im Folgenden, jener Constante. Nach meinen Erfahrungen treten bei Anwendung derselben auch in der Terpenreihe alle Beziehungen zwischen dem Brechungsvermögen und der chemischen Natur der Körper genauer und bestimmter hervor.

In den Ausdruck  $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$  ist hier stets für  $n$  der Brechungsindex für die Fraunhofer'sche Linie C, zusammenfallend mit dem Strahl  $\alpha$  des Wasserstofflichtes, eingeführt worden. Bei den von Gladstone untersuchten Substanzen konnte dieser nicht gemessene Index häufig aus den Beobachtungen für die Linien A und D mit einer, wie kürzlich nachgewiesen wurde<sup>1)</sup>, fast absoluten Genauigkeit ermittelt werden. Wo Messungen für die D-Linie fehlen, wurde statt dieser der in Bezug auf H bestimmte Index genommen und auch in diesem Falle  $n_C$  mit der empirischen Interpolationsformel Cauchy's abgeleitet. Da die Verbindungen der Terpengruppe ein verhältnissmässig geringes, hinter der Dispersion des Benzols erheblich zurückbleibendes, Zerstreuungsvermögen besitzen, so kann auch noch aus dem Spectralintervall A bis H der Brechungsindex für C, wie das folgende Beispiel zeigt, bis auf wenige Einheiten der vierten Decimale genau — also mit völlig genügender Annäherung interpolirt werden.

#### Terpentinöl

nach van der Willigen, Temperatur 18.12° (Landolt-Börnstein-Tabellen, S. 206).

	Spectral-Linien			Cauchy's Constanten, aus $n_A$ und $n_H$ berechnet:
	A	C	H	
n beobachtet	1.46627	1.46925	1.49131	A = 1.4570
n berechnet		1.4694		log B = -1.72946
Differenz		0.00015		

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Zeitschr. f. physikal. Chemie 1, 308 (1887).

## I. Abschnitt.

Vergleichung der chemischen und physikalischen  
Eigenschaften der Terpene.

In der hier angefügten grossen Tafel sind die vorerwähnten Constanten aller in physikalischer Beziehung untersuchten und als genügend rein anerkannten Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe zusammengestellt. Die Ueberschriften im Kopfe der Columnen enthalten die erforderlichen Erklärungen.

Eine genaue Vergleichung dieser physikalischen Constanten der Terpene bestätigt die neuerdings wieder von Wallach auf Grund des chemischen Verhaltens betonte Thatsache, dass die Anzahl der in dieser Gruppe vorkommenden Isomeriefälle keine so grosse ist als man früher anzunehmen geneigt war. Gladstone hat übrigens schon 1864 diesen Schluss aus seinen physikalischen Beobachtungen<sup>1)</sup> gezogen und gezeigt, dass aus verschiedenen Pflanzen gewonnene ätherische Oele häufig einen identischen Kohlenwasserstoff enthalten. Obwohl nun die Isomeren nicht so zahlreich sind als man ehemals vermuthete, so steht es doch fest, dass mindestens neun oder zehn verschiedene Verbindungen der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  existiren und es ist leicht möglich, dass bei genauerem Studium diese Ziffer sich als noch nicht ausreichend herausstellen wird. Auch in der Reihe der Sesquiterpene,  $C_{15}H_{24}$ , kommen wie es scheint Isomeriefälle vor; betreffs der Polyterpene,  $C_{20}H_{32}$ , und von höherem Molekulargewicht ist noch nicht näheres bekannt.

Das physikalische Verhalten der vielen, grösstentheils in den ätherischen Oelen vorkommenden, zum Theil aber auch künstlich erhaltenen Kohlenwasserstoffe, gestattet es schon dieselben in eine gewisse Anzahl von Klassen einzuordnen, und mit Zuhülfenahme der chemischen Erfahrungen wird noch eine weitere Unterscheidung und Gliederung ermöglicht. Auf diese Weise haben sich die Terpene in die unsere Tabelle ausfüllenden Gruppen eintheilen lassen, welche nun den Gegenstand näherer Betrachtung bilden sollen.

## § 1.

## Citren.

Dieses, neuerdings auch Limonen genannte Terpen wurde zuerst in dem aus den Fruchtschalen der Citronen (*Citrus Limonum*) gewonnenen Oele aufgefunden. Schon allein die aufmerksame Verglei-

<sup>1)</sup> J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 17, 1.

chung der physikalischen Constanten lehrt, dass damit identisch sind die Kohlenwasserstoffe, welche erhalten werden: aus den Fruchtschalen der Orangen (*Citrus Aurantium*), aus den Orangenblüthen oder dem sogenannten Neroliöl, aus der durch Destillation der Blätter und unreifen Früchte derselben Pflanze dargestellten »Essence de petit grain«, ferner aus den Fruchtschalen von *Citrus Medica* (Cedratöl) und *Citrus Bergamia* (Bergamottöl). Ebenso wie in den verschiedenen Theilen der Pflanzen aller bisher daraufhin untersuchten Citrusarten findet man denselben Kohlenwasserstoff auch in den um 175° siedenden Fractionen der ätherischen Oele aus Kümmel- und Dillsamen (*Carum Carvi* und *Anethum graveolens*), aus Hollunderblüthen (*Sambucus nigra*) und aus Muscatnuss (*Myristica aromatica*).

Der Siedepunkt des aus den verschiedenen Oelen dargestellten Citrens ist nicht ganz constant, er liegt, wie aus der Tabelle ersichtlich, zwischen 172—179, im Mittel gegen 175°. Die Ursache dieser Schwankungen wird vermuthlich in einem verschiedenen Grade der Reinheit zu suchen sein. Da alle ätherischen Oele Gemenge von Kohlenwasserstoffen und meist auch Oxydationsproducten derselben sind, so ist es nicht leicht, irgend einen der Componenten durch fractionirte Destillation im Zustande vollendeter Reinheit zu gewinnen, um so mehr, da die Siedepunkte einiger dieser Kohlenwasserstoffe nicht sehr weit, gegen 20°, auseinander liegen. Die hieraus hervorgehenden Verschiedenheiten im Grade der Reinheit machen sich auch in Bezug auf die übrigen physikalischen Eigenschaften mehr oder weniger bemerkbar.

Alle diese Kohlenwasserstoffe sind optisch activ und obwohl die Intensität des Rotationsvermögens sehr verschieden ist, so ist doch die Richtung in allen Fällen dieselbe: das Citren ist stets rechtsdrehend.

Eine bemerkenswerthe Gleichförmigkeit ergibt sich betreffs der Dichte. Mit Ausnahme des Muscatterpens, welches eine etwas grössere Abweichung zeigt, schwankt das specifische Gewicht bei 20° nur zwischen 0.844—0.847, beträgt also im Mittel etwa 0.846. Das Muscatterpen ist leider nicht bei derselben Temperatur, sondern bei 27° untersucht worden. Nimmt man an, dass die Volumausdehnung dieses Terpens ungefähr dieselbe ist, wie die von Riban<sup>1)</sup> für andere Terpene gefundene, also circa 0.001 für je einen Grad Celsius, was der Wahrheit jedenfalls nahe kommt, so würde die Dichte des Muscatterpens bei 20° sein:  $0.848 + 0.007 = 0.855$ . Die Abweichung von dem vorher für das Citren angegebenen Mittelwerthe 0.846 ist also eine recht merkliche.

Ganz ähnliche Verhältnisse ergeben sich bezüglich des Brechungsindex  $n_D$ . Dieser Werth differirt bei den einzelnen Gliedern der

<sup>1)</sup> J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 477 (1875).

Citrengruppe nur zwischen 1.465 und 1.47, gemessen bei 20°. Der aus dem Muscatöl gewonnene Kohlenwasserstoff besitzt dagegen wie eine grössere Dichte, so auch einen grösseren Brechungsindex, indem die Beobachtung schon bei 27° den Werth 1.47 lieferte. Diese Abweichungen sind dadurch zu erklären, dass im Muscatöl ein aus annähernd gleichen Theilen bestehendes Gemenge von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen und einem sauerstoffhaltigen Product vorliegt, wovon letzteres eine beträchtlich grössere Dichte und grösseren Brechungsindex besitzt. Die vollkommene Trennung dieser drei Substanzen ist schwierig und die untersuchte Fraction enthielt, wie schon der erhöhte Siedepunkt 177 — 179°, andeutet, wahrscheinlich etwas von der Sauerstoffverbindung.

Auch bezüglich des specifischen Brechungsvermögens  $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$  zeigt sich bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen der Gruppe befriedigende Uebereinstimmung. Die Werthe schwanken nur zwischen 0.326 bis 0.331 und in dieser Hinsicht schliesst sich auch das Muscatterpen den übrigen an.

Die vorstehende Vergleichung der physikalischen Eigenschaften ergibt also die Identität der in den genannten ätherischen Oelen enthaltenen, um 175° siedenden Terpene. Das chemische Verhalten bestätigt diesen Schluss. Die Kohlenwasserstoffe liefern, so weit sie daraufhin bisher untersucht worden sind, die gleichen Verbindungen mit Halogenwasserstoff und mit Brom. Freilich sind diese chemischen Kriterien weniger zuverlässig als die physikalischen, insofern manche nachweislich isomere Terpene identische Additionsproducte geben.

Es ist bekannt, dass die Verbindungen des Citrens mit Halogenwasserstoff zwei Molekel des letzteren enthalten, im Gegensatz zu anderen Terpenen, die nur eine Molekel aufnehmen. Man darf aber auf Grund dieser Thatsache noch nicht mit Bestimmtheit schliessen, dass im Citren zwei Aethylengruppen vorhanden seien, da wie gesagt aus isomeren Kohlenwasserstoffen das gleiche Additionsproduct erhalten werden kann, und zwar das nach der Formel  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  zusammengesetzte auch aus solchen Terpenen, in denen sicher ursprünglich nur eine, nicht zwei Aethylengruppen vorkommen. Es findet dann in solchen Fällen Isomerisation statt, und dass auch das Citren bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff eine Umlagerung erfährt, ist in der That nachgewiesen. Die Additionsproducte des Citrens mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff sind identisch mit den Dipentenverbindungen und durch Abspaltung des Halogenwasserstoffs nach der Methode von Oppenheim, mit Anilin, wird thatsächlich kein Citren regenerirt, sondern man erhält das isomere Dipenten.

Characteristisch für das Citren ist dagegen das von Wallach entdeckte, bei  $-104^{\circ}$  schmelzende, in Lösungen rechtsdrehende Bromid  $C_{10}H_{16}Br_4$ . Das analoge Dipententetrabromid schmilzt dagegen bei  $124^{\circ}$  und ist inactiv. Die Existenz der genannten Bromverbindung des Citrens spricht also überzeugender für die Anwesenheit zweier Aethylengruppen in dem Kohlenwasserstoffe, als ein vollgiltiger Beweis kann sie indessen auch nicht anerkannt werden. Es ist bisher aus dem Tetrabromid das Citren selbst noch nicht regenerirt worden. Das wäre ein wichtiges Argument. Bei der labilen Natur der Terpene wäre es aber von vornherein nicht ausgeschlossen, dass auch durch Einwirkung von Brom in der Weise eine Isomerisation stattfände, dass ein sowohl von Citren als auch von Dipenten verschiedener, zwei Aethylenbindungen enthaltender Kohlenwasserstoff gebildet würde. Das Citren selbst könnte dann vielleicht doch nur *eine* Aethylenbindung besitzen. Diesem Zweifel macht die Bestimmung der Molekularrefraction ein Ende.

Für einen Kohlenwasserstoff der Surationsformel  $C_{10}H_{16} = 2$ , der also zwei Aethylenbindungen enthält, ergibt sich, wie in Columne X der Tabelle angeführt ist, die theoretische Molekularrefraction 45.00. Ein Blick auf die Spalte IX, welche die aus den Beobachtungen abgeleitete Molekularrefraction enthält, zeigt nun, dass dieser Werth bei sämtlichen Kohlenwasserstoffen der Citrengruppe dem von der Theorie verlangten nahe, in den meisten Fällen sehr nahe kommt. Das Orangenschalen- und das Citronenöl bestehen zum grössten Theil aus Citren und dieses Terpen kann daher am leichtesten aus den genannten Oelen rein erhalten werden. In der That stimmt denn auch die beobachtete Molekularrefraction bei diesen Kohlenwasserstoffen mit der theoretischen Ziffer 45.00 fast vollständig überein. Etwas geringere Werthe geben manche aus den übrigen Oelen gewonnenen Terpene, was jedenfalls in der unvollkommenen Abscheidung der flüchtigeren Kohlenwasserstoffe und der Oxydationsproducte, die beide ein geringeres Brechungsvermögen besitzen, begründet ist. Die Abweichungen überschreiten übrigens in keinem Falle die durch Versuchsfehler, und zwar hauptsächlich durch nicht vollkommene Reinheit der Substanzen erklärbaren Ungenauigkeiten. Man darf daher die Molekularrefraction sämtlicher in der Gruppe angeführter Kohlenwasserstoffe als im wesentlichen identisch betrachten und als einen vollwichtigen Beweis dafür, dass das Citren zwei Aethylenbindungen in der Molekel enthält.

## § 2.

### Dipenten.

Die zweite Gruppe der Tabelle umfasst unter der Ueberschrift »Dipenten« die Beobachtungen an drei Substanzen von der gleichen Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$ : dem Kautschin syn. Diisopren oder Di-

penten, welches den um  $175^{\circ}$  siedenden Antheil der Destillationsproducte des Kautschuks bildet und ebenso aus dem Isopren oder Penten  $C_5H_8$  durch Polymerisation dargestellt werden kann; ferner dem Isoterebenten von Riban, durch Ueberhitzen von rectificirtem, bei  $156^{\circ}$  siedenden französischen Terpentinöl, und endlich dem durch Destillation der Rinde von Croton Elateria gewonnenen sogenannten Cascarillaöl. Sämmtliche physikalischen Eigenschaften dieser drei Kohlenwasserstoffe stimmen sehr nahe unter einander überein und mit Ausnahme des optischen Drehungsvermögens, welches hier fehlt<sup>1)</sup>, auch mit denen des Citrens. Es ist daher kein Zweifel, dass diesen drei Kohlenwasserstoffen ebenfalls die Surationsformel  $C_{10}H_{16} = 2$  zukommt. Bezüglich des Kautschins und des Isoterebentens wird dies auch durch das identische chemische Verhalten bestätigt. Beide geben mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff oder mit zwei Molekeln Brom Additionsproducte, die vollkommen gleich sind. Die Verbindungen mit Halogenwasserstoff sind ferner auch identisch mit denjenigen des Citrens, dagegen ist das Tetrabromid des Kautschins resp. Isoterebentens wie schon oben erwähnt wurde ein anderes, es schmilzt um  $20^{\circ}$  höher als dasjenige des Citrens, nämlich bei  $124^{\circ}$ . Diese beiden Kohlenwasserstoffe, Kautschin und Isoterebenten haben sich als identisch erwiesen mit demjenigen Terpen, welches durch Inversion des Terpentinöls mit feuchter Salzsäure entsteht.

Der bei  $172^{\circ}$  siedende Antheil des Cascarillaöles, welcher in chemischer Beziehung bisher nicht untersucht worden ist, enthält, wie die physikalischen Eigenschaften ergeben, sehr wahrscheinlich denselben Kohlenwasserstoff, das Dipenten. Neben einigen Terpentinölsorten und, nach Wallach, dem Campheröl bildet das Cascarillaöl eines der wenigen ätherischen Oele, welche ein optisch inactives Terpen, das Dipenten, enthalten.

Das Dipenten unterscheidet sich, wie aus vorstehendem ersichtlich, in physikalischer Beziehung vom Citren nur durch das Fehlen der optischen Activität, in chemischer durch das anders krystallisirende Tetrabromid, welches wie Dipenten selbst inactiv ist und wie gesagt um  $20^{\circ}$  höher schmilzt, als das rechtsdrehende Citrentetrabromid.

### § 3.

#### Isoterpene.

Flawitzky hat vor Kurzem aus rechtsdrehendem russischen Terpentinöl durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure ein Terpenhydrat  $C_{10}H_{16}O$  (Terpineol) dargestellt und daraus durch Wasser-

<sup>1)</sup> Das von Riban aus linksdrehendem französischen Terpentinöl durch Erhitzen erhaltene Isoterebenten zeigte noch eine schwache Linksdrehung, welche vermuthlich von kleinen Mengen noch nicht invertirten Terpentinöls herrührte.

entziehung (Erhitzen mit Essigsäureanhydrid) einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  regenerirt, welcher mit dem Ausgangsproducte isomer ist und von Flawitzky Isoterpen genannt wird. Die physikalischen Constanten dieses Körpers sind in unserer Tabelle in einer besonderen Gruppe zusammengestellt, obwohl dieselben an sich nicht genügen, um eine Unterscheidung von den vorhergehenden Verbindungen, namentlich vom Citren zu begründen. Im Gegentheil ähnelt das Isoterpen in seinem physikalischen Verhalten vollkommen dem Citren. Es ist wie dieses rechtsdrehend, Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex und spezifisches bezw. molekulares Brechungsvermögen zeigen ebenfalls die grösste Uebereinstimmung. Dem Isoterpen kommt daher mit Sicherheit die Surationsformel  $C_{10}H_{16} =_2$  zu und es ist ein dem Citren, wenn nicht identisches, so doch jedenfalls sehr nahe stehendes Terpen. Wie dieses bildet es auch das mit dem Dipentenbichlorhydrid identische, bei  $50^{\circ}$  schmelzende Additionsproduct  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ .

Da indessen nach Wallach's <sup>1)</sup> Beobachtungen durch Einwirkung von Säuren und anderen Wasser entziehenden Mitteln aus Terpeneol,  $C_{10}H_{18}O$ , je nach dem Reagens und den Versuchsbedingungen verschiedene Terpene entstehen, unter welchen dasogen. Terpinolen gewisse Ähnlichkeit mit dem Citren aufweist, ohne aber damit identisch zu sein, so halte ich es für wahrscheinlicher, dass auch das Isoterpen ein besonderes, dem Citren wie dem Terpinolen zwar sehr ähnelndes Stellungsisomeres ist.

Bezüglich des Terpinolens ist bisher nur bekannt, dass es zwischen  $185$  und  $190^{\circ}$  siedet, das bei  $50^{\circ}$  schmelzende Bichlorhydrid  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$  und ein charakteristisches, bei  $116^{\circ}$  schmelzendes, in Lösungen inactives Tetrabromid liefert. Das Terpinolen besitzt danach vermuthlich die Surationsformel  $C_{10}H_{16} =_2$ . Es ist ein leicht veränderliches, isomerisirtbares Terpen.

#### § 4.

#### Sylvestren.

Im schwedischen, aus *Pinus Sylvestris* gewonnenen Terpentinöl wurde von Atterberg <sup>2)</sup> neben dem rechtsdrehenden, bei circa  $160^{\circ}$  siedenden Australen ein bei  $174^{\circ}$  destillirendes, ebenfalls rechtsdrehendes, mit den bisher bekannten isomeres Terpen entdeckt und Sylvestren genannt. Dasselbe liefert ein charakteristisches, bei  $72^{\circ}$  schmelzendes Additionsproduct mit zwei Molekeln Salzsäure, dessen ätherische Lösungen rechts drehen, während das zweite bekannte Ter-

<sup>1)</sup> O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 253 ff. (1885); 239, 17 ff. (1887).

<sup>2)</sup> A. Atterberg, diese Berichte X, 1202 (1887).



penbichlorhydrid, nämlich dasjenige des Dipentens, inactiv ist. Nach Wallach <sup>1)</sup> giebt das Sylvestren auch charakteristische, in Lösungen ebenfalls rechtsdrehende Verbindungen mit 2HBr, 2HJ und 2Br<sub>2</sub>.

Bezeichnend ist auch das specifische Gewicht des Sylvestrens. Während alle anderen bei circa 175° siedenden und Bichlorhydrate bildenden Terpene eine Dichte von annähernd 0.846 bei 20° zeigen, besitzt das Sylvestren nach Atterberg bei derselben Temperatur die Dichte 0.865 (0.861 bei 16°).

Das in unserer Tabelle angeführte, von Gladstone untersuchte Präparat, dessen Siedepunkt nicht mitgetheilt ist, besass eine etwas grössere Dichte als von Atterberg gefunden wurde. Es fehlt jede weitere Angabe, aus welcher auf die Reinheit des Präparates geschlossen werden könnte. In der That enthielt dasselbe höchst wahrscheinlich noch beträchtliche Mengen des niedriger siedenden Australens <sup>2)</sup>.

Berechnet man nämlich aus dem beobachteten Brechungsindex und specifischen Gewicht die Molekularrefraction, so ergibt sich, wie aus Spalte IX ersichtlich, die Ziffer 44.19, während ein Terpen von der Saturationsformel  $C_{10}H_{16} \bar{F}_2$  den Werth 45.00 ergeben sollte. Da nun das Sylvestren seiner Additionsfähigkeit nach wahrscheinlich zwei Aethylengruppen enthält, das gefundene molekulare Brechungsvermögen aber den der Saturationsformel  $C_{10}H_{16} \bar{F}_2$  entsprechenden Betrag nicht vollkommen erreicht, so darf man annehmen, dass das Präparat nicht frei war von einer mit geringerem Refractionsvermögen begabten Substanz, nämlich dem isomeren, um circa 15—20° niedriger siedenden Australen oder Rechtspinen, dessen Molekularrefraction, wie weiter unten nachgewiesen wird, in der That eine geringere ist.

#### § 5.

##### Pinene: Australen und Terebenthen.

In einer beträchtlichen Anzahl ätherischer Oele kommen bekanntlich zwischen 155—160° siedende Terpene vor. Das französische, aus *Pinus maritima* gewonnene Terpentingöl enthält grösstentheils einen solchen Kohlenwasserstoff, im englischen, amerikanischen, schwedischen und russischen, aus *Pinus Australis*, *Pinus Sylvestris* und den Pflanzen anderer Pinusarten dargestellten Oelen bildet ein derartiges Terpen ebenfalls einen der Hauptbestandtheile. Diese von

<sup>1)</sup> O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 289, 29.

<sup>2)</sup> Möglicherweise verdankte auch das von Atterberg untersuchte Präparat sein auffallend hohes specifisches Gewicht einer Beimengung von Australen, sodass alsdann vollkommen reines Sylvestren sich betreffs der Dichte dem Citren gleich verhalten würde. (?)



Wallach Pinene genannten Kohlenwasserstoffe differiren nur in einer Beziehung, dem Drehungsvermögen. Das aus *Pinus maritima* erhaltene, Terobenthen genannte Terpen ist linksdrehend, das Australen, aus *Pinus Australis* und *Pinus Sylvestris*, dagegen rechtsdrehend. Mit diesen beiden Pinenen scheinen nun, wenn auch vielleicht nicht alle, so doch gewiss die grosse Mehrzahl der zwischen 155—160° siedenden Terpene physikalisch und chemisch identisch zu sein. In der fünften Gruppe unserer Tabelle sind die physikalischen Constanten der zwischen jenen Grenzen destillirenden Fractionen einer Anzahl ätherischer Oele zusammengestellt.

Betrachten wir zunächst die Dichte, indem wir wieder (um die bedauerlicher Weise von den verschiedenen Forschern bei ganz beliebigen Temperaturen gemachten Beobachtungen vergleichen zu können) die Ausdehnung gleich 0.001 für 1° C. annehmen. Es ergibt sich dann, dass mit Ausnahme der beiden letzten alle Kohlenwasserstoffe sehr nahe übereinstimmende, und zwar bei 20° zwischen 0.856 bis 0.863 liegende Dichte haben. Nur die aus dem Salbei- und dem Petersilienöl gewonnenen zeigen merklich höhere Werthe, welcher bei dem letzteren bis auf 0.873 steigt. Ob dieses grössere specifische Gewicht einer Verunreinigung zuzuschreiben ist oder die aus den genannten Oelen gewonnenen Terpene charakterisirt, ist bisher nicht zu entscheiden und bedarf einer besonderen Prüfung<sup>1)</sup>.

Dieselbe Schwierigkeit wie vorher findet man bei der Vergleichung der Brechungsindices, die ebenfalls nicht bei constanter Temperatur bestimmt wurden. So viel lässt sich jedoch feststellen, dass mit Ausnahme des Salbei- und Petersilienterpens, welche wieder etwas höhere Werthe ergeben, der Brechungsindex  $n_D$  bei 20° ungefähr zwischen 1.462—1.465 liegt.

Das specifische Brechungsvermögen aller zehn Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe ist sehr nahe übereinstimmend 0.319—0.322.

Von dem vorher erörterten Citren, Dipenten und Isoterpen unterscheiden sich die Pinene durch einen um 15—20° niedrigeren Siedepunkt, eine beträchtlich grössere Dichte und ein geringeres specifisches Brechungsvermögen, während im Brechungsindex kein erheblicher Unterschied vorhanden ist.

Die Molekularrefraction jener erstgenannten Kohlenwasserstoffe nähert sich dem für die Satisfactionsformel  $C_{10}H_{16}$  geforderten

<sup>1)</sup> Sowohl das rohe Salbei- als auch das Petersilienöl enthalten Campherarten, welche möglicher Weise noch in geringen Mengen den Terpenen beigemischt waren und die Dichte (und den Brechungsindex) erhöhen konnten. E. v. Gorichten, diese Berichte IX, 258 (1876), findet übrigens für Petersilienterpen  $d^{19} = 0.865$ , woraus sich  $d^{20} = 0.857$ , also mit den übrigen Terpenen der Gruppe ganz übereinstimmend ergibt.

theoretische Werthe 45.00, die Pinene dagegen enthalten offenbar nur eine Aethylenbindung, indem die Ziffern für die Molekularbrechung in diesem Falle dem von der Theorie für die Satisfactionsformel  $C_{10}H_{16}$  verlangten Betrage 43.22 nahekommen.

Aus demselben Grunde, aus welchem die Molekularrefraction der bei ca. 175° siedenden Terpene in der Regel etwas zu klein ausfällt, wird sie bei den um 160° destillirenden Pinenen etwas zu gross gefunden. Diese enthalten eben noch leicht geringe Mengen jener Kohlenwasserstoffe von stärkerem Refractionsvermögen und vice versa.

Aus dem physikalischen Verhalten der in dieser Gruppe angeführten Kohlenwasserstoffe folgt also, dass mit Rechtspinen oder Australen identisch sind die Terpene aus Wermuthöl (*Artemisia Absinthium*) und Münzöl (*Mentha viridis*). Mit Linkspinen oder Terebenthen sind übereinstimmend die Kohlenwasserstoffe aus den ätherischen Oelen des Thymians (*Thymus vulgaris*) und des gewöhnlichen Anis (*Pimpinella Anisum*)<sup>1)</sup>. Wahrscheinlich enthält auch das Salbei und das Petersilienöl (aus *Salvia officin.* und *Apium Petroselinum*) das gleiche Terebenthen, doch darf dies noch nicht als ganz sicher hingestellt werden.

Mit diesen aus dem physikalischen Verhalten der genannten Kohlenwasserstoffe abgeleiteten Schlüssen stimmen die Resultate der chemischen Untersuchung überein. Mit Brom geben diese Terpene flüssige, nicht weiter charakterisirte Additionsproducte, in denen zwei Atome Brom enthalten zu sein scheinen. Mit Halogenwasserstoff, und zwar mit einer Molekel desselben, verbinden sie sich zu dem gleichen krystallisirenden Additionsproduct. Das Chlorid  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$  schmilzt bei ca. 125°. Ob auch das Petersilienterpen diese Verbindung liefert ist bisher nicht sicher festgestellt. Diese Additionsproducte mit einer Molekel Halogenwasserstoff verhalten sich vollständig als gesättigte Körper und vermögen sich, einmal gebildet, weder mit einer weiteren Molekel Halogen noch Halogenwasserstoff zu vereinigen<sup>2)</sup>. Hierdurch wird also die Satisfactionsformel  $C_{10}H_{16}$ , welche aus dem spectrometrischen Verhalten abgeleitet wurde, bestätigt: die Pinene enthalten nur eine Aethylenbindung.

<sup>1)</sup> Gladstone giebt betreffs des Drehungsvermögens des Anisterpens nichts an, wie mir aber mein Freund H. Landolt mittheilt, ist dasselbe nach seinen Versuchen schwach linksdrehend.

<sup>2)</sup> Es gelingt bekanntlich unter gewissen Bedingungen auch 2 HCl mit Pinen zu verbinden, nämlich durch langandauernde Einwirkung feuchter Chlorwasserstoffsäure. Hierbei wird dieses Terpen aber verändert, nämlich in Dipenten umgelagert. Denn das so aus Pinon dargestellte Bichlorhydrat schmilzt bei 50° und ist mit dem entsprechenden aus Dipenten direct erhaltenen Additionsproduct identisch.

## §. 6.

## Lauren und Menthen.

Unter dieser Ueberschrift habe ich in der Tabelle die Beobachtungen für die Kohlenwasserstoffe aus Lorbeer- und aus Pfeffermünzöl (aus *Laurus nobilis* und *Mentha piperita*) zusammengestellt. Diese beiden Terpene sind von allen vorher erwähnten sicher verschieden, ob sie unter einander ident sind, lässt sich noch nicht feststellen.

Die Kohlenwasserstoffe besitzen den Siedepunkt 173 bzw. 175°, also nahe übereinstimmend mit Citren, Dipenten, Isoterpen, kurz, mit den nach der Saturationsformel  $C_{10}H_{16} | \equiv_2$  zusammengesetzten Terpenen. Ungeachtet dessen gehören sie aber unzweifelhaft nicht zu dieser Klasse, sondern, wie die in Col. IX mitgetheilte Molekularrefraction ergibt, kommt in ihnen nur eine Aethylenbindung vor. Sie sind aber auch mit den nach der Formel  $C_{10}H_{16} | \equiv$  zusammengesetzten Pinenen nicht identisch, wie der um 15--20° höhere Siedepunkt ergibt.

Beide Substanzen sind linksdrehend. Das Lorbeerterpen besitzt eine etwas geringere, das Pfeffermünzterpen eine den Pinenen gleichkommende Dichte. Die fast ganz übereinstimmenden Brechungsindices der beiden Kohlenwasserstoffe erreichen beinahe den bei den Pinenen gefundenen Durchschnittwerth. Dasselbe gilt von dem specifischen resp. molekularen Brechungsvermögen.

Die Terpene aus dem Lorbeer- und dem Pfeffermünzöl haben also mit den Kohlenwasserstoffen  $C_{10}H_{16} | \equiv_2$  den Siedepunkt gemein, in dem übrigen physikalischen Verhalten nähern sie sich aber den Kohlenwasserstoffen von der Saturationsformel  $C_{10}H_{16} | \equiv$ , mit welchen sie also stellungsisomer sind. Da jede chemische Untersuchung bisher fehlt, ist noch nicht sicher festzustellen, ob die beiden Terpene identisch oder isomer sind. Aus im zweiten Abschnitte angegebenen Gründen dürfte das letztere eher anzunehmen sein.

Es ist hier der Ort, daran zu erinnern, dass es noch zwei andere Kohlenwasserstoffe giebt, welche sich den eben geschilderten an die Seite stellen, nämlich das vor kurzem von Pesci<sup>1)</sup> näher studirte Phellandren (aus *Phellandrium aquaticum* und *Anethum foeniculum*), welches bei ca. 170° siedet und das von Wallach<sup>2)</sup> dargestellte Terpinen vom ungefähren Siedepunkt 180°. Ungeachtet der höheren Siedepunkte geben diese Kohlenwasserstoffe keine Tetrabromide, wie das Citren, Dipenten und die übrigen Terpene  $C_{10}H_{16} | \equiv_2$ , und es konnten auch keine krystallisirten Additionsproducte mit Halogen-

<sup>1)</sup> L. Pesci, Gazzet. chim. ital. 16, 225 (1886).

<sup>2)</sup> O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 260 (1885); 239, 33; 241, 315 (1887).

wasserstoffsäuren erhalten werden. Dagegen verbinden sich beide mit je einer Molekel salpetriger Säure, das Phellandren wahrscheinlich zu einem Körper von der Formel  $C_{10}H_{16}(NO)(NO_2)$ , das Terpinen zu  $C_{10}H_{15}(NOH)(ONO)$ , welche sich als vollständig gesättigte Substanzen verhalten. Danach dürfte man wohl annehmen, dass auch Terpinen und Phellandren, wie Laurel und Menthen, ungeachtet des erhöhten Siedepunktes mit Pinen stellungsisomer sind, d. h. nur eine Aethylenbindung in der Molekel besitzen.

## § 7.

## C a m p h e n.

Das mit den flüssigen Terpenen isomere, feste, bei ca.  $47^{\circ}$  schmelzende, zwischen  $156-157^{\circ}$  siedende Camphen entsteht am leichtesten durch Entziehung von Halogenwasserstoff aus den Additionsproducten der Pinene, oder aus dem Bornylchlorid, beide von der Formel  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ . Je nach dem Ausgangsproducte, rechtsdrehendem Australen-, linksdrehendem Terebenthen-, activem oder inactivem Bornylchlorid und je nach dem angewandten Reagens erhält man rechts- oder linksdrehendes, oder inactives Camphen<sup>1)</sup>, mit im übrigen immer gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Höchst charakteristisch für diesen Kohlenwasserstoff ist das Additionsproduct, welches er mit Salzsäure liefert. Dasselbe hat ebenfalls die Zusammensetzung  $C_{10}H_{17}Cl$ , besitzt aber gänzlich andere Eigenschaften als das Pinenmonochlorhydrat und die aus den anderen Terpenen erhältlichen Bichlorhydrate. Während die Pinenverbindung sehr stabil ist, sogar ohne Zersetzung destillirbar, und auch die Bichlorhydrate beständige, z. B. durch Kochen mit Wasser kaum veränderliche Substanzen darstellen, verliert das entsprechende Additionsproduct des Camphens den Chlorwasserstoff theilweise schon spontan, durch Liegen an der Luft, so dass eine Schmelzpunktsbestimmung nur in einer Chlorwasserstoffatmosphäre unter Druck (im zugeschmolzenen Röhrchen) ausführbar ist. Durch kaltes Wasser wird die Salzsäure ebenfalls schon abgespalten und durch Kochen tritt vollständige Spaltung in die Componenten, Camphen und Chlorwasserstoff ein<sup>2)</sup>.

Diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass dem bemerkenswerther Weise festen Camphen eine von allen übrigen flüssigen Terpenen gänzlich abweichende Constitution zukommt, dass es ein gesättigter Körper ist, ohne jede Aethylengruppe, und dass das äusserst lockere Additionsproduct mit Chlorwasserstoff als eine Molekularverbindung

<sup>1)</sup> J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 353 (1875). J. Kachler, Ann. Chem. Pharm. 197, 86 (1879).

<sup>2)</sup> J. Riban, loc. cit.

aufzufassen sein dürfte. Für diese Annahme spricht denn auch wirklich noch eine ganze Reihe anderer Thatsachen.

Die flüssigen Terpene absorbiren wie erwähnt alle Brom und bilden damit theils flüssige, theils krystallisirte Additionsproducte, in denen eine oder zwei Molekel Halogen enthalten sind. Ganz anders das Camphen. Es liefert nach Wallach's<sup>1)</sup> Beobachtungen überhaupt kein Additions-, sondern ein Substitutionsproduct, von der Formel  $C_{10}H_{15}Br$ , verhält sich also wie ein Grenzkohlenwasserstoff.

Während alle flüssigen Terpene durch den Einfluss von Säuren mehr oder weniger leicht verändert werden, widersteht Camphen solcher Einwirkung mit viel grösserer Zähigkeit und documentirt sich also auch hierdurch als ein sehr fest gefügtes (gesättigtes) Atomaggregat.

Diesen chemischen Argumenten lassen sich nun eben so viele physikalische an die Seite stellen.

Gladstone<sup>2)</sup> hat das Brechungsvermögen des Camphens in Lösungen bestimmt, giebt aber nicht die Beobachtungen selbst, sondern nur den aus ihnen berechneten Zahlenwerth für den Ausdruck  $\frac{n_A - 1}{d}$

an. Da es nicht möglich ist, hieraus den der Constante  $\frac{n_C^2 - 1}{(n_C^2 + 2)d}$  entsprechenden Betrag abzuleiten, so müssen wir uns damit begnügen, statt dieses von mir bisher benutzten Refractionsmaasses das alte empirische in diesem Falle anzuwenden und die von Gladstone in Bezug auf die Sonnenlinie A mitgetheilten Resultate mit seinen Beobachtungen für die übrigen Terpene zu vergleichen. Für das Citren und Pinen und das in Alkohol gelöste Camphen ergeben sich aus sämtlichen Messungen Gladstone's von 1864 bis 1886 die folgenden Mittelwerthe:

		$\frac{n_A - 1}{d}$	Differenz
Citren . . . .	$C_{10}H_{16}$	0.549	0.012
Pinen . . . .	$C_{10}H_{16}$	0.537	0.008
Camphen . . .	$C_{10}H_{16}$	0.529	

Man sieht, dass vom Citren zum Pinen und von diesem wieder zum Camphen das Brechungsvermögen abnimmt. Dies muss aber, wie wir wissen, bei successiver Aufhebung der Aethylenbindungen stattfinden. Da nun das Citren zwei, das Pinen eine solche enthält, so darf man aus dem Obigen die Abwesenheit jeder Aethylenbindung im Camphen vermuthen.

<sup>1)</sup> O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 235 (1885).

<sup>2)</sup> J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 49, 614 (1886).

Wenn die Differenzen des specifischen Brechungsvermögens zwischen Citren und Pinen und zwischen diesem und Camphen nicht ganz gleich sind, so rührt dies wohl von mehreren Umständen her. Erstens ist die einer Aethylenbindung entsprechende Refraktionszunahme bekanntlich überhaupt nicht ganz constant, und dies gilt in Bezug auf den empirischen Ausdruck  $\frac{n-1}{d}$  in noch stärkerem Grade als bezüglich des neuen theoretischen Refraktionsmaasses  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ . Ferner ist auch aus Lösungen keine genaue, sondern immer nur eine angenäherte Bestimmung des Brechungsvermögens möglich, die vorstehend beim Camphen angegebene Zahl ist daher nur als Näherungsworth zu betrachten. Eine Messung an reinem geschmolzenen Camphen, welche ich baldmöglichst ausführen werde, dürfte vermuthlich noch eine gleichmässiger Abnahme des Refraktionsvermögens ergeben.

Zu ganz übereinstimmenden Resultaten führt nun auch die Vergleichung der Dispersionsverhältnisse der eben erwähnten Terpene. Im Grossen und Ganzen wirkt nämlich die Aethylenbindung auf die Dispersion der Körper in ähnlicher Weise wie auf ihr Refraktionsvermögen. Gladstone<sup>1)</sup> hat sogar versucht, eine eben solche Proportionalität zwischen dem Zuwachs der von ihm benutzten Dispersionsconstante  $\frac{n_H - n_A}{d}$  und der Anzahl in einem Körper vorhandenen Aethylengruppen nachzuweisen, als dies von mir in Bezug auf die Refraction geschehen ist. Obwohl ich mich nun bisher von einer so allgemein zutreffenden Regelmässigkeit hinsichtlich der Farberzerstreuung noch nicht habe überzeugen können, so darf doch allerdings zugegeben werden, dass mit der Zu- oder Abnahme der Aethylenbindungen auch die Dispersion, als deren Maass vorläufig der Ausdruck  $\frac{n_H - n_A}{d}$  dienen mag, im Grossen und Ganzen wächst oder abnimmt. Namentlich findet dies, wie Gladstone<sup>2)</sup> gezeigt hat, in Bezug auf die Terpene und verwandte Körper regelmässig statt. Für die drei oben in Betracht genommenen Terpene hat Gladstone folgende Mittelwerthe beobachtet, und zwar wieder Camphen in alkoholischen Lösungen.

		$\frac{n_H - n_A}{d}$	Differenz
Citren . . . .	$C_{10}H_{16} \equiv_2$	0.0332	0.0036
Pinen . . . .	$C_{10}H_{16} \equiv$	0.0296	0.0027
Camphen . . .	$C_{10}H_{18}$	0.0269	

<sup>1)</sup> J. H. Gladstone, Roy. Soc. Proceed. 42, 401 (1887).

<sup>2)</sup> J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 49, 609 (1886).

Diese Kohlenwasserstoffe verhalten sich also hinsichtlich der Farberstreuung in der That ebenso wie in Bezug auf die Brechung: Die Dispersion nimmt vom Citron zum Pinen und von diesem zum Camphen, wenn auch nicht in ganz gleichem, so doch immer in sehr beträchtlichem Maasse ab. Man darf also daraus ebenfalls auf einen analogen Unterschied in der Constitution der vorstehenden Terpene schliessen.

Dieses Resultat wird nun endlich auch noch durch die Volumverhältnisse der genannten Kohlenwasserstoffe bestätigt.

Ich habe schon vor längerer Zeit <sup>1)</sup> nachgewiesen, dass die molekulare Raumerfüllung  $\frac{P}{d}$  und die Molekularrefractions-Constante  $(n-1) \frac{P}{d}$  correlativ seien, und dass sich namentlich der Einfluss der sogenannten mehrfachen Bindung der Atome in gleichem Sinne, nämlich durch eine Erhöhung beider Zahlenwerthe manifestire. Nimmt man als Maass der Molekularbrechung den anderen Ausdruck  $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$ , so bleiben diese Beziehungen, obwohl numerisch natürlich andere, der Art nach ungeändert, und ich habe neulich <sup>2)</sup> besonders darauf aufmerksam gemacht, dass die theoretische Molekularrefractions-Constante als ein Näherungsausdruck für die wahre Raumerfüllung der Molekel zu betrachten ist. Horstmann, welcher kurz vorher <sup>3)</sup> gezeigt hatte, dass die Vergleichung der Molekularvolumina bei den Siedepunkten weder aus theoretischen, noch aus praktischen Gründen der Vergleichung bei 0° oder irgend welcher anderen festen Temperatur vorzuziehen ist, hat nun neulich <sup>4)</sup> nachgewiesen, dass in der That sowohl bei 0° wie bei den Siedepunkten der Einfluss der sogen. doppelten und auch derjenige der ringförmigen Bindung der Atome auf das Molekularvolumen grundsätzlich derselbe ist wie auf die Molekularrefraction. Beide Constanten sind bei sättigungsisomeren Körpern verschieden, und zwar sind sie dort grösser, wo Aethylenbindungen vorhanden sind, und beide Constanten nehmen ab, wenn durch Auslösung solcher Bindungen Ringschliessung erfolgt.

Das Molekularvolumen  $\frac{P}{d}$  der Terpene von den drei verschiedenen Saturationsgraden können wir wegen mangelnder Beobachtungen nicht bei den Siedepunkten vergleichen, dagegen gestatten es die hier schon vielfach citirten ausgezeichneten Arbeiten Riban's, das mit dem Dipenten identische Isoterebenthen  $C_{10}H_{16}$  mit Linkspinen und Linkscamphen bei Temperaturen zwischen 0° und 100° zu vergleichen. Aus

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 208, 278 ff. (1880); 211, 162 ff. (1882).

<sup>2)</sup> Derselbe, diese Berichte XIX, 2557 (1886).

<sup>3)</sup> A. Horstmann, diese Berichte XIX, 1579.

<sup>4)</sup> Derselbe, diese Berichte XX, 766 (1887).



den von Riban<sup>1)</sup> angegebenen Dichten und Ausdehnungscoefficienten habe ich die nachstehenden Werthe berechnet.

		Mol.-Vol. bei 0°	Differenz	Mol.-Vol. bei 25°	Differenz	Mol.-Vol. bei 50°	Differenz	Mol.-Vol. bei 100°	Differenz
Dipenten	$C_{10}H_{16}$ $\equiv$	158.4	3.3	162.1	3.8	166.0	3.2	174.5	3.1
Pinen	$C_{10}H_{16}$ $\equiv$	155.1		158.9		162.8		171.4	
Camphen	$C_{10}H_{16}$	153.1 <sup>2)</sup>	2.0	156.8 <sup>2)</sup>	2.1	160.7	2.1	169.1	2.3

Wie man sieht, verhält sich das Molekularvolum dieser isomeren Terpene zwischen 0 und 100° ziemlich gleichmässig und in derselben Weise, wie das Refraktions- und Dispersionsvermögen: es findet eine Abnahme von dem Terpen  $C_{10}H_{16}$   $\equiv$  zu dem Pinen und von diesem wieder zum Camphen statt. Auch hier sind die Differenzen nicht constant, sie streben aber, wie es scheint, mit wachsender Temperatur einer Constanz zu. Die Annahme eines gleichartigen Unterschiedes in der Zusammensetzung dieser drei Terpene wird also auch durch ihr Molekularvolumen wahrscheinlich gemacht.

Alle Thatfachen, die chemischen wie die physikalischen, bestätigen also mit vollkommener Uebereinstimmung den Schluss, dass das Camphen ein gesättigter Körper — ohne Aethylenbindungen — ist, während sich gegen diese Auffassungsweise und für die Anwesenheit von Aethylengruppen nicht ein einziges Argument anführen lässt.

Das Camphen stellt somit wahrscheinlich das erste bekannte Glied einer Reihe gesättigter Verbindungen der allgemeinen Formel  $(C_nH_{2n+2}) - 3H_2$  dar.

#### Camphenhaltige Pinene.

Gladstone hat aus dem Myrten- und aus dem Rosmarinöl bei 163° siedende, rechtsdrehende, mit der empirischen Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  übereinstimmende Kohlenwasserstoffe gewonnen, die im wesentlichen identisch zu sein scheinen und hier in unserer Tabelle in eine besondere, 7. Gruppe gestellt worden sind. Eine nähere chemische Untersuchung dieser Terpene ist bisher nicht ausgeführt worden und man kennt von ihnen fast nichts mehr, als die von Gladstone bestimmten physikalischen Constanten.

Die Dichte des Myrten- und des Rosmarinterpens ist nicht ganz gleich, die Abweichung ist indessen nicht viel erheblicher, als sie bei verschiedenen Präparaten derselben Verbindung vorkommen kann. Die Dichte ist auffallend gross und bei dem Kohlenwasserstoff des Ros-

<sup>1)</sup> J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 1 ff. (1875).

<sup>2)</sup> Aus den Beobachtungen zwischen 48 bis 100° extrapoliert.



marinöls grösser als bei irgend einem bekannten flüssigen Terpen. Der Brechungsindex der beiden Kohlenwasserstoffe ist nahezu identisch und kleiner als die Indices der übrigen Terpene, mit Ausnahme der fast ganz gleichen Werthe des Lorbeer- und Pfeffermünzterpens. Die spezifische und die Molekularrefraction sind demnach bei beiden Kohlenwasserstoffen, namentlich aber bei dem aus Rosmarinöl gewonnenen, beträchtlich kleiner, als die entsprechenden Werthe aller anderen in der Tabelle angeführten Terpene. Die beobachteten Molekularrefractionen erreichen nicht den der Saturatedformel  $C_{10}H_{16}$  entsprechenden, sie überschreiten aber den der Camphenformel  $C_{10}H_{16}$  zukommenden theoretischen Werth. Die einfachste Erklärung giebt die Annahme, dass in diesen Kohlenwasserstoffen aus Myrten- und Rosmarinöl Gemenge von Pinen und Camphen vorliegen, und es sind denn auch die Beobachtungen für die genannten Substanzen unter einer entsprechenden Ueberschrift in die Tabelle aufgenommen worden. Die Annahme, dass das im Vergleich zum Pinen beträchtlich schwächere Brechungsvermögen von einer Beimengung grösserer Mengen sauerstoffhaltiger Producte herrühre, welche denselben Effect ausüben würden, ist wegen der guten Uebereinstimmung der von Gladstone ausgeführten Analysen mit der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  weniger wahrscheinlich.

## § 8.

## Sesquiterpene.

Die in den ätherischen Oelen sehr verbreiteten Sesquiterpene,  $C_{15}H_{24}$ , sind in chemischer Beziehung noch wenig untersucht worden. Man weiss nichts mehr, als dass einige von ihnen krytallisirte Additionsproducte mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff bilden<sup>1)</sup>, andere wieder schwer oder gar nicht<sup>2)</sup>.

Gladstone hat Siedepunkt, Brechungsindices, Dichte und in manchen Fällen auch das Rotationsvermögen einer Anzahl solcher Sesquiterpene bestimmt. Einige davon konnten indessen nicht genügend rein dargestellt werden<sup>3)</sup>. In unsere Tabelle sind nur die Constanten derjenigen Präparate (in der 8. Gruppe) aufgenommen worden, welche mir die grösste Garantie der Reinheit zu bieten schienen.

Das Cubeben-, Rosenholz- und Patschuliöl enthalten den Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  in Menge, im Nelkenöl dagegen, welches bekanntlich zum wesentlichsten Theil aus Eugenol besteht, bildet er nur einen geringen Bestandtheil. Der Siedepunkt der aus diesen Oelen ge-

<sup>1)</sup> Soubeiran und Capitaine, Journ. pharm. XXVI, 74 (1840); Schmidt, Arch. d. Pharm. 191, 22 (1870); Oglialoro, diese Berichte VIII, 1357 (1875); O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 288, 78 (1887).

<sup>2)</sup> Oglialoro, loc. cit.; Gladstone, Journ. Chem. Soc. 25, 4 (1872).

<sup>3)</sup> J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 25, 6 (1872).

wonnenen Sesquiterpene liegt nach Gladstone zwischen 250—260°<sup>1)</sup>. Das Rotationsvermögen, soweit es bestimmt wurde, ist bei den einzelnen Sesquiterpenen sehr verschieden und es wechselt auch die Drehungsrichtung. Die Dichte dieser Kohlenwasserstoffe ist bedeutend grösser als diejenige der Terpene  $C_{10}H_{16}$ , ebenso auch der Brechungsindex. Das spezifische Brechungsvermögen dagegen, welches zwischen 0.320 und 0.323 schwankt, fällt mit demjenigen des Pinens fast ganz zusammen. Aus der Molekularrefraction ergibt sich nun, dass die hier angeführten Sesquiterpene je zwei Aethylenbindungen enthalten, dass ihnen somit die gemeinsame Surationsformel  $C_{15}H_{24} |^{=}_2$  zukommt. Bestätigt wird dies durch das chemische Verhalten bei dem Cubeben- und Patschuliöl, indem dieselben krystallisirte Verbindungen mit zwei Molekeln Salzsäure liefern. Für die Kohlenwasserstoffe aus Nelken- und Rosenholzöl ist dies bisher noch nicht nachgewiesen worden.

Sesquiterpene sind ferner in den um 260° siedenden Fractionen der Oele aus Vetiverwurzel, aus Sandelholz (*Pterocarpus santalinus*), Cascarillrinde (*Croton Eluteria*). Calmuswurzel (*Calamus aromaticus*) und dem sogenannten Cedernholze (*Juniperus virginiana*) von Gladstone aufgefunden, aber wie gesagt nicht in vollkommener Reinheit erhalten worden. Aus der hier nicht angeführten Molekularrefraction dieser Kohlenwasserstoffe scheint hervorzugehen, dass dieselben ebenfalls nach der Surationsformel  $C_{15}H_{24} |^{=}_2$  zusammengesetzt sind, mit Ausnahme des Sesquiterpens aus Sandelholz, dessen Refractionvermögen wesentlich kleiner ist und auf die Gegenwart nur einer Aethylenbindung hindeutet. Von Wallach<sup>2)</sup> sind Sesquiterpene ferner noch im Oleum Galbani, Ol. Cadinum (Radiöl) und im Ol. Sabinum (Sadebaumöl) nachgewiesen und mit demjenigen Kohlenwasserstoff der Cubeben, welcher sich mit zwei Molekeln Chlorwasserstoff verbindet, ident befunden worden.

Dass es auch in der Reihe der Sesquiterpene nicht nur physikalische (optische), sondern auch chemische Isomerie giebt, und zwar vermuthlich nicht nur Stellungs-, sondern auch Sättigungsisomerie, dafür spricht sowohl das refractometrische Verhalten gewisser Sesquiterpene, wie z. B. dasjenige des Sandelholzöles, als auch die ungleichartige chemische Reactionsfähigkeit. Es wurde schon oben des verschiedenen Verhaltens mancher dieser Kohlenwasserstoffe gegen Salzsäure Erwähnung gethan. Nach Ogliialoro<sup>3)</sup> und nach Schmidt<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 238, 80 (1887) fand für das Sesquiterpen aus Cubeben und Patschuli den Siedepunkt um 275°.

<sup>2)</sup> Wallach

<sup>3)</sup> Ogliialoro { a. a. O.

) Schmidt

ist z. B. im Cubebenöl neben dem Sesquiterpen, welches sich mit 2 HCl zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt, noch ein Isomeres vorhanden, welches ein solches Additionsproduct nicht giebt.

## II. Abschnitt.

### Versuch einer Theorie der Terpene.

#### § 9.

Nachdem wir im vorstehenden die physikalischen wie die chemischen Eigenschaften der Terpene erörtert haben, können wir es nun versuchen, ein Bild von den hier vorkommenden Structur- und Isomerieverhältnissen zu gewinnen.

Aus dem Umstande, dass gewisse hierher gehörige Verbindungen, wie das Diisopren und das Divalerylen durch Polymerisation bei Ueberhitzung der olefinischen Kohlenwasserstoffe  $C_5H_8$ , des Isoprens und Valerylens, erhalten werden können<sup>1)</sup>, und dass man umgekehrt durch Dissociation des Diisoprens und des Pinens bei hohen Temperaturen wieder Hemiterpene, nämlich Isopren und Penten darstellen kann<sup>2)</sup>, sind weiter keine die Constitution bezüglichen Schlüsse abzuleiten. Denn wie das noch gänzlich unerforschte Divalerylen, so sind auch das Isopren und das Penten betreffs ihrer Structur noch kaum bekannt, und selbst wenn es der Fall wäre, so würde der complicirte Mechanismus dieser bei hohen Temperaturen sich vollziehenden Umsetzungen keine zuverlässige Interpretation ermöglichen. Es ist daher auch die von Berthelot<sup>3)</sup> und Anderen auf Grund der erwähnten Umwandlungen gemachte Annahme, dass die Terpene binäre Verbindungen von zwei gleichen Hälften seien, also  $C_5H_8-C_5H_8$ , nicht haltbar.

Alle Thatfachen sprechen vielmehr dafür, dass die Terpene Abkömmlinge des Paracymols sind. Das hauptsächlichste Argument für diese Annahme bildet bekanntlich die leichte und auf verschiedenem Wege erfolgende Umwandlung sämtlicher nach der empirischen Formel  $C_{10}H_{16}$  zusammengesetzten und bisher auf diese Umsetzungsfähigkeit geprüften Kohlenwasserstoffe in Paracymol und weiter in Terephtalsäure. Freilich kann aus dieser Bildung nicht ein unmittelbarer Schluss auf die intime Structur irgend eines bestimmten Terpens gezogen werden, indem die verschiedenen Isomeren wie z. B. das Citren, das Pinen u. A. m. in gleicher Weise Paracymol liefern. So

<sup>1)</sup> G. Bouchardat, Compt. rend. 80, 1446 (1875); 87, 654 (1878).

<sup>2)</sup> Greville Williams, Roy. Soc. Proc. X, 516 (1860); W. A. Tilden, Chem. News 46, 120 (1882); Journ. Chem. Soc. 45, 410 (1884).

<sup>3)</sup> Diction. d. Chim. par Wurtz, Suppl. II, 1527.

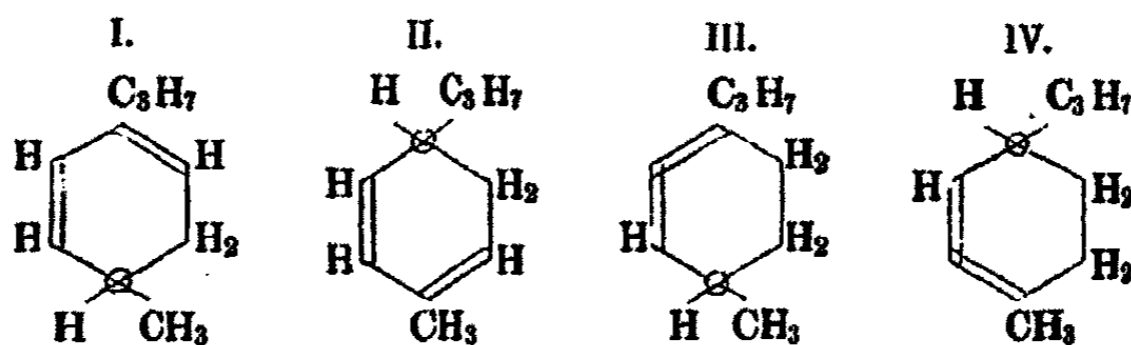
viel darf man aber wohl aus dieser Bildung schliessen, dass die durch Wasserstoffabspaltung sehr leicht in Cymol überführbaren Terpene in den Parastellen durch Methyl und Propyl substituirte Abkömmlinge eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes seien. Die nahe Verwandtschaft mit den Verbindungen der aromatischen Reihe wird auch durch das bei den ätherischen Oelen sehr häufige gemeinsame Vorkommen der Terpene und solcher, und zwar gerade in den Parastellen substituirter Benzolverbindungen, wie Cymol, Thymol, Carvol, Carvacrol, Anethol, Eugenol u. s. w. bestätigt. Kürzlich ist es nun gelungen, auf einem einfachen und neuen Wege, von dem Citren zu einem Benzolderivat, nämlich dem Carvol bezw. Carvacrol zu gelangen und hierdurch nicht allein die Zugehörigkeit dieses Terpens zur aromatischen Reihe auf eine andere Weise zu bestätigen, sondern zugleich seine Constitution hierbei aufzuklären<sup>1)</sup>. Wir werden weiter unten auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Sowohl aus den chemischen wie aus den physikalischen Eigenschaften der Terpene geht übereinstimmend hervor, dass diese Körper zunächst in drei betreffs der Saturation verschiedene Klassen einzutheilen sind. Die Glieder der ersten enthalten zwei, die der anderen eine und die der letzten keine Aethylenbindung. In jeder dieser Hauptgruppen kommen Isomerien vor, welche bei gleich bleibendem Sättigungszustande auf abweichender Configuration der Atome beruhen. Wir werden nun die Terpene in diese drei Reihen geordnet bezüglich ihrer Constitution untersuchen.

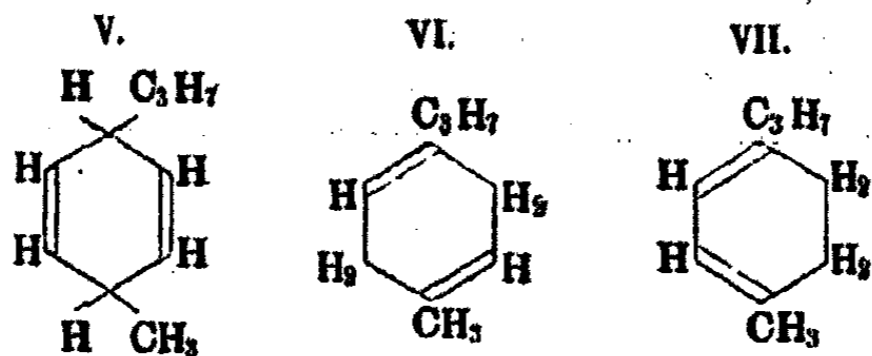
## § 10.

A. Terpene mit zwei Aethylenbindungen,  $C_{10}H_{16}$   $\overline{=}_2$ .

In diese Gruppe gehört das Citren, Dipenten, Flawitzky's Isoterpen, Terpinolen und Sylvestren. Nimmt man nun an, dass die Terpene in den Parastellen durch Propyl und Methyl substituirte sechsgliedrige Kohlenstoffringe darstellen, so sind folgende Isomere mit zwei Aethylenbindungen möglich:

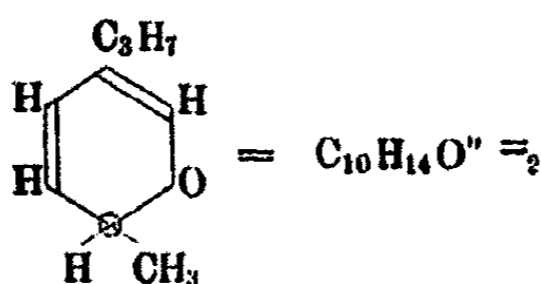


<sup>1)</sup> Heinr. Goldschmidt & Rob. Zürrer, diese Berichte XVIII, 1729 und 2220 (1885); H. Goldschmidt, loc. cit. XX, 490 (1887).



In diesen Symbolen ist das asymmetrische Kohlenstoffatom durch einen Kreis angedeutet und solche Bezeichnung wird auch in der Folge benutzt werden. Man sieht nun, dass von der Surationsformel  $C_{10}H_{16}$   $\overset{=}{=}$ , vier optisch active und drei inactive chemische oder Structurisomere existiren sollten.

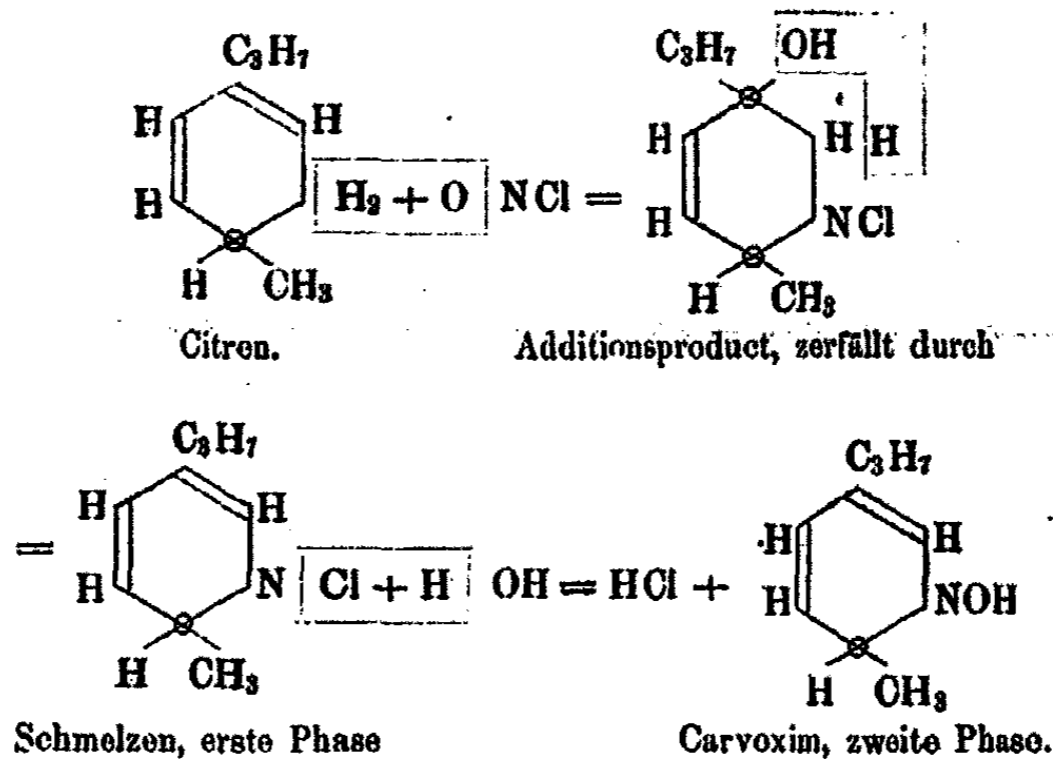
Dem Citren kommt nach den citirten Untersuchungen H. Goldschmidt's des Schema I zu. Derselbe hat nämlich aus dem Citren durch Vermittlung des Additionsproductes mit Nitrosylchlorid Carvoxim und aus diesem durch Erwärmen mit Säuren, Hydroxylamin und Carvol dargestellt. Den letzteren Körper, welcher sich bekanntlich sehr leicht in das isomere Carvacrol umlagert, hält er für die Pseudoform des letzteren und giebt ihm daher die Formel:



Carvol vereinigt sich nun freilich ebenso wie sein Oxim nur mit einer, nicht mit zwei Molekeln Chlorwasserstoff, auch bindet das Carvoxim nur eine Molekel Brom. Dagegen nimmt das Hydrochlorcarvoxim noch Brom auf und liefert damit  $C_{10}H_{14} \cdot HCl \cdot NOH \cdot Br_2$ . Die Gegenwart zweier Aethylenbindungen im Carvoxim wird dadurch wahrscheinlich. Dass aber dasselbe betreffs des Carvols sicher der Fall ist und diesem Körper die Surationsformel  $C_{10}H_{14}O''$   $\overset{=}{=}$  zukommt, habe ich kürzlich mit Hilfe der Molekularrefraction nachgewiesen<sup>1)</sup>. Die vorstehende Constitutionsformel des Carvols ist damit wesentlich gestützt und dadurch auch die Annahme bestätigt, dass es ein einfaches Oxydationsproduct des Citrens darstellt, in welchem ja die Gegenwart zweier Aethylengruppen, wie aus dem

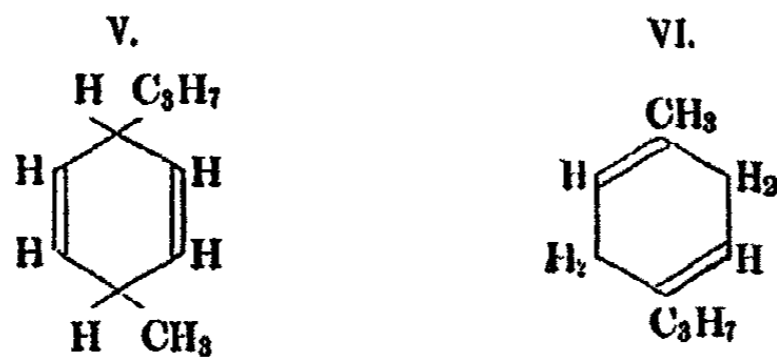
<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie 1. 353; diese Berichte XX, 2307 (1887).

vorhergehenden zu entnehmen, ebenfalls, sowohl aus chemischen wie aus physikalischen Gründen, festgestellt ist. Im Kümmelöl kommen Carvol und Citren (syn. Carven) zusammen vor. Die Bildung des Carvols bzw. seines Oxims aus Citren, durch Vermittlung des Nitrosylchlorids, lässt sich in folgender Weise auffassen:

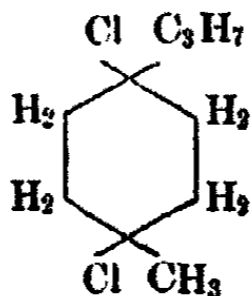


Das Dipenten entsteht aus dem Bichlorhydrid des Citrens durch Abspaltung der Salzsäure. Man könnte in Anbetracht der optischen Inaktivität des Dipentens auf die Vermuthung kommen, dass dieser Kohlenwasserstoff ein durch Einwirkung der Salzsäure gebildetes racemisches Gemenge von ursprünglichem rechtsdrehendem und invertirtem linksdrehenden Citren sei. Dipenten wird aber noch auf mannigfache Weise, durch Polymerisation des Isoprens,  $\text{C}_5\text{H}_8$ , durch Einwirkung von Hitze oder Säuren auf Pinen,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  und aus anderen Terpenen und ihren Abkömmlingen erhalten. Dass hierbei stets dasselbe Dipenten gebildet wird kann nur daher rühren, dass gerade in diesem Kohlenwasserstoffe sich die Atome in besonders begünstigter Configuration, welche die Stabilität bedingt, befinden. Es wäre nun aber ganz räthselhaft, weshalb eine so unsymmetrisch constituirte, gegen Temperaturerhöhung, Säuren etc. so unbeständige, leicht verharzende Substanz wie das rechtsdrehende Citren durch Inversion zu einem racemischen Gemenge stabil werden, und wie gerade dieses aus den verschiedenartigsten Verbindungen und auf die mannigfaltigste Weise entstehen sollte. Als viel wahrscheinlichere Ursache der festen Gleichgewichtslage der Atome im Dipenten wird man vielmehr eine symmetrische Anordnung derselben annehmen dürfen.

Unter den vorher angeführten Structurformeln für die Terpene  $C_{10}H_{16}$  befinden sich nun zwei symmetrische, nämlich die Schemata



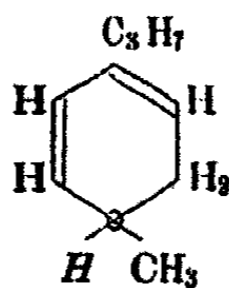
und eines von diesen wird also vermuthlich die Constitution des Dipentens darstellen. Beide Formeln entsprechen wie man sieht optisch inactiven Körpern und würden also in diesem Punkte beide genügen. Das optische Verhalten des Dichlorhydrates, welches ebenso wie die Verbindungen mit 2 HBr, 2 HJ und wie das Dipenten selbst inactiv ist, spricht aber zu Gunsten der Structur VI. Denn aus einem der Formel V entsprechenden Gebilde lassen sich durch Addition von Halogenwasserstoff wie ersichtlich nur Körper erhalten, in welchen asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden wären. Zur Erklärung der optischen Inactivität der Producte müsste man also wieder zu der Annahme greifen, dass ein racemisches Gemenge oder aber eine wie die Mesoweinsäure durch »Enanthiomorphismus« der asymmetrischen Kohlenstoffatome optisch neutralisirte Substanz entstanden sei. Diese Annahme ist aber im vorliegenden Falle bisher durch keine Thatsache begründet und sie ist überdies nicht nothwendig. Denn aus einem Körper der Structur VI ist durch directe Anlagerung von Halogenwasserstoff ein Gebilde erhältlich, welches keinen asymmetrischen Kohlenstoff besitzt, also nothwendig inactiv sein muss, und man wird daher die Formel:



als den zur Zeit wahrscheinlichsten Ausdruck der Constitution dieser Additionsproducte des Dipentens mit Halogenwasserstoff betrachten und demnach für den Kohlenwasserstoff selbst das vorstehende, den Thatsachen in einfachster Weise entsprechende Schema VI annehmen dürfen.

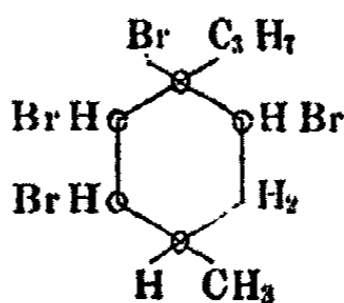
Da die Additionsproducte des Citrens mit den Halogenwasserstoffsäuren denjenigen des Dipentens absolut gleichen, so muss auch

Identität in der Structur vorhanden sein. Nun ist es klar, dass aus dem Citren, welchem die Constitution



zukommt, nicht das obige Additionsproduct durch unmittelbare Anlagerung von zwei Molekeln Halogenwasserstoff entstehen kann. Man muss vielmehr entweder einen Platzwechsel des mit einem italienischen *H* bezeichneten Wasserstoffatoms, oder eine Umlagerung des Citrens zu Dipenten bei der Einwirkung des Halogenwasserstoffes annehmen. Beides wäre erklärbar durch die Annahme eines Bestrebens der Terpene zur Erzeugung symmetrischer, stabiler Gebilde. Dass überhaupt Isomerisationen der Terpene durch den Einfluss von Säuren leicht stattfinden, ist ja zweifellos, und es wird hierbei häufig nicht nur die Atomconfiguration, sondern sogar der Sättigungszustand geändert. Das Pinen,  $C_{10}H_{16}$ , geht z. B. je nach den Versuchsbedingungen über in Camphen,  $C_{10}H_{16}$ , Terpinen,  $C_{10}H_{16}$ , Terpinolen und Dipenten, beide von der Sättigungsformel  $C_{10}H_{16}$ .

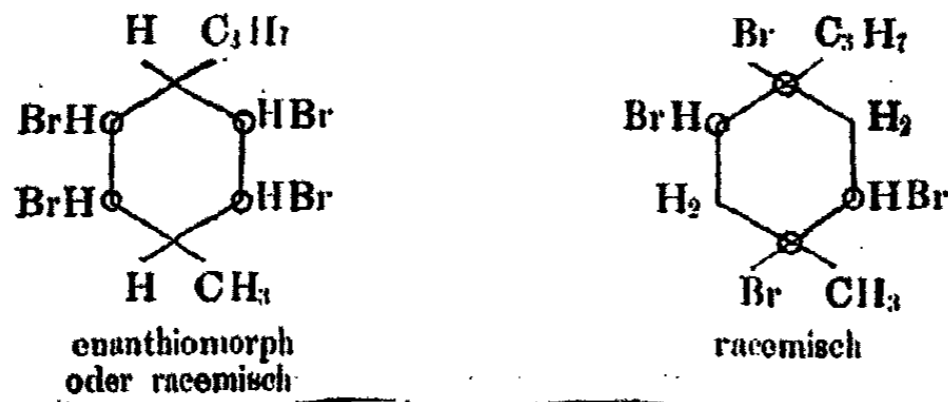
Das Citren liefert ein krystallisiertes, bei  $104^{\circ}$  schmelzendes Tetrabromid, welches in Lösungen rechts dreht. Aus der Structurformel des Citrens ergibt sich, dass das Bromid fünf asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, also optisch activ zu erwarten ist:



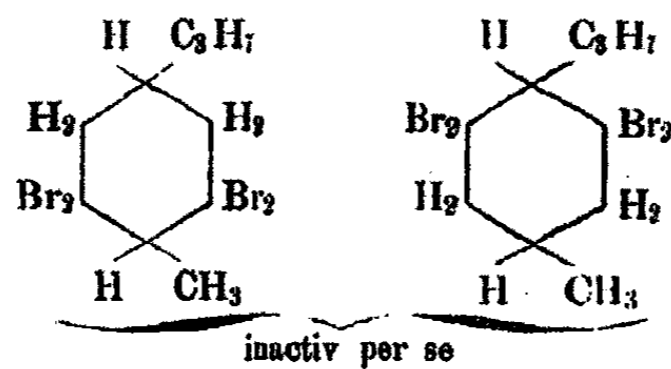
Auch das Dipenten bildet ein Tetrabromid, welches bei  $125^{\circ}$  schmilzt, aber inactiv ist. Nun ist durch directe Addition weder aus einem Gebilde der Formel V noch VI ein Körper zu erhalten, in dem nicht vier asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden wären. Als Ursache der optischen Inactivität müsste also in diesem Falle Enantiomorphismus oder Racemität angenommen werden, wenn man nicht die hier wohl minder wahrscheinliche Hypothese einer Atomumlagerung machen will, wodurch nämlich auch in diesem Falle nothwendig



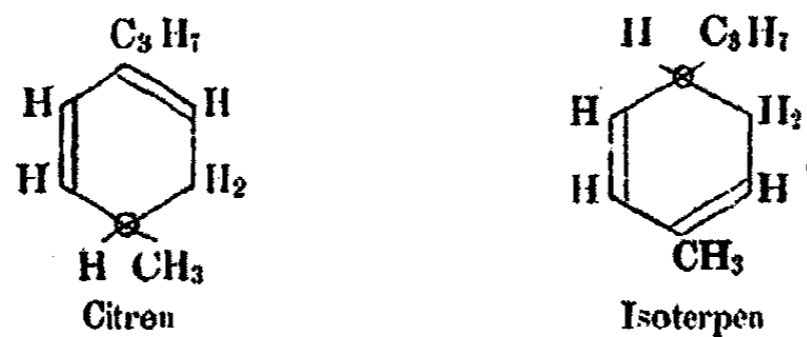
inactive, aber weniger symmetrisch gebildete Configurationen entstehen würden:



neutralisirt



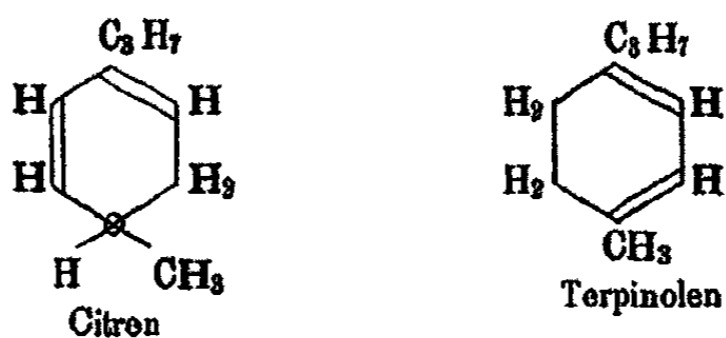
Das Isoterpen Flawitzky's, welches sowohl rechts- als linksdrehend erhalten werden kann, je nachdem es aus dem einen oder dem anderen optisch activen Pinen bzw. Terpeneol,  $C_{10}H_{18}O$ , dargestellt wird, ist dem Citren in allen physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich und es verbindet sich wie dieses mit Salzsäure zu dem bei  $50^\circ$  schmelzenden, inactiven Dipentenbichlorhydrid. Das Isoterpen ist daher mit dem Citren entweder identisch oder es besitzt eine ähnliche Structur, als welche sich dann die vorher durch Formel II ausgedrückte ergeben würde:



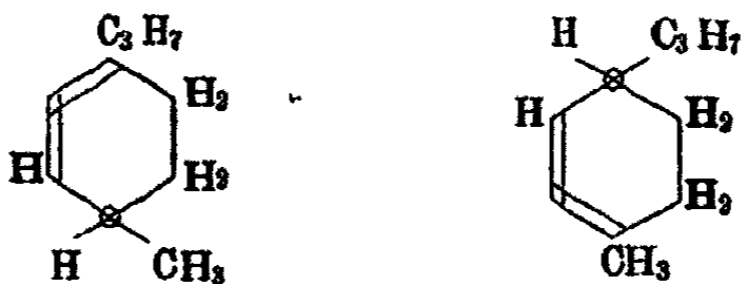
Die nähere chemische Untersuchung, namentlich auch die Darstellung des Tetrabromids, wird erst sicher ergeben können, ob das Isoterpen mit Citren identisch oder stellungsisomer ist. Das letztere

ist vor der Hand, wegen der Bildungsweise des Isoterpens<sup>1)</sup>, das wahrscheinlichere.

Das **Terpinolen**, welches von Wallach entdeckt worden ist, steht in mancher Beziehung ebenfalls dem Citren und Isoterpen nahe. Wie das letztere wird es aus Terpeneol,  $C_{10}H_{18}O$ , durch Wasserabspaltung erhalten und wie das Citren ist es ein leicht veränderlicher, verharzender Körper. Mit Halogenwasserstoff liefert es dieselben Additionsproducte wie die genannten Terpene, nämlich die inactiven Dipentenverbindungen. Mit Brom entsteht dagegen ein charakteristisches, bei  $116^{\circ}$  schmelzendes, inactives Tetrabromid. Es liegen keine Angaben darüber vor, ob auch der Kohlenwasserstoff selbst optisch inactiv ist, doch dürfte dies als wahrscheinlich anzunehmen sein, da die bisher untersuchten activen Terpene von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  auch active Tetrabromide liefern. Falls nun das Terpinolen nicht ein racemisches Citren darstellt, was sehr wenig wahrscheinlich ist, könnte ihm wohl die dem Citren ebenfalls nahe stehende, aber einem inactiven Körper zukommende Constitutionsformel VII entsprechen:



Als letzten Kohlenwasserstoff dieser Gruppe haben wir noch das rechtsdrehende **Sylvestren** zu erwähnen, dessen charakteristische krystallisirte Verbindungen mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff und mit eben so viel Brom sämmtlich, wie das Terpen selbst, rechts drehen. Für das Sylvestren bleiben nur noch die Structurformeln III und IV



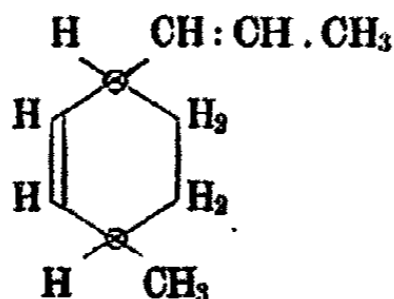
übrig. Diese beiden zunächst gleichberechtigten Formeln unterscheiden sich auf das vollständigste von denjenigen aller anderen Terpene und

<sup>1)</sup> Vergl. § 3.

in der That besitzt das Sylvestren auch ganz eigenthümliche chemische und auch physikalische Eigenschaften. Es ist das einzige Terpen, welches charakteristische, optisch active, von den Verbindungen des Dipentens verschiedene Additionsproducte mit zwei Molekeln Halogenwasserstoff bildet.

Aus dem vorstehenden ergibt sich, da bisher nur fünf Terpene von der Surationsformel  $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}$  bekannt sind, sieben aber möglich erscheinen, dass man wahrscheinlich noch weitere Stellungs-isomere auffinden wird.

A priori sind bei gleicher Surationsformel  $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}$  ausser den bisher erörterten Isomeriefällen auch noch andere zu erwarten, nämlich Körper, in welchen nur eine Aethylenbindung im Kern, die andere in der Seitenkette vorhanden wäre, wie z. B.:



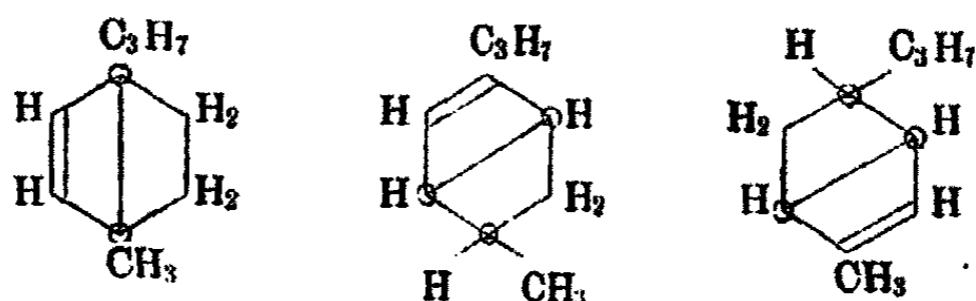
Man hat aber bisher für die wirkliche Existenz solcher Körper keinerlei Anhalt. Dagegen scheint vielmehr zu sprechen, dass in denjenigen ätherischen Oelen, in welchen gerade die Terpene der Surationsformel  $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}$  vorkommen, z. B. in den aus den Pflanzen der verschiedenen Citrusarten gewonnen Oelen, noch kein anderweitiges Derivat des Propenyl- oder des Allylbenzols, wie Anethol, Eugenol u. s. w. aufgefunden wurde, während solche Verbindungen in den ätherischen Oelen, welche die Terpene  $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}$  enthalten, häufig vorhanden sind, so im Fenchelöl, Lorbeeröl und vielen anderen.

## § 11.

### B. Terpene mit einer Aethylenbindung, $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}$ .

Nimmt man an, dass auch die zu dieser Klasse gehörigen Terpene Verwandte des Paracymols seien — und die Ueberführbarkeit in diesen Körper, sowie die leichte Umwandlung der Terpene von der Surationsformel  $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}$  in solche von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16} \overset{||}{=}$  spricht durchaus dafür — so sind zuvörderst also die in Parastellung Propyl und Methyl enthaltenden Kohlenwasserstoffe ins Auge zu fassen. Da diese Körper eine Aethylenbindung weniger besitzen als die vorher beschriebenen Terpene, so ist die nächst liegende und einfachste Annahme wohl die, dass anstatt der mangelnden Aethylen-

eine Parabindung vorhanden ist<sup>1)</sup>. Es ergeben sich unter dieser Voraussetzung die folgen drei möglichen Isomeriefälle:



Zu dieser Gruppe gehören also die um  $160^{\circ}$  siedenden Pinene: das rechtsdrehende **Australen** und das linksdrehende **Terebenthen**. Welche der obigen drei Formeln aber diesen Kohlenwasserstoffen zukommt ist gegenwärtig noch nicht bestimmbar.

Möglicherweise gehört hierher auch das bei  $175^{\circ}$  siedende **Meuthen**, welches zusammen mit Menthol im Pfeffermünzöl vorkommt. Dasselbe hat ebenfalls die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$ , ist also den Pinenen stellungsisomer.

Dagegen ist das **Lauren**, aus Lorberöl, vom Siedepunkt  $173$  und das nach Pesci bei  $171-172^{\circ}$  kochende **Phellandren**, aus *Phellandrium aquaticum* und *Anethum foeniculum*, vermuthlich einer anderen Gruppe zuzuzählen.

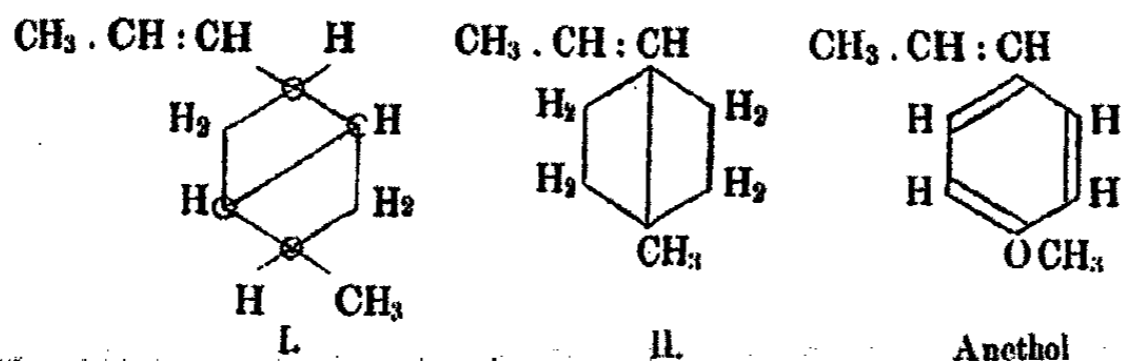
Das **Phellandren** kommt in den genannten Oelen zusammen mit Anethol,  $C_6H_4(CH:CH \cdot CH_3)(OCH_3)$ , vor und der Gedanke liegt daher sehr nahe, dass möglicherweise das Phellandren  $C_{10}H_{16}$  sich in den Pflanzen durch Reduction des Anethols  $C_{10}H_{12}O$  bildet, oder dieses durch Oxydation des erwähnten Terpens, und dass daher das letztere ebenfalls noch die Propenylgruppe enthält. Gestützt wird diese Vermuthung durch das ähnliche Verhalten des Anethols und Phellandrens gegen salpetrige Säure. Das Anethol liefert, wie Toennies<sup>2)</sup> gezeigt hat, ein Additionsproduct mit salpetriger Säure von der Formel  $C_{10}H_{12}O \cdot N_2O_3$ , und ebenso verhält sich auch Styrol, Phenylbutylen, Furfurbutylen, Amylen u. s. w.; d. h. alle diejenigen Verbindungen, welche eine olefinische Atomgruppe enthalten, vereinigen sich nach den bisherigen Erfahrungen in äquimolekularen Mengen mit  $N_2O_3$ . Von den natürlich vorkommenden Terpenen hat man bisher nur beim Phellandren ein solches Additionsproduct erhalten<sup>3)</sup>, und dies spricht also dafür,

<sup>1)</sup> Auf die durch Entstehung von Metabindungen zurückführbaren Isomerieverhältnisse soll hier, der geringeren Wahrscheinlichkeit halber, nicht eingegangen werden.

<sup>2)</sup> P. Toennies, diese Berichte XI, 1511 (1878); XII, 169 (1879); XIII, 1845 (1880); XX, 2982 (1887).

<sup>3)</sup> I. Pesci, Gazz. chim. 16, 225 (1886).

dass dieses Terpen von den übrigen durch die Anwesenheit einer olefinischen Seitenkette unterschieden ist. Es sind nun zwei Isomere von der Formel  $C_{10}H_{16}$  mit Propenyl und Methyl in der Parastellung möglich, welche ich zugleich mit dem Structurschema des Anethols zusammenstelle:



Von diesen beiden Formeln kann nur die erste dem Phellandren zukommen, denn dasselbe ist optisch activ. Aber auch für das zweite Schema scheint der entsprechende Körper bereits in dem Terpinen Wallach's<sup>1)</sup> gefunden zu sein. Dieser, ebenfalls die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  besitzende, um  $180^\circ$  siedende Kohlenwasserstoff vereinigt sich mit  $N_2O_3$  zu einem Additionsproduct, welches sich auf das vollständigste der entsprechenden Anetholverbindung analog verhält und daher nach Toennies' neuester Publication als Isonitrosnitrit, mit der Seitenkette  $-C \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} CH \begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} CH_3$ , anzusprechen ist.



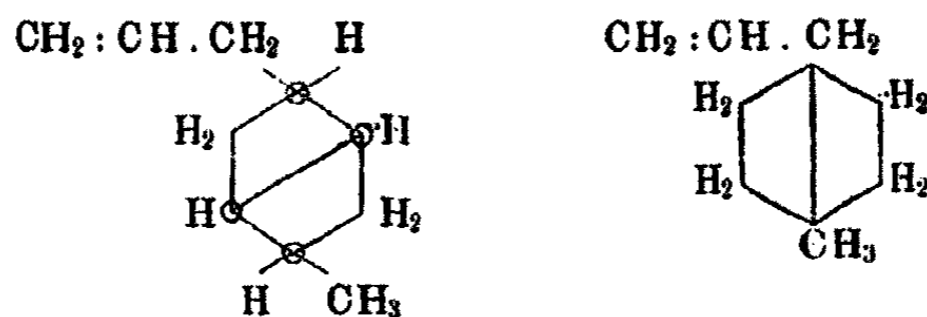
Das Terpinen ist optisch inactiv, wie es in der That die obige zweite Strukturformel verlangt, und auch im übrigen sind die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs mit dieser Formel in bestem Einklang. Das Terpinen sollte sich in diesem Falle, als ein möglichst symmetrisches Gebilde, durch besondere Beständigkeit auszeichnen und dies ist auch thatsächlich der Fall. Nach Wallach sind fast alle Terpene in Terpinen zu überführen, während dieses selbst kaum isomerisierbar zu sein scheint. Auch das Phellandren lagert sich durch Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure in Terpinen um. In diesem letzteren ist die Propenylgruppe wie im Anethol mit einem Kohlenstoffatom vereinigt, welches selbst nur an Kohlenstoff gebunden ist, im Phellandren dagegen ist das Propenyl an eine CH-Gruppe gekettet. In dieser Verschiedenheit beruht möglicherweise das abweichende Verhalten der Additionsproducte der beiden Terpene mit  $N_2O_3$ . Die Phellandrenverbindung scheint nämlich nach Pesci's Untersuchungen nicht ein Isonitrosnitrit wie die Anethol- und Terpinenverbindung, sondern

<sup>1)</sup> O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 280, 260 (1885); 289, 33 (1887); 241, 315 (1887).

ein Nitrosnitroproduct, mit der Seitenkette  $-\overset{\text{NO}}{\text{CH}}-\overset{\text{NO}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ , zu

sein<sup>1)</sup>. Auch diese vollkommene Gleichheit im chemischen Verhalten des Terpinens und des Anethols gegen Salpetrige Säure und die Abweichung, welche das Phellandren zeigt, stimmt also mit den oben angenommenen Constitutionsformeln dieser Kohlenwasserstoffe überein.

In dem aus den Beeren von *Laurus nobilis* gewonnenen, von mir **Lauren** genannten, bei ca. 183° siedenden Terpen liegt vermuthlich wieder ein Isomeres anderer Art vor. Das Lorbeeröl besteht nämlich aus einem Gemenge von Eugenol und Lauren. Nun ist nach **Tiemann's**<sup>2)</sup> Untersuchungen das Eugenol nicht eine Propenyl-, sondern eine Allylvorbindung  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}} : \overset{2}{\text{CH}_2})(\overset{3}{\text{O}} \overset{4}{\text{CH}_3})(\overset{5}{\text{O}}\text{H})$ , und es ist daher sehr leicht möglich, dass in dem Reductionsproduct, dem Lauren, ebenfalls die Allylgruppe vorkommt. Von den beiden möglichen, Allyl und Methyl in Parastellung enthaltenden Strukturformeln:



ist die zweite, da sie keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthält, ausgeschlossen — denn das Lauren ist optisch activ, nämlich linksdrehend. Das erste der beiden Schemata ist daher als der zur Zeit am meisten wahrscheinliche Ausdruck der Constitution des Laurens zu betrachten. Nicht unmöglich wäre es freilich, dass die Methylgruppe in diesem Terpen wie im Eugenol die Metastellung zum Allyl einnimmt. Darüber müssen besondere Versuche Aufschluss geben.

## § 12.

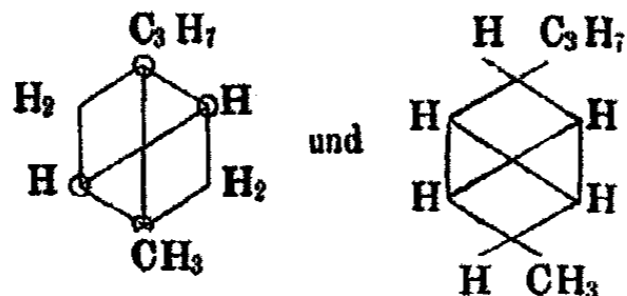
### C. Terpene ohne Aethylenbindung, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ .

Die in dieser Klasse vorkommende Anzahl von Isomeriefällen ist weit beschränkter als in den beiden vorher erörterten, ja es ist noch nicht ganz sicher, ob überhaupt mehr als ein chemisch charakterisierter Körper von dieser Art existirt, ob nämlich die optisch verschiedenen Camphene, um welche es sich hier handelt, auch strukturverschieden sind.

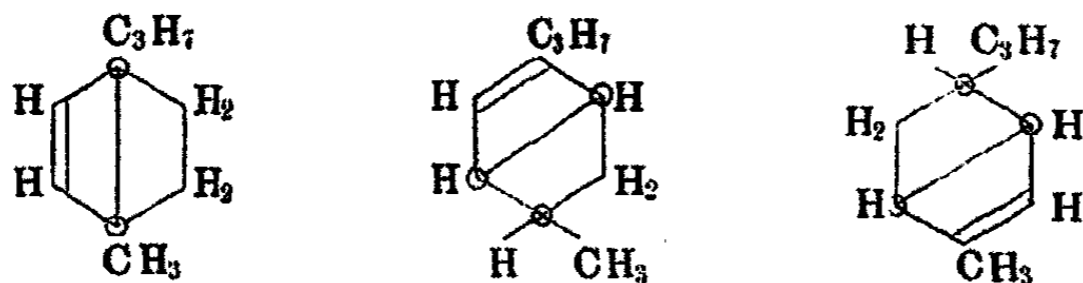
<sup>1)</sup> Im Phenylbutylen, Styrol, Furfurbutylen, welche sich nach **Toennies** ganz wie das Anethol verhalten, ist die olefinische Gruppe ebenfalls an ein nur mit Kohlenstoff verkettetes Kohlenstoffatom gebunden.

<sup>2)</sup> **Ferd. Tiemann** und **R. Kraaz**, diese Berichte XV, 2059 (1882).

Die Camphene enthalten, was im ersten Theil dieser Abhandlung nachzuweisen gesucht wurde, wahrscheinlich gar keine Aethylenbindungen und man wird daher an Stelle derselben, wie bisher, am wahrscheinlichsten Parabindungen annehmen dürfen. Es sind dann, immer Propyl und Methyl in den Orten 1:4 vorausgesetzt, nur zwei isomere Terpene möglich, und zwar:



Das optisch active, rechts- oder linksdrehende, Camphen entsteht aus dem Monochlorhydrid der Pinene, des Australens oder Terebenthens durch Entziehung der Salzsäure mittelst alkoholischem Kali oder auch stearinsäurem Alkali. Dem activen Camphen kann nur die erste der vorstehenden Constitutionsformeln zukommen, denn die zweite enthält kein van't Hoff-Le Bel'schen Kohlenstoffatom. Dass ein solches active Terpen aus den Additionsproducten der Pinene mit Halogenwasserstoff bildbar wäre, welche der drei möglichen Structurformeln:



den Pinenen auch zukommen möchte, ist ohne weiteres ersichtlich.

Das inactive Camphen entsteht sowohl aus rechtsdrehendem Australien, als auch aus linksdrehendem Terebenthen, wenn den Additionsproducten mit Halogenwasserstoff dieser durch benzoësaures oder essigsäures Alkali entzogen wird. Die hierbei frei werdenden starken Säuren bewirken die optische Inversion, was die schwache Stearinsäure nicht vermag. Man kann nun annehmen, dass die Ursache der optischen Neutralisation in der Erzeugung eines racemischen Gemenges besteht. Ebenso ist es aber möglich, dass die Inaktivität eine Folge von Symetrie in der Atomconfiguration des Körpers ist. In solchem Falle würde die oben angegebene zweite Formel die Constitution des inactiven Camphens ausdrücken und die

Entstehung desselben wäre dann durch eine Umlagerung des zuerst auftretenden activen und weniger stabilen Camphens zu erklären. Es fände also hier ein vollkommen analoger Vorgang wie bei der Erzeugung von inactivem Dipenten und ebensolchem Terpinen durch Umlagerung weniger symmetrischer, daher labiler Gebilde, des Pinens, Citrens etc., statt. Die letztere Annahme bezüglich der Constitution des inactiven Camphens halte ich daher zunächst für die wahrscheinlichere, der Versuch wird aber erst darüber entscheiden können, ob hier in der That ein besonderes chemisches Individuum oder ein racemisches Gemenge vorliegt.

## § 13.

## Sesquiterpene.

Ueber die Natur dieser Körper ist bisher nichts weiter bekannt, als dass die Mehrzahl derselben nach der Surationsformel  $C_{15}H_{24}$  zusammen gesetzt ist. Möglicherweise existiren auch Sättigungs-isomere, z. B.  $C_{15}H_{24}$ , doch weiss man darüber noch nichts bestimmtes. Eine durch Thatsachen begründbare Ansicht über die Structurverhältnisse der Sesquiterpene lässt sich daher zur Zeit nicht vorbringen.

Obwohl noch gar manche Zweifel über die chemische Constitution der Terpene zu lösen und zu diesem Zwecke noch viele Thatsachen festzustellen sind, so ist doch nunmehr eine Aufklärung in diesem bisher nahezu ganz dunklen Gebiete angebahnt. Wenn auch die hier vorgetragenen Anschauungen, wie zu erwarten steht, sich später als verbesserungsbedürftig herausstellen sollten, so wird, wie ich hoffe, dieser Versuch der Zusammenfassung der zur Zeit vorliegenden Erfahrungen nicht fruchtlos gewesen sein. Die einzelnen Annahmen, welche hier zu einer theoretischen Anschauung verknüpft sind, widersprechen, so weit ich übersehe, keiner der bekannten Thatsachen, sie bringen dieselben vielmehr in gegenseitigen Connex und sind ferner einer experimentellen Prüfung, somit auch einer Fortentwicklung fähig. Demnach leisten sie in der Hauptsache, was man behufs einer theoretischen Zusammenfassung von brauchbaren Hypothesen verlangen kann.

Durch das vorstehende ist es nun wohl auch zur Genüge nachgewiesen, wie werthvoll, ja wie nothwendig nicht nur das Studium der chemischen Eigenschaften, sondern auch der physikalischen Beziehungen der Terpene zur Aufklärung ihrer Structurverhältnisse ist.



Diese aus den chemischen Thatsachen allein abzuleiten, dürfte wohl hier geradezu als unmöglich bezeichnet werden. Man ist ja vielfach nicht einmal im Stande, den Sättigungszustand der Verbindungen aus ihren chemischen Reactionen mit Bestimmtheit festzustellen, d. h. anzugeben, ob und wie viele Aethylengruppen in der Molekel vorhanden sind. Denn manche Terpene, wie z. B. das Phellandren und Terpinen, vereinigen sich mit Halogenen oder ihren Wasserstoffsäuren gar nicht oder nicht zu fassbaren Producten, andere in diese Klasse gehörigen Körper addiren nicht in dem ihrem Sättigungsgrade entsprechenden Maasse, wie z. B. Carvol und Carvoxim, die nur eine Molekel Salzsäure oder Brom aufnehmen, obwohl sie zwei Aethylengruppen enthalten. Endlich geben manche Substanzen noch Additionsproducte, ohne mehr Aethylengruppen zu besitzen, wo also die Vereinigung eine ähnliche ist wie mit Krystallwasser, Krystallalkohol u. s. w. So verhält sich z. B. Camphen und noch manche sicher gesättigte Substanzen, wie das Cineol, Borneol etc., auf welche hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Zur Entscheidung der Frage, ob und wie viele Aethylengruppen in einem Terpen oder Abkömmling desselben vorkommen, ist aber die Bestimmung der Molekularrefraction ein zuverlässiges Hilfsmittel, immer werthvoll zur Controlle der auf chemische Thatsachen gestützten Annahmen, häufig aber das einzige Mittel zur Lösung der genannten Aufgabe.

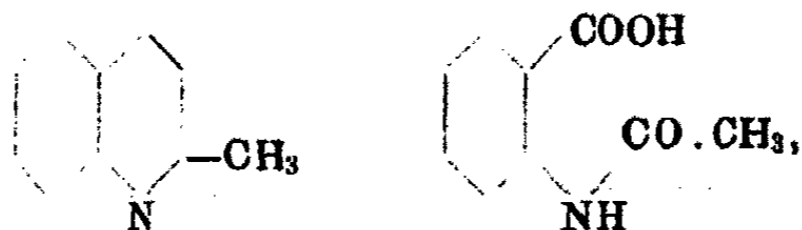
Auch die Dichte, die Brechungsindices und die Rotationsverhältnisse sind, obwohl diese Kriterien ebenso wie der Siedepunkt nur qualitative Kennzeichen darstellen, doch zur Charakterisirung der Terpenverbindungen und in nicht seltenen Fällen auch zur Feststellung ihrer Structurverhältnisse unentbehrlich.

Freiburg im Breisgau, im December 1887.

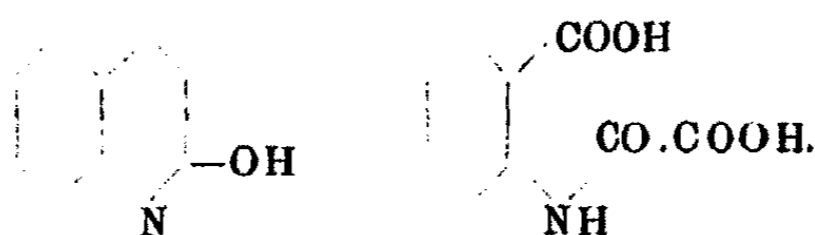
28. H. Zürcher: Zur Oxydation der Chinolin-*o*-sulfonsäure.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass bei der Oxydation von Chinolinderivaten nicht immer unter völliger Zerstörung des Benzolringes ausschliesslich Pyridincarbonsäuren entstehen, ist bekannt; man erhält aus Chinaldin Acetyl-*o*-amidobenzoësäure<sup>1)</sup>:



aus den Ammoniumverbindungen des Chinolins ähnliche Derivate der Anthranilsäure<sup>2)</sup> und endlich aus Carbostryl und anderen Chinolinderivaten Oxalyl-*o*-amidobenzoësäure<sup>3)</sup>:



Zufolge der hier mitgetheilten Beobachtung wird nun auch bei der Oxydation von Chinolin-*o*-sulfosäure mit Kaliumpermanganat ausser Chinolinsäure noch eine zweite Säure erhalten, welche der Benzolreihe zugehört, also durch Spaltung des Pyridinkerns entstanden sein muss.

Oxydirt man auch die reinste, aus synthetischem Chinolin gewonnene Sulfosäure nach der Vorschrift zur Darstellung von Chinolinsäure von O. Fischer und Renouf<sup>4)</sup>, so erhält man, nachdem aus dem concentrirten alkalischen Filtrate durch Schwefelsäure zuerst die sandigkörnige Chinolinsäure ausgefallen ist, namentlich bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge eine Menge von strohgelben Krystallnadeln, welche in Wasser, besonders in heissem, leicht löslich sind, weniger in Alkohol und nicht in Aether. Aus 90 g Chinolin wurden etwa 5 g dieser Substanz erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3077.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1284.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 333; XVI, 734; XIX, 2767.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 755.

Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Salzsäure rein weiss, zeigte stark ausgesprochen sauren Charakter, war schwefelhaltig und ergab bei der Analyse die Formel  $C_7H_7NSO_3$ :

	Berechnet	Gefunden
C	38.7	38.54 pCt.
H	3.2	3.5 „
S	14.8	25.06 „

Beim Erhitzen verkohlt sie ohne zu schmelzen.

Aus ihrer neutralen Lösung fallen Silber- und Zinnlösungen weisse Niederschläge. Verbindungen mit Mineralsäuren sind nicht zu erhalten.

Durch die Analyse des gut krystallisirten Silbersalzes wurde die Verbindung als zweibasische Säure erkannt; sie enthält also jedenfalls  $COOH$  und  $SO_2OH$ .

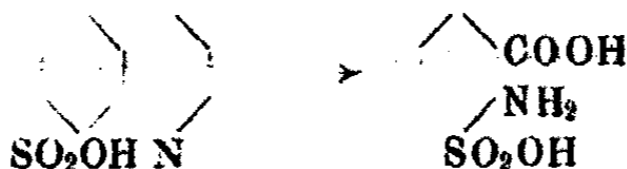
	Ber. für $C_7H_7NSO_3Ag_2$	Gefunden
Ag	50.1	49.53 pCt.
C	19.48	19.02 „
H	1.2	1.6 „

Anfangs glaubte ich, dass auch in dieser Säure ein Pyridinderivat, etwa von der Formel  $C_5NH_3 \begin{matrix} < COOH \\ < CH_2 \cdot SO_2OH \end{matrix}$  vorläge; dieselbe wäre hiernach ein Zwischenproduct der Oxydation der Chinolinsulfosäure zu Chinolinsäure, und hätte bei weiterer Einwirkung von Chamäleon durch gänzliche Verbrennung der Seitenkette in letztere Säure übergehen müssen. Indessen konnte bei der Behandlung mit der hierfür berechneten Menge oder auch mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung keine Spur von Chinolinsäure nachgewiesen werden, vielmehr wurde ein Theil der Verbindung vollständig zersetzt, während ein anderer Theil unverändert zurückgewonnen ward. Aus der vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirten klaren Lösung krystallisirten nach dem Ansäuern und Eindampfen nur noch einige Nadeln der ursprünglichen Substanz heraus. Auch beim Schmelzen mit Kali wurde die Säure nur unter Verharzung, nicht aber unter Entwicklung von Pyridin angegriffen.

Das entscheidende Resultat zur Ermittlung der Constitution ergab die Destillation mit Kalk. Beim vorsichtigen Erhitzen des innigen Gemenges von 1 Theil der Substanz mit ca. 5—6 Theilen gelöschtem Kalk im Kohlensäurestrom sammelte sich, allerdings unter erheblicher Verkohlung und in ungenügender Ausbeute, in der gekühlten Vorlage ein dunkles Oel, welches mit Wasserdampf übergetrieben vollständig farblos wurde und sich nunmehr durch den Geruch und die charakteristischen Reactionen (Violett-färbung mit Chlorkalklösung, Carbylaminreaction, Bildung eines Acetylderivates vom Schmelzpunkt  $114^\circ$ ) als Anilin zu erkennen gab. Aus dem Rückstand der Destillation mit

Wasserdampf konnten durch Extrahiren mit Salzsäure, Entfärben mit Thierkohle und vorsichtiges Eindunsten im Schwefelwasserstoffstrom die charakteristischen feinen Nadeln von salzsaurem Orthoamidophenol isolirt werden.

Die Säure zerfällt also unter Abspaltung von Kohlensäure zum Theil in Anilin und *o*-Amidophenol und ist deshalb kein Pyridin-, sondern ein Benzolderivat. Sie erscheint hiernach als eine Amidosulfobenzoësäure oder Sulfanilcarbonsäure,  $C_6H_5$   $\begin{matrix} \diagup COOH \\ | NH_2 \\ \diagdown SO_2OH \end{matrix}$  und zwar zufolge ihrer Bildung aus Chinolinsulfosäure als »benachbarte Amido-*m*-benzoësulfonsäure«:



Dieselbe ist endlich jedenfalls identisch mit der von Limpricht und v. Uslar<sup>1)</sup> beschriebenen Amidosulfobenzoësäure, welche durch Nitrirung und Amidirung aus *m*-Sulfobenzoësäure erhalten worden ist. Damit ist natürlich zugleich auch nachgewiesen, dass im letzteren Falle bei der Einwirkung von Salpetersäure die Nitrogruppe zwischen die beiden sauren Radicale der Sulfobenzoësäure eintritt.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

#### 29. Max Polonowsky: Ueber das Verhalten einiger Dioxime gegen Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

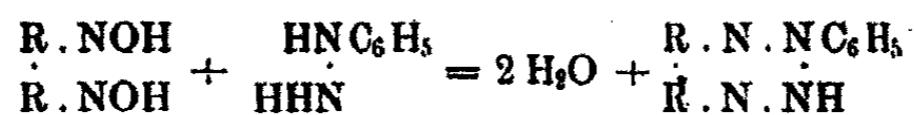
Wie Feod. Just<sup>2)</sup> gezeigt hat, reagirt Phenylhydrazin mit Aldoximen und Acetoximen zu gleichen Molekülen zwischen 100° und 150° unter Abspaltung von Hydroxylamin und Bildung der entsprechenden Hydrazinverbindungen der ursprünglichen Aldehyde resp. Ketone. Gelegentlich sei hierzu bemerkt, dass in den meisten Fällen schon ein einfaches Erwärmen der alkoholischen Lösung der Oxime mit Phenylhydrazin genügt, um die Reaction zu Stande zu bringen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 106, 29.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1205.

Wenn man z. B. Benzaldoxim in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade nur erwärmt, scheidet sich alsbald das Benzylidenphenylhydrazid vom Schmelzpunkt 152° krystallinisch aus.

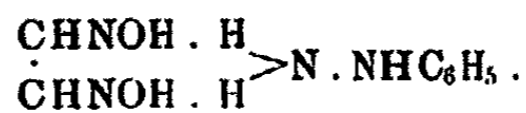
Ich beabsichtige, das Verhalten von Dioximen, insbesondere von solchen mit benachbarter Stellung der Isonitrosogruppen gegen Phenylhydrazin zu untersuchen, in der Meinung, dass vielleicht unter Wasserantritt ein geschlossener Ring mit 4 Stickstoffatomen sich bilden könnte, nach folgendem Schema:



Es stellte sich aber heraus, dass einige benachbarte Dioxime sich zwar gegen Phenylhydrazin etwas anders verhalten, als es von Just allgemein für alle Oxime angegeben wird, dass sie jedoch nicht in dem oben erwähnten Sinne reagiren.

Bringt man Glyoxim, in Alkohol gelöst, mit dem molecularen Gewichte Phenylhydrazin zusammen und erwärmt die Lösung eine kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten ein Krystallbrei ab, welcher, abgeseigt und aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 110° darstellt, also schon hienach verschieden ist vom Phenylhydrazid des Glyoxals, welches bei 170—171° schmilzt.

Der Analyse zufolge kann dieser Körper angesehen werden als ein Additionsproduct des Glyoxims mit Phenylhydrazin:

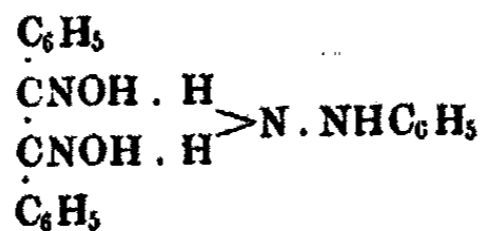


	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	48.98	48.83 pCt.
H	6.14	6.15 „
N	28.60	29.00 „

Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether. Er wird auch von concentrirter Natronlauge aufgenommen, scheidet aber im letzten Falle beim Erwärmen Tröpfchen von Phenylhydrazin ab; desgleichen wird er durch concentrirte Schwefelsäure gespalten in schwefelsaures Phenylhydrazin und Glyoxim, welches letzteres beim Verdünnen mit Wasser ausfällt. Dieses Verhalten spricht für die salzartige Natur des Additionsproductes, welche vielleicht durch den sauren Charakter des Glyoxims zu erklären wäre.

Ganz analog dem Glyoxim verhält sich aber auch das minder saure Diphenylglyoxim, das bei 207° schmelzende Dioxim des Benzils. Dasselbe giebt mit Phenylhydrazin unter gleichen Bedingungen weisse

Nadeln vom Schmelzpunkt 149 — 150°, welche zufolge der Analyse ebenfalls ein Anlagerungsproduct



darstellen.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
N 16.09	15.91 pCt.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers, sowie das Verhalten gegen Natronlauge und concentrirte Schwefelsäure sind ganz die gleichen wie die des Glyoximhydrazids.

Aber auch solche Dioxime, welche nicht zu den eigentlichen Glyoximen zu zählen sind, reagiren bisweilen analog. So z. B. das  $\beta$ -Naphtochinondioxim, welches ich aus dem  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtol durch Behandeln mit Hydroxylamin nach H. Goldschmidt<sup>1)</sup> dargestellt habe. Nur darf im letzteren Falle die Temperatur nicht über 50° gesteigert werden, da man sonst unter Stickstoffentwicklung nur einen braunen Syrup erhält. Erwärmt man aber ganz gelinde, so resultirt

auch hier das Anlagerungsproduct  $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_6 < \begin{array}{c} \text{NOH} \cdot \text{H} \\ \text{NOH} \cdot \text{H} \end{array} > \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , welches nach dem Abdunsten des Alkohols in langen Nadelbüscheln heraus krystallisirt. Diese bleiben auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol immer etwas gelblich, beginnen schon bei 105° zu erweichen und sind erst bei 138° vollständig geschmolzen.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
N 18.92	18.83 pCt.

Man hätte nun nach den hier angeführten Beispielen vielleicht glauben können, dass sämtliche Dioxime oder wenigstens diejenige mit Nachbarstellung der beiden Isonitrosogruppen mit dem basischen Phenylhydrazin unter Salzbildung zu reagiren geneigt seien. Dass hier aber keine besondere Regelmässigkeit vorliegt, geht aus dem Umstande hervor, dass z. B. der Diisonitrosobuttersäureester gegenüber dem Hydrazin ganz indifferent bleibt. Man müsste wohl erst die ganze Gruppe der Dioxime eingehend auf ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin untersuchen, ehe man von irgend welchen Regelmässigkeiten in dieser Hinsicht sprechen könnte.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2066.

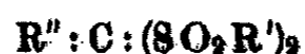
## 80. Emil Fromm: Zur Kenntniss der Disulfone.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

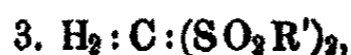
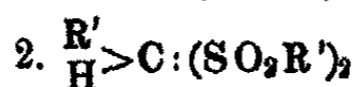
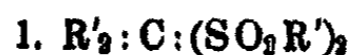
Es giebt zwei Arten von Disulfonen:

1. solche, in denen die Radicale  $-\text{SO}_2\text{R}'$  an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind und2. solche, welche die zwei Radicale  $-\text{SO}_2\text{R}'$  an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten.Von den Ersteren haben Otto und seine Schüler, von den Letzteren Baumann eine grössere Anzahl dargestellt und beschrieben <sup>1)</sup>.

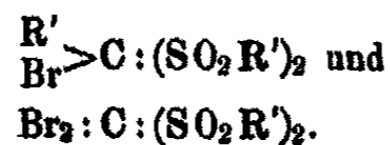
Die Disulfone, welche der allgemeinen Formel:



entsprechen, wurden von Baumann in drei Gruppen, und zwar nach den folgenden Typen eingetheilt:



von denen sich die letzteren Beiden durch grosse Reactionsfähigkeit auszeichnen. Es lassen sich nämlich in ihnen, wie schon Baumann zeigte, die Wasserstoffatome des Methanrestes mehr oder minder leicht durch Halogen ersetzen, wobei Verbindungen resultiren, die den folgenden Formeln entsprechen:



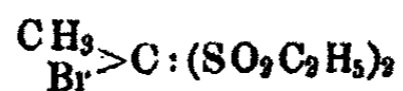
In den so gebildeten Substitutionsproducten werden die Halogene schon durch Kochen mit wässriger Kalilauge wieder abgespalten.

Eben dieser Reactionsfähigkeit wegen unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Baumann die nähere Untersuchung dieser Körper, insbesondere, um auf dem vorbezeichneten Wege zu Tri- und Tetrasulfonen zu gelangen.

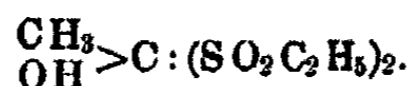
Dieser Zweck ist bisher noch nicht erreicht worden, ist aber, wie es scheint, auf einem anderen Wege zu erreichen.

<sup>1)</sup> s. Otto und Danköhler, Journ. f. prakt. Chemie XXX, 171 und 321, R. und W. Otto, Journ. für prakt. Chemie XXXVI, 401 ff., ferner Baumann, diese Berichte XIX, 2806, endlich R. Eskales und E. Baumann, diese Berichte XIX, 2815.

So oft nämlich die bromirten Disulfone mit Alkalien oder Alkalisalzen behandelt wurden, spaltete sich zwar Bromalkali ab, indessen trat niemals eine Substitution ein, vielmehr war in dem Reactionsgemisch nur freies — d. i. nicht bromirtes — Disulfon zu finden. Bringt man z. B. Aethylidendiäthylsulfonbromid <sup>1)</sup>

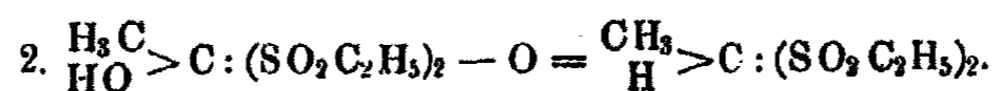
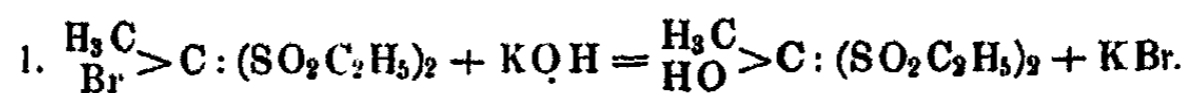


mit wässriger Kalilauge zusammen und erhitzt die Lösung einige Minuten zum Sieden, so erhält man zwar eine vollkommene Abspaltung des Broms, aber keineswegs den zu erwartenden Alkohol:



An Stelle dieses Körpers bildet sich vielmehr wider alle Erwartung das Diäthylsulfon zurück, das durch Ausschütteln mit Aether aus dem Reactionsgemisch gewonnen wird.

Diese Reaction stellt eine seltene Art von Reductionerscheinung dar, sie ist nur dann verständlich, wenn gleichzeitig ein Oxydationsprocess verläuft. Dies ist thatsächlich der Fall; denn man erhält immer nur einen, allerdings erheblichen, Theil des ursprünglichen Disulfons zurück; ein anderer Theil wird oxydirt, nach Beendigung der Reaction ist stets Schwefelsäure in der Flüssigkeit enthalten. Das Bromid wirkt also als ziemlich starkes Oxydationsmittel und oxydirt in diesem Falle in Ermangelung eines anderen leichter oxydirbaren Körpers einen Theil der eigenen Substanz:



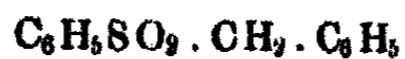
Auf einem anderen Wege bin ich indessen zu Substitutionen gelangt, über welche ich im Nachfolgenden vorläufig berichten möchte, veranlasst durch die Publication von Victor Meyer: »Ueber die negative Natur organischer Radicale <sup>2)</sup>«. In derselben spricht Victor Meyer sein Befremden darüber aus, dass die sonst so ähnlichen Gruppen SO<sub>2</sub> und CO sich darin nicht ähnlich seien, dass die Erstere nicht im Stande sei, den an das benachbarte Kohlenstoffatom geketteten Wasserstoffatomen saure Eigenschaften zu ertheilen, wie dies die Gruppe CO in analogen Fällen thut.

<sup>1)</sup> R. Eskales und E. Baumann, diese Berichte XIX, 2815.

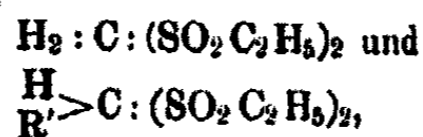
<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2947.



Diese sauren Eigenschaften, welche Victor Meyer beim Phenylsulfonphenylmethan

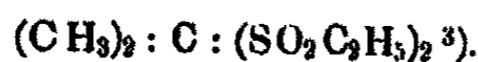


vergeblich suchte, zeigen nach meiner Erfahrung die Disulfone der Formeln:



zeigt auch, wie schon Michael und Comey fanden, die Phenylsulfonessigsäure<sup>1)</sup>.

Das Aethylidendiäthylsulfon vom Schmp. 75—78<sup>02)</sup> z. B. giebt in Wasser- und Alkohol- freiem Aether oder besser Benzol gelöst, eine reichliche Wasserstoffentwicklung, sobald man Natriummetall in diese Lösung bringt. Das entstehende Salz zersetzt sich schon durch die Feuchtigkeit der Luft, ist auch von den Natriumstücken, welche es inkrustirt, nicht wohl zu trennen. Daher nahm ich von einer Analyse dieses Salzes vorläufig Abstand und änderte den Versuch dahin ab, dass ich die Benzollösung des Disulfons zunächst mit Jodmethyl und dann mit Natrium versetzte. Die Wasserstoffentwicklung wurde durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler beschleunigt, dann die Benzollösung vom ausgeschiedenen Jodnatrium und überschüssigen Natrium abfiltrirt und zur Verjagung des Benzols und des unveränderten Jodmethyls eingedunstet. Der Rückstand, aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, bildete sternförmige Aggregate, welche sich durch ihren Schmelzpunkt, ihr Verhalten gegen Brom, ihre Destillirbarkeit, endlich durch die Analyse als identisch erwiesen mit dem von Baumann aus Dithioäthylmethylmethan dargestellten Diäthylsulfondimethylmethan:



Dieselbe Reaction tritt ein, wenn man eine alkoholische Lösung des Disulfons mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge kocht. Das bei diesen Reactionen entstehende Diäthylsulfondimethylmethan giebt, in reinem Benzol gelöst, mit Natrium keine Wasserstoffentwicklung mehr.

Während also nach Victor Meyer der Sulfonrest einerseits und der Phenylrest andererseits dem Wasserstoff der sie verbindenden

<sup>1)</sup> American chemical Journal 5, 118.

<sup>2)</sup> Der Schmelzpunkt ist von R. Eskales und E. Baumann in diesen Berichten XIX, 2814 irrthümlich auf 60<sup>0</sup> angegeben.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 2808.

Methylengruppe saure Eigenschaften nicht verleiht, sind, wie ich ausführte, zwei Sulfonylreste, und wie Michael und Comey zeigten, ein Sulfonylrest und ein Carboxyl dazu fähig.

Ueber weitere Versuche in dieser Richtung hoffe ich nächstens berichten zu können.

Freiburg i/Br., im Laboratorium des Prof. Baumann.  
Januar 1888.

### 31. Oswald Tschacher: Ueber die Condensation des *m*-Nitrobenzaldehydes mit Kohlenwasserstoffen.

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

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit machte Hr. Professor v. Baeyer die Beobachtung, dass der *m*-Nitrobenzaldehyd sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen nach seiner Methode durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur condensiren lässt, was bekanntlich bei dem Benzaldehyd nicht der Fall ist. Auf seine Veranlassung stellte ich eine ausführlichere Untersuchung dieses Gegenstandes an, deren Resultate ich im folgenden der Oeffentlichkeit übergebe, nachdem ich schon früher eine vorläufige Mittheilung<sup>1)</sup> darüber gemacht habe.

#### *m*-Nitrotriphenylmethan.

Lässt man eine Lösung von *m*-Nitrobenzaldehyd in Benzol mit etwa dem halben Volum concentrirter Schwefelsäure 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, so findet eine vollständige Condensation des Aldehydes mit dem Benzol statt, wobei sich das Benzol gelb und die Schwefelsäure dunkelbraun färbt. Zur Isolirung des Nitrotriphenylmethans wäscht man die von der Schwefelsäure getrennte Benzolschicht erst mit Sodalösung und dann zur Entfernung etwa noch vorhandenen Aldehydes mit Natriumbisulfit, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt das Benzol ab. Das zurückbleibende Oel erstarrt nach einiger Zeit zu Krystallen, welche durch Abpressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt werden können. Das so dargestellte *m*-Nitrotriphenylmethan bildet schöne farblose Krystalle vom

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2463.

Schmelzpunkt 90°. Die Analyse ergab folgende mit der Zusammensetzung  $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_5)_2H$  übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	78.89	78.65 pCt.
H	5.18	5.14 »
N	4.84	4.82 »

#### *m*-Nitrophenylditolylmethan.

In gleicher Weise wie Benzol wurde auch Toluol mit *m*-Nitrobenzaldehyd und Schwefelsäure behandelt. Die Reaction verläuft in diesem Falle schneller, so dass eine bis 40—50° betragende Temperaturerhöhung eintritt, die man durch Abkühlen verhindern muss, da in der Wärme eine reichlichere Bildung von harzigen Nebenproducten stattfindet. Nach 24 stündigem Stehen und häufigem Umschütteln wird die oben aufschwimmende Toluolschicht in der angegebenen Weise gereinigt und das Toluol abdestillirt. Das so erhaltene Oel erstarrt schnell zu Warzen, die nach dem Abpressen und dem Umkrystallisiren aus Ligroin farblose bei 85° schmelzende Krystalle von der Zusammensetzung  $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_4CH_3)_2H$  liefern.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	79.49	79.38 pCt.
H	5.99	5.96 »
N	4.41	4.42 »

#### *m*-Amidotriphenylmethan.

Das *m*-Nitrotriphenylmethan lässt sich mit Leichtigkeit in die entsprechende Amidoverbindung überführen, wenn man in die Eisessiglösung desselben allmählich Zinkstaub einträgt und schliesslich auf dem Wasserbade erwärmt. Die gebildete Base ist in verdünnter Salzsäure leicht, in concentrirter dagegen fast nicht löslich, und kann daher durch letztere leicht in Form des salzsauren Salzes rein abgeschieden werden. Die Zusammensetzung desselben ist  $C_{19}H_{15}NH_2 \cdot HCl$ .

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.01	11.97 pCt.

Aus der verdünnten wässrigen Lösung des Salzes scheidet Ammoniak die Base ab, welche durch Umkrystallisiren aus Aether in kurzen bei 120° schmelzenden Nadeln von der Zusammensetzung  $C_{19}H_{15}(NH_2)$  erhalten wird.

	Berechnet	Gefunden
C	88.03	87.94 pCt.
H	6.56	6.54 »

Durch passende Behandlung derselben mit Aethyl- oder Amylnitrit erhält man leicht das Triphenylmethan, mit allen bekannten Eigenschaften.

#### Acetyl-*m*-amidotriphenylmethan.

Das Amidotriphenylmethan löst sich unter Erwärmung im Essigsäureanhydrid, und hinterbleibt nach dem Verjagen des letzteren mittelst Alkohol als ein Oel, welches sich durch Ausspritzen der heissen alkoholischen Lösung in farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 115° verwandeln lässt. Die Zusammensetzung ist  $C(C_6H_4NHCH_3CO)(C_6H_5)_2H = C_{21}H_{19}NO$ .

	Berechnet	Gefunden
C	83.72	83.72 pCt.
H	6.37	6.32 »

#### *m*-Nitrotriphenylcarbinol.

Das *m*-Nitrotriphenylmethan ist gegen Oxydationsmittel beständiger als das Triphenylmethan, und es gelang mir nicht, dasselbe mit dem Fittig'schen Gemisch oder mit Chromsäure in Eisessiglösung zu oxydiren. Dagegen konnte es leicht durch Behandlung des gebromten Derivates mit essigsauerm Kali in das Carbinol übergeführt werden. Setzt man eine verdünnte Lösung des Nitrotriphenylmethan und der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstoff in dünnen Schichten dem Sonnenlichte aus, so verschwindet das Brom schnell, und man erhält nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ein schwer krystallisirendes Oel, welches offenbar die betreffende Bromverbindung  $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_5)_2Br$  ist. Erwärmt man dieselbe mit einer Lösung von essigsauerm Kali in Eisessig, so bildet sich der Essigsäureäther des Carbinols, welcher leicht durch Kalilauge verseift wird. Durch Umkrystallisiren des ätherischen Extractes aus Ligroin erhält man das Carbinol in schönen farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 75°, während das Triphenylmethanderivat bei 90° schmilzt. Die Zusammensetzung desselben ist der Analyse nach  $C(C_6H_4NO_2)(C_6H_5)_2(OH)$ :

	Berechnet	Gefunden
C	74.75	74.66 pCt.
H	4.91	5.05 »

#### *m*-Amidotriphenylcarbinol.

Behandelt man dies nitrirte Carbinol in Eisessiglösung mit Zinkstaub, so wird es in die Amidoverbindung übergeführt, welche durch Natronlauge in weissen Flocken abgeschieden wird. Löst man dieselben in verdünnter Salzsäure, so wird ebenso wie bei dem Amido-

triphenylmethan durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das chlorwasserstoffsäure Salz der Base gefällt:

Ber. für $C_{19}H_{15}O(NH_2HCl)$	Gefunden
Cl 11.39	11.37 pCt.

Löst man die abgeschiedene Base in Aether und krystallisirt 2—3 mal aus Aether um, so erhält man dieselbe in schönen farblosen, sternförmig angeordneten Krystallen, vom Schmelzpunkt  $155^{\circ}$ , während das Amidotriphenylmethan bei  $120^{\circ}$  schmilzt.

	Berechnet	Gefunden
C	82.90	82.81 pCt.
H	6.18	6.42 >

#### Acetyl-*m*-amidotriphenylcarbinol.

Durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid erhält man diese Verbindung als ein nur sehr langsam erstarrendes Oel, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in farblose bei  $164^{\circ}$  schmelzende Blättchen von Perlmutterglanz verwandelt werden kann. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel  $C_{21}H_{19}NO_2$  stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	79.49	79.28 pCt.
H	5.99	5.98 >

#### 32. H. Landolt: Ueber polaristrobometrisch-chemische Analyse.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Der Zweck vorliegender Arbeit ist, den Methoden der polaristrobometrischen Analyse eine möglichst sichere Rechnungsunterlage zu geben, und dieselben ferner in ein bestimmtes System zu bringen, welches neue Anwendungen voraussehen lässt.

#### Vorbemerkungen.

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens circularpolarisirender Substanzen, welche in einer Flüssigkeit gelöst sind, kommen bekanntlich folgende Grössen in Betracht:

$\alpha$  der für einen bestimmten Lichtstrahl (gewöhnlich  $D$ ) und bei einer bestimmten Temperatur (meist  $20^{\circ}$ ) beobachtete Drehungswinkel der Lösung. (In Kreisgraden und Decimalen derselben ausgedrückt.)

$l$  die Länge der angewandten Röhre. (In Decimetern.)

$d$  das spezifische Gewicht der Lösung. (Meist bestimmt bei der Temperatur  $20^{\circ}$  und bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$ .)

$p$  der Procentgehalt, d. h. die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung.

$q$  der Procentgehalt an inactivem Lösungsmittel.

$c = pd$  die Concentration, d. h. die Anzahl Gramme inactiver Substanz in 100 ccm Lösung.

Die aus diesen Beobachtungen berechnete sogenannte spezifische Rotation:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{lc} = \frac{100\alpha}{lpd} \quad (1)$$

gibt den Drehungswinkel an, welchen eine 1 dm lange Schicht der Lösung erzeugen würde, wenn in 1 ccm derselben 1 g active Substanz enthalten wäre. Der betreffende Werth ändert sich aber nicht nur mit der Wellenlänge des Lichtstrahles und der Temperatur, sondern er hängt in der Regel auch ab von der Beschaffenheit des Lösungsmittels sowie dem Procentgehalt  $c$  bzw. der Concentration  $p$ . Zur Angabe der Grösse  $[\alpha]$  gehört daher stets Auskunft über diese vier Punkte.

Die Zu- oder Abnahme, welche die spezifische Rotation fast aller circularpolarisirender Körper bei wechselnder Zusammensetzung der Lösungen zeigt und die von einer Veränderung der activen Moleküle durch die Flüssigkeit herrühren muss, kann dargestellt werden als abhängig von:

1) dem Procentgehalt an inactivem Lösungsmittel durch:

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2 \quad (2)$$

2) dem Procentgehalt an activer Substanz durch:

$$[\alpha] = a + bp + cp^2 \quad (3)$$

3) der Concentration durch:

$$[\alpha] = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c + \mathfrak{C}c^2 \quad (4)$$

wobei in vielen Fällen das dritte Glied dieser Formeln wegfällt.

Sollen die aus der Untersuchung einer Anzahl Lösungen bestimmten Constanten der Gleichungen (2) oder (3) gegenseitig umgerechnet werden, so hat man: <sup>1)</sup>

$$\begin{array}{l|l} a = A + 100B + 10000C & A = a + 100b + 10000c \\ b = -B - 200C & B = -b - 200c \\ c = C & C = c \end{array} \quad (5)$$

Formel (3) kann auch für Concentrationen und Formel (4) für Procentgehalte benutzt werden, wenn man das spezifische Gewicht der Lösung kennt und  $p = \frac{c}{d}$  bzw.  $c = pd$  setzt.

Sind ferner für eine active Substanz, deren Molekulargewicht  $M$  ist, durch Versuche die Constanten der Gleichung:

$$[\alpha] = a + bp + cp^2$$

bestimmt worden, und es handelt sich darum, diese letzteren so umzurechnen, dass sie für ein Derivat gelten, welchem das Molekulargewicht  $M_1$  zukommt und dessen Formel sein soll:

$$[\alpha]_1 = a_1 + b_1p + c_1p^2,$$

so müssen sämtliche Grössen der ersten Gleichung mit dem Verhältniss  $\frac{M}{M_1}$  multiplicirt werden, woraus für die neuen Constanten folgt:

$$a_1 = a \frac{M}{M_1} \quad b_1 = b \left(\frac{M}{M_1}\right)^2 \quad c_1 = c \left(\frac{M}{M_1}\right)^3 \quad (6)$$

Schliesslich ist in Betreff der häufig vorgenommenen Uebersetzung von Saccharimetergraden in Drehungswinkel bezogen auf den Strahl  $D$  noch Folgendes zu bemerken: Es wird hierzu für alle activen Substanzen gewöhnlich das Verhältniss:

$$1^\circ \text{ Ventzke (weisses Licht)} = 0.3455 \text{ Kreisgrade (Natriumlicht)}$$

benutzt<sup>2)</sup>, welches ich früher aus der von Schmitz<sup>3)</sup> für Rohrzucker gegebenen Formel:  $[\alpha]_D = 66.541 - 0.008415 \cdot c$  abgeleitet hatte. Durch

<sup>1)</sup> Wird in Formel (2)  $q = 0$  genommen, so folgt  $[\alpha] = A$ . d. h. die spezifische Drehung der Substanz ohne Lösungsmittel, und dasselbe resultirt, wenn man in Gleichung (3)  $p = 100$  setzt. Somit ist  $A = a + 100b + 10000c$ .

Die spezifische Rotation bei unendlicher Verdünnung ergibt sich, wenn in Formel (2)  $q = 100$  oder in Formel (3)  $p = 0$  gesetzt wird. Hiernach ist

$$a = A + 100B + 10000C.$$

Man hat ferner, da  $p + q = 100$  ist, die Gleichungen:

$$A + B(100 - p) + C(100 - p)^2 = A + 100B + 10000C + bp + cp^2$$

$$a + b(100 - q) + c(100 - q)^2 = a + 100b + 10000c + Bq + Cq^2$$

woraus die oben angeführten Beziehungen zwischen den Constanten  $Bb$  und  $Cc$  folgen.

<sup>2)</sup> Landolt, Optisches Drehungsvermögen. S. 162.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 1877, 1414.

directe Vergleichung eines Quarzkeil-Compensation besitzenden Halbschatten-Saccharimeters von Schmidt & Haensch mit zwei Halbschatten-Polaristrometern nach Laurent'schem und Lippich'schem System hat sich jedoch ergeben, dass erstens der betreffende Werth für Zuckerlösungen etwas höher liegt und zweitens verschiedene active Substanzen merkbar abweichende Zahlen geben. Die letztere Erscheinung wird offenbar durch die ungleiche Rotationsdispersion der Körper bedingt, welche bei der Aufhebung der Drehung des weissen Lichtes durch die Quarzkeile ins Spiel kommt. So ergaben eine Reihe theils von Hrn. Dr. Rathgen, theils von mir mit Lösungen verschiedenen Gehaltes angestellter Versuche die Zahlen:

I Theilstrich Ventzke. (Gaslampe) =

Rohrzucker <sup>1)</sup> . . . . .	0.3465 ± 0.0005	Kreisgrade (Na-Flamme)
Milchzucker <sup>2)</sup> . . . . .	0.3452 ± 0.0002	»
Traubenzucker . . . . .	0.3448 ± 0.0008	»
Invertzucker . . . . .	0.3432 ± 0.0007	»
Cholesterin (in Chloroform)	0.3416 ± 0.0012	»
Terpentinöl . . . . .	0.3494 ± 0.0009	»

Es zeigt sich also, dass jede Substanz eines besonderen Umrechnungsfactors bedarf, welcher erst durch Versuche bestimmt werden muss; ausserdem ändern sich die Zahlen auch noch mit der Concentration in geringem Grade. Man wird daher besser thun, die Apparate mit Quarzkeil-Compensation und Beleuchtung mit weissem Licht überhaupt nicht zur Bestimmung von specifischen Drehungen  $[\alpha]_D$  zu verwenden, sondern dafür stets die eigentlichen Polaristrometer zu gebrauchen.

Was die Concentration betrifft, so ist in manchen Fällen nicht ausser Acht zu lassen, dass dieselbe einen etwas verschiedenen Werth

<sup>1)</sup> Aus der von Tollens (diese Berichte 1877, 1403—1884, 17 21) gegebenen Formel:

$$[\alpha]_D = 66.386 + 0.015035\rho - 0.033986\rho^2$$

resultirt, wenn  $\rho = 23.680$ , d. h. dem Procentgehalt einer Zuckerlösung von der Concentration 26.048 (M. cbm.) und dem spec. Gewicht 1.1 bei 17.5° gesetzt wird:

$$1^o \text{ Ventzke} = 0.3465 \text{ Kreisgrade (Strahl D)}.$$

Die in der Folge angeführte Formel:

$$[\alpha]_D = 66.670 - 0.00095 \cdot c,$$

in welcher die Concentrationen auf wahre Cubikcentimeter sich beziehen, liefert, da  $c = 26.408$  (M. ccm) dem Werthe 26.108 (w. ccm) entspricht, die Beziehung:

$$1^o \text{ Ventzke} = 0.3468 \text{ Kreisgrade (Strahl D)}.$$

<sup>2)</sup> Berechnet aus 17 Versuchen von Schmüger. Diese Berichte 1880, 1925—1927.



annimmt, je nachdem man als Volumeinheit wahre Cubikcentimeter oder sogenannte Mohr'sche benutzt. Zur Ermittlung der specifischen Rotation activer Körper, d. h. bei wissenschaftlichen Untersuchungen sind meist die ersteren zu Grunde gelegt und somit z. B. 100 ccm-Kölbchen angewandt worden, deren Marke durch Einwiegen von 99.72 g Wasser von 20° festgestellt war; man hat ferner die Lösungen bei dieser Temperatur abgemessen, sowie auch die specifischen Gewichte bei 20° bezogen auf Wasser von 4° bestimmt. In der Saccharimetrie haben dagegen 100 ccm-Kölbchen Anwendung gefunden, welche nach dem Vorschlage von Mohr durch Einwiegen von 100 g Wasser von 17.5° geaicht sind, und dieses Volum wird auch bei Herstellung der Normallösung mit 24.048 g Zucker benutzt, deren Ablenkung an der Ventzke'schen Scala 100° betragen soll<sup>1)</sup>. Will man die Concentration einer Lösung, welche mit Mohr'schen Kölbchen und bei 17.5° dargestellt wurde, umrechnen in diejenige, welche auf wahre Cubikcentimeter und die Temperatur 20° sich bezieht, so muss die erstere durch 0.9977 dividirt werden. Umgekehrt würden die mit Mohr'schen Concentrationen (oder mit  $p$   $d_{17.5}^{20}$ ) berechneten specifischen Drehungen mit jenem Factor zu multipliciren sein, wenn man die andere Volumeinheit zu Grunde legen will.

Von den verschiedenen Zusammensetzungen, welche die circularpolarisirenden Lösungen besitzen können, sollen folgende betrachtet werden, und zwar unter Prüfung der Frage, wie weit es möglich ist, aus dem beobachteten Drehungswinkel den Gehalt an activer Substanz abzuleiten.

## 1.

*Lösungen, welche bloss aus einem activen Körper und einer inactiven Flüssigkeit bestehen.*

Die Verhältnisse gestalten sich hier auf zweierlei Art, je nachdem die specifische Drehung der Substanz von der Concentration nur in geringem oder andererseits in starkem Grade abhängig ist.

A. Hat die Bestimmung der specifischen Rotation eines Körpers ergeben, dass dieselbe constant bleibt, d. h. die Drehungswinkel sich genau proportional den Concentrationen verhalten, so wird der Gehalt ( $c$  oder  $p$ ) einer unbekanntenen Lösung zufolge Gleichung (1) einfach gefunden werden aus:

$$c = \frac{100 \alpha}{[\alpha]l} \quad p = \frac{100 \alpha}{[\alpha]l} \quad (7)$$

<sup>1)</sup> Dies gilt wenigstens für die in der optischen Werkstätte von Schmidt & Haensch in Berlin hergestellten Saccharimeter.

Diese Formel kann aber auch bei den Substanzen Anwendung finden, deren spezifische Drehung keine erhebliche Veränderlichkeit zeigt, indem für viele Zwecke hinreichend genaue Resultate erhalten werden, wenn man für  $[\alpha]$  einen mittleren Werth einsetzt. So lässt sich die obige Berechnungsweise bei folgenden Körpern anwenden.

1. Rohrzucker. Die altbekannte Bestimmungsmethode dieser Substanz mittelst der Polarisationsapparate, speciell der optischen Saccharimeter gründet sich auf die Annahme der vollständigen Proportionalität zwischen Drehung und Concentration. Wie aber die Untersuchungen von Schmitz und Tollens dargethan haben, nehmen die Werthe von  $[\alpha]$  mit steigendem Gehalt der Lösungen etwas ab, und zwar lässt sich die Verminderung durch die bis  $c = 30$  geltenden Formeln <sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Die erste dieser Formeln habe ich aus nachstehenden Beobachtungen von Tollens (diese Berichte X, [1877] 1409 — XVII, [1884] 1756) und Schmitz (diese Berichte X, 1414. Zeitschr. des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches 1878, 48) nach der Methode der kleinsten Quadrate neu berechnet:

c	$[\alpha]_D$		$\delta$	Beobachter
	Beobacht.	Rechnung		
4.454	66.671	66.626	- 0.045	T. 1877. No. 2
5.087	66.609	66.620	+ 0.011	S. Lösung No. VII.
10.382	66.574	66.570	- 0.004	S. Lösung No. VI.
10.842	66.532	66.566	+ 0.034	T. 1877. Mittel aus No. 5 u. 6.
18.144	66.488	66.496	+ 0.008	S. Lösung No. V.
18.869	66.466	66.489	+ 0.024	T. 1877. Mittel aus No. 10, 11, 12.
27.594	66.441	66.406	- 0.034	S. Lösung No. IV.
27.711	66.397	66.405	+ 0.009	T. 1884. Lösung No. X.

Die Rechnung ergab:

$$[\alpha]_D = 66.669 - 0.009545 \cdot c$$

wofür aber ohne Nachtheil der oben angeführte einfachere Ausdruck gesetzt werden kann. Die zweite Formel folgt aus der ersten durch Division mit 0.9977.

Schmitz hat als spezifische Gewichte  $d_4^{20}$ , Tollens dagegen  $d_4^{17.5}$  genommen, welche Abweichung ausser Betracht gelassen werden kann. (S. Th. Thomsen, diese Berichte XIV, 1651.)

Eine früher von Schmitz (a. a. O.) gegebene und oft angewandte Formel lautete:

$$[\alpha]_D = 66.541 - 0.008415 \cdot c$$

Dieselbe schliesst sich aber den Tollens'schen Beobachtungen nicht so gut an wie die neue.

$$[\alpha]_D^{20} = 66.67 - 0.0095 \cdot c \text{ (Wahre ccm. } d_4^{20}\text{)}$$

$$[\alpha]_{D'}^{20} = 66.82 - 0.0096 \cdot c \text{ (Mohr ccm. } d_{17.5}^{20}\text{)}$$

darstellen. Aus denselben folgt:

	für $c = 5$	10	15	20	25	30
(Wahre ccm) $[\alpha]$	66.62	66.58	66.53	66.48	66.43	66.38
(Mohr ccm) $[\alpha]$	66.78	66.73	66.68	66.63	66.58	66.54.

Nimmt man eine Mittelzahl und zwar:

$$[\alpha]_{D'}^{20} = 66.5 \text{ für w. ccm, } [\alpha]_{D'}^{20} = 66.65 \text{ für M. ccm,}$$

so erhält man aus dem beobachteten Drehungswinkel die Concentration durch:

$$c = 1.5038 \frac{\alpha}{l} \text{ für w. ccm, } c = 1.5004 \frac{\alpha}{l} \text{ für M. ccm,}$$

welche Formeln bei den extremen Zuckergehalten 5 und 30 die Abweichungen +0.01 bzw. -0.05 vom wahren Werthe liefern.

Will man die Veränderung der specifischen Rotation in Rücksicht ziehen und also noch genauer rechnen, so lässt sich hierzu der von Schmitz<sup>1)</sup> gegebene Ausdruck:

$$c = 0.75063 \alpha + 0.0000766 \alpha^2 \text{ (w. ccm)}$$

anwenden, in welchem  $\alpha$  der für eine Schicht von 2 dm beobachtete Drehungswinkel bedeutet.

2. Milchzucker. Die specifische Drehung wässriger Lösungen desselben hat Schmöger<sup>2)</sup> bis zu dem Procentgehalte 36 ( $c = 41.5$ ) vollständig constant gefunden, und er giebt für das Hydrat  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$  den Werth:

$$[\alpha]_{D'}^{20} = 52.53 \text{ (w. ccm } d_4^{20}\text{)}$$

Durch Temperaturerhöhung vermindert sich die Rotation, und zwar nimmt in der Nähe von 20° der obige Werth für je 1° um 0.075 zu oder ab.

Krystallisirter Milchzucker zeigt unmittelbar nach der Auflösung Birotation, welche durch Erwärmen rasch in die constante Drehung übergeführt werden kann. Löst man aber bei 100° entwässerten Zucker in kaltem Wasser, so zeigt die Flüssigkeit anfangs eine niedrigere Rotation als die normale, und geht bei gewöhnlicher Temperatur nach

<sup>1)</sup> Zeitschr. des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reichs 1879, 950. Mit Hilfe der obigen Formel hat Schmitz bekanntlich ausführliche Tabellen berechnet, sowohl für die Polarisationsapparate mit Kreistheilung als auch die Quarzkeil-Saccharimeter mit Ventzke'scher Skale (a. a. O. 1880, 385).

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1922.

einigen Stunden, beim Erhitzen sofort in diese über. Schmüger<sup>1)</sup>, Erdmann<sup>2)</sup>.

3. Maltose.  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ . Rechtsdrehend. Meissl<sup>3)</sup> giebt für die Abhängigkeit der spezifischen Drehung vom Procentgehalt wässriger Lösungen und deren Temperatur die Formel:

$$[\alpha]_D^t = 140.375 - 0.01837 \cdot p - 0.095 t \text{ (w. cbcm. } d_4^{17.5}\text{)},$$

welche für  $p = 5$  bis  $35^0$  und  $t = 15$  bis  $35^0$  gilt. Hieraus folgt, wenn  $t = 20^0$  genommen wird:

für $p =$	5	10	15	20	25	30	35
$[\alpha] =$	138.38	138.29	138.20	138.11	138.02	137.92	137.83.

In Folge der relativ geringen Aenderung dieser Zahlen liefert ein Mittelwerth, z. B.

$$[\alpha]_D^{17.5} = 138.3 \text{ oder } [\alpha]_D^{20} = 138.1,$$

bei Einsetzung in Formel (7) Resultate, deren Fehler selbst bei  $p = 30$  noch innerhalb der hundertstel Procente bleibt.

4. Raffinose (Melitose).  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$ . Rechtsdrehend. Für die spezifische Rotation wässriger Lösungen fanden: a) Scheibler<sup>4)</sup> mittels des Quarzkeilsaccharimeters  $[\alpha]_D^{17.5} = 103.9$  bis  $104.0$  für  $c = 5$  bis  $16$ . b) Tollens<sup>5)</sup> mittels Halbschattenapparat und Natriumlicht  $[\alpha]_D^{20} = 104.44$  und  $104.0$  für  $c = 10$ . c) Rischbiet und Tollens<sup>6)</sup>  $[\alpha]_D^{20} = 102.41; 103.17; 104.39; 104.9$  für  $c = 10$ . d) v. Lippmann<sup>7)</sup>  $[\alpha]_D = 104.96$  für  $p = 2.67$ . e) Endlich berechnet Tollens<sup>8)</sup> aus Angaben von Loiseau  $[\alpha]_D = 105.7$  und von Ritthausen  $[\alpha]_D = 104.0$ .

Aus allen diesen Angaben geht hervor, dass die spezifische Drehung jedenfalls sehr wenig von der Concentration abhängig ist und für dieselbe im Mittel gesetzt werden kann:

$$[\alpha]_D^{20} = 104.5.$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1915, 2130.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2180.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. (2), 25, 114.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 1779.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVIII, 2616. — Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1885, 1035.

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. 232, 169. — Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1886, 214.

<sup>7)</sup> Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1886, 133.

<sup>8)</sup> Ann. Chem. Pharm. 232, 170.

In Alkohol von 75 pCt. gelöst zeigt nach Scheibler die Raffinose gleiche Drehung wie in Wasser.

5. Dextrose. Für die Veränderlichkeit der spezifischen Rotation des Dextroseanhydrids mit dem Procentgehalt der Lösungen ist von Tollens<sup>1)</sup> die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = 52.50 + 0.0188 \cdot p + 0.00052 \cdot p^2 \quad (\text{w. cbcm. } d_4^{20})$$

gegeben worden, woraus folgt für:

$$\begin{array}{cccccc} p = & 5 & 10 & 15 & 20 & 25 & 30 \\ [\alpha] = & 52.61 & 52.74 & 52.90 & 53.08 & 53.29 & 53.53. \end{array}$$

Bei Lösungen bis zu 20 g in 100 cbcm kann constant

$$[\alpha]_D^{20} = 53.0$$

gesetzt werden. Für grössere Concentrationen liefert eine von mir neu berechnete Formel:

$$p = 0.948 \cdot \alpha - 0.0032 \cdot \alpha^2$$

in welcher  $\alpha$  den Drehungswinkel für 2 dm Rohrlänge bezeichnet, genauere Resultate.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2238. — Die ursprüngliche Formel von Tollens lautet:

$$[\alpha]_D^{20} = 52.50 + 0.018796 \cdot p + 0.0005168 \cdot p^2$$

und zwar ist dieselbe aus Beobachtungen mit  $p$  bis zu 32 pCt. abgeleitet worden; für Lösungen unter 30 pCt. genügt der obige einfachere Ausdruck.

Für Dextrosehydrat ergibt sich durch Umrechnung nach Formel (6), wobei  $\frac{M}{M_1} = \frac{180}{198} = 0.90909$  ist:

$$[\alpha]_D^{20} = 47.73 + 0.015534 \cdot p + 0.0003883 \cdot p^2.$$

<sup>2)</sup> Dieselbe schliesst sich beispielsweise einigen Beobachtungen von Tollens (diese Berichte IX, 1535 und XVII, 2236) in folgender Weise an:

$\alpha$ für 2 dm	$p$ berechnet	$p$ angewandt	$\delta$
19.94	17.63 pCt.	17.60 pCt.	+ 0.03
21.38	18.81 »	18.62 »	+ 0.19
38.46	31.73 »	31.61 »	+ 0.12
52.155	40.74 »	40.74 »	0.00
57.43	43.89 »	43.99 »	- 0.10
65.09	48.16 »	48.87 »	- 0.71

Löst man feste Dextrose in Wasser, so zeigt bekanntlich die Flüssigkeit anfangs Birotation, welche durch Erwärmen oder 24stündiges Stehen zu zerstören ist.

6. Lävulose. Die Linksdrehung wässriger Lösungen vermehrt sich bei Zunahme der Concentration und ferner wird sie mit steigender Temperatur kleiner. Die einzig zuverlässigen Versuche sind die von Herzfeld<sup>1)</sup> und Winter<sup>2)</sup> angestellten, zu welchen krystallisirte aus Inulin gewonnene Lävulose gedient hatte. Aus denselben folgt, dass die Abhängigkeit der specifischen Rotation von dem Procentgehalte bei der Temperatur 20° durch<sup>3)</sup>:

$$[\alpha]_D^{20} = -69.53 - 0.0935 \cdot p \quad (w. \text{ ccm. } d_4^{20})$$

ausgedrückt werden kann, wonach man hat:

für $p =$	5	10	15	20	25	30
	$[\alpha]_D^{20} = -70.00$	$-70.47$	$-70.93$	$-71.40$	$-71.87$	$-72.34$

Ueber den Einfluss der Wärme auf das Drehungsvermögen der Lävuloselösungen liegen Versuche von Herzfeld<sup>4)</sup> vor, nach welchen zwischen 20° und 40° für eine Temperaturzunahme von 1° die Werthe von  $[\alpha]_D^{20}$  sich um je 0.5 verkleinern, und zwar gilt diese Zahl ziemlich gleichmässig für alle Procentgehalte zwischen 10 und 40.

Nach Winter<sup>5)</sup> besitzt die Lävulose gelöst in absolutem Alkohol eine viel niedrigere specifische Drehung, nämlich

$$[\alpha]_D^{20} = -47.0 \quad \text{für } p = 7.78.$$

7. Invertzucker. Die specifische Drehung des aus Rohrzucker durch Einwirkung verdünnter Säuren dargestellten Invertzuckers zeigt eine grosse Veränderlichkeit, und zwar ist dieselbe beeinflusst durch:

a) Die Concentration. Hierüber hat Gubbe<sup>6)</sup> Versuche mit Flüssigkeiten angestellt, welche durch mehrstündiges Erhitzen von

<sup>1)</sup> Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1884, 445 und 1886, 114.

<sup>2)</sup> Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 797.

<sup>3)</sup> Herzfeld hatte die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = -77.81 + 0.0935 \cdot q$$

gegeben, woraus durch Umrechnung auf  $p$  und Berücksichtigung der neueren Versuche von Winter, welche für  $p = 20$  zu dem Werthe  $[\alpha]_D^{20} = -71.4$  führten, der oben angegebene Ausdruck sich ableitet.

<sup>4)</sup> Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1884, 444.

<sup>5)</sup> Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 807.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 1885, 2207. Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1884, 1345.

Rohrzuckerlösungen mit Oxalsäure auf 60° erhalten worden waren, und die auf je 100 Th. Invertzucker 1 Th. jener Säure enthielten. Bei der Temperatur 20° wurde für die Abhängigkeit vom Procentgehalt an Wasser gefunden:

$$[\alpha]_D^{20} = -23.305 + 0.01648 \cdot q + 0.000221 \cdot q^2 \quad (\text{w. ccm. } d_4^{20}),$$

welche Formel bezogen auf  $p$  übergeht in:

$$[\alpha]_D^{20} = -19.447 - 0.06068 \cdot p + 0.000221 \cdot p^2.$$

Dieser Ausdruck gilt bis  $p = 68$  pCt. Für schwächere Lösungen hat Gubbe mit Zugrundelegung der Concentration  $c$  die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = -19.657 - 0.0361 \cdot c \quad (\text{w. ccm. } d_4^{20})$$

aufgestellt, deren Gültigkeit bis  $c = 35$  geht. Nach derselben ist:

für $c =$	5	10	15	20	25	30
$[\alpha]_D^{20} =$	-19.84	-20.02	-20.20	-20.38	-20.56	-20.74.

b) Die Temperatur. Die spezifische Drehung nimmt mit steigender Temperatur stark ab, und zwar nach Tuschmid<sup>1)</sup> zwischen 5 und 35° für je 1° um 0.32, wenn  $c = 17.21$ . Gubbe giebt die genaueren Ausdrücke:

für  $t = 0$  bis 30°

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0.3041(t - 20) + 0.00165(t - 20)^2,$$

für  $t = 20$  bis 100°

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0.3246(t - 20) - 0.00021(t - 20)^2.$$

c) Die Art, sowie die Menge der zur Inversion angewandten und noch in der Flüssigkeit befindlichen Säure. Wie Gubbe fand, ändert die Oxalsäure die spezifische Drehung nicht, wohl aber bringen Salzsäure und Schwefelsäure eine Erhöhung derselben hervor. Diese letztere beträgt bei 9procentigen Invertzuckerlösungen für je 1 g darin befindlicher Salzsäure 0.362, für 1 g Schwefelsäure 0.170. (Geltend bis zu 3 g HCl und 5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.) Diese Werthe scheinen sich aber bei höheren Concentrationen sehr zu vermindern, jedoch liegen genaue Versuche hierüber nicht vor.

d) Von der Dauer und Höhe der Erhitzung während der Inversion. Bei dem bekannten Clerget'schen Verfahren werden die Rohrzuckerlösungen mit 5 Volumprocent concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.188 = 38 pCt. HCl) 15 Minuten lang auf 67—70° erwärmt und dann

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 2, 235.

rasch abgekühlt (Creydt<sup>1)</sup>). Erhitzt man länger oder höher, so vermindert sich die Rotation in Folge beginnender Zersetzung.

e) Ferner erleidet der Invertzucker eine Veränderung des Rotationsvermögens, wenn reine säurefreie Lösungen im Vacuum bis zur Syrupdicke abgedampft werden, und zwar zufolge partieller Bildung von Entwässerungsproducten (rechtsdrehendem Lävulosan?). Nach dem Wiederauflösen kann sich Rechtsdrehung zeigen oder eine viel schwächere Linksdrehung als die normale. Die letztere wird aber hervorgerufen durch Zusatz von Salzsäure und mehrstündiges Stehenlassen in der Kälte oder kurzes Erwärmen auf 67—70°. Degener<sup>2)</sup>, Herzfeld<sup>3)</sup>.

f) Endlich ist daran zu erinnern, dass bekanntlich die Invertzuckerlösungen durch Zusatz anderer Stoffe, wie Alkohol, Bleiessig oder Kalk eine sehr bedeutende Verminderung ihres Rotationsvermögens und sogar Uebergang in Rechtsdrehung erfahren.

8. Galactose (Lactose). Rechtsdrehend. Für die Abhängigkeit der specifischen Rotation wässriger Lösungen von deren Procentgehalt und Temperatur hat Meissl<sup>4)</sup> gefunden:

$$[\alpha]_D^{20} = 83,883 + 0,0785 \cdot p - 0,209 t \text{ (w. ccm. } d_4^{17,5}\text{)},$$

welcher Ausdruck für  $p = 5$  bis  $35$ , und  $t = 10$  bis  $30^\circ$  gilt.

Rindell<sup>5)</sup> giebt die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = 83,037 + 0,199 \cdot p - (0,276 - 0,0025 \cdot p) t \text{ (M. ccm.?)},$$

geltend für  $p = 11$  bis  $20$  und  $t = 4$  bis  $40^\circ$ . Aus derselben folgt z. B. für  $p = 15$  und  $t = 20$  der Werth  $81,25$ , während die Formel von Meissl  $80,88$  oder bezogen auf Mohr'sche ccm  $81,07$  giebt.

Frisch gelöste Galactose zeigt Birotation, welche bei gewöhnlicher Temperatur erst nach etwa 6 Stunden in die normale Drehung übergeht.

B. Zeigt sich das Drehungsvermögen einer Substanz in solchem Grade von der Concentration abhängig, dass die einfache Formel:

$$c = \frac{100\alpha}{[\alpha]l}$$

nicht mehr anwendbar ist, so müssen andere Rechenverfahren eingeschlagen werden. In allen denjenigen Fällen, in welchen die Veränderlichkeit der specifischen Rotation sich durch eine lineare Gleichung ausdrückt und also die dritten Glieder der Formeln (3) und

<sup>1)</sup> Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 158.

<sup>2)</sup> Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1886, 344.

<sup>3)</sup> Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 908.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 22, 97.

<sup>5)</sup> Scheibler, Neue Zeitschr. für Zuckerindustrie 4, 170.



(4) nicht auftreten, kann man den Gehalt einer Lösung finden, indem man setzt:

$$a + bp = \frac{100a}{ldp} \quad \text{oder} \quad \mathfrak{A} + \mathfrak{B}c = \frac{100a}{lc},$$

woraus folgt:

$$p = -\frac{a}{2b} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{2b}\right)^2 + \frac{100}{b} \cdot \frac{a}{ld}} \quad (8a)$$

$$c = -\frac{\mathfrak{A}}{2\mathfrak{B}} \pm \sqrt{\left(\frac{\mathfrak{A}}{2\mathfrak{B}}\right)^2 + \frac{100}{\mathfrak{B}} \cdot \frac{a}{l}} \quad (8b)$$

Diese für die Rechnung unbequemen Ausdrücke wird man nur dann anwenden, wenn für die active Substanz bloß die Formeln (3) oder (4) gegeben sind. Kann man auf die Beobachtungen selbst zurückgehen, so ist es einfacher, aus denselben die Constanten einer Gleichung von der Form:

$$p = a_1 \frac{a}{l} + b_1 \left(\frac{a}{l}\right)^2 \quad (9a)$$

$$c = \mathfrak{A}_1 \frac{a}{l} + \mathfrak{B}_1 \left(\frac{a}{l}\right)^2 \quad (9b)$$

abzuleiten, also  $p$  oder  $c$  direct als Function des Drehungswinkels darzustellen. Diese letzteren Gleichungen lassen sich auch dann anwenden, wenn die Aenderung der specifischen Rotation des Körpers einer Curve entspricht und also die Formeln (3) und (4) dreigliedrig auftreten.

Als Beispiel wähle ich zunächst eine Reihe Mischungen von Nicotin und Alkohol, deren Rotationsvermögen früher von mir bestimmt worden war<sup>1)</sup>. Die mit steigendem Alkoholgehalt  $q$  rasch abnehmende specifische Drehung liess sich durch die Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = -160.88 + 0.2224 \cdot q$$

ausdrücken, und diese geht zunächst durch Umrechnung auf  $p$  (Procentgehalt an Nicotin) über in:

$$[\alpha]_D^{20} = -138.59 - 0.2224 \cdot p \quad (\text{w. ccm. } d_4^{20}),$$

woraus durch Einsetzung der Constanten in die Gleichung (8a) folgt:

$$p = +311.58 - \sqrt{97082.5 - 449.64 \cdot \frac{a}{ld}}$$

Andererseits ergibt sich bei Anwendung der Gleichung (9b) aus den nachstehenden Beobachtungen die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Formel:

$$c = 0.704 \frac{a}{l} - 0.000525 \left(\frac{a}{l}\right)^2.$$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 320.

Wie folgende Tabelle zeigt, lassen diese beiden Ausdrücke den Nicotiningehalt der Lösungen mit Genauigkeit finden.

Beob. Drehung $\alpha$ für $l = 1 \text{ dm}$	$d_4^{20}$	Wirkl. Proc.-Gehalt an Nicotin	$p$ gefunden	$\delta$	Wirkliche Concentration	$c$ gefunden	$\delta$
17.47	0.8251	14.96	14.93	-0.03	12.34	12.14	-0.20
37.35	0.8554	30.03	30.06	+0.03	25.68	25.56	-0.12
59.54	0.8875	45.08	45.14	+0.06	40.01	40.06	+0.05
83.69	0.9200	59.93	59.88	-0.05	55.14	55.24	+0.10
110.70	0.9536	74.93	74.79	-0.14	71.46	71.51	+0.05
141.27	0.9884	90.09	90.10	+0.01	89.05	88.99	-0.06

Möglicherweise ist diese Art der Nicotinbestimmung auf Tabak anwendbar.

In gleicher Weise kann polaristrobometrisch die Menge von Campher in alkoholischen Lösungen desselben bestimmt werden. Wie sich aus früher von mir angestellten Versuchen<sup>1)</sup> berechnen lässt, ist die starke Zunahme, welche die spezifische Drehung dieser Substanz mit steigender Concentration erfährt, durch:

$$[\alpha]_D^{20} = 41.982 + 0.11824 \cdot c \quad (\text{w. ccm. } d_4^{20})$$

darstellbar, und hieraus folgt bei Zugrundelegung der Formel (8b):

$$c = -177.53 + \sqrt{31516.45 + 845.74 \cdot \frac{\alpha}{l}} \quad (\text{I})$$

Ferner ergibt sich aus den directen Beobachtungen für die Constanten der Gleichung (9b):

$$c = 2.3614 \frac{\alpha}{l} - 0.01158 \left(\frac{\alpha}{l}\right)^2 \quad (\text{II})$$

Diese beiden Formeln liefern folgende Abweichungen vom wirklichen Gehalt:

Beobachtet $\alpha$ für $l = 2.198 \text{ dm}$	Wirkliche Concentration	Gefunden $c$ Formel I	$\delta$	Gefunden $c$ Formel II	$\delta$
7.38	7.84	7.83	-0.01	7.80	-0.04
11.84	12.34	12.40	+0.06	12.39	+0.05
25.01	25.35	25.30	-0.05	25.37	+0.02
44.81	43.44	43.28	-0.16	43.34	-0.10
50.63	48.17	48.30	+0.13	48.24	+0.07

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 333.

Statt der obigen Art der Gehaltsberechnung lässt sich auch ein successives Näherungsverfahren anwenden, darin bestehend, dass man zuerst in  $c = \frac{100 \alpha}{[\alpha] l}$  einen ungefähren Werth für  $[\alpha]$  einsetzt, mittels des erhaltenen  $c$  aus  $[\alpha] = \mathcal{A} + \mathcal{B}c$  die Grösse  $[\alpha]$  neu berechnet, dieselbe sodann wieder in die erste Formel einführt, und dies so lange wiederholt, bis  $c$  endlich constant wird. Nach drei- bis fünfmaliger Wiederholung dieser Operationen ist das Ziel erreicht.

## II.

*Lösungen einer activen Substanz in zwei inactiven Flüssigkeiten.*

Die spezifische Drehung fast aller activer Körper wird bekanntlich durch verschiedene Lösungsmittel in ungleicher Weise verändert. Drückt man die Einzelwirkungen zweier Flüssigkeiten durch:

$$[\alpha] = A + Bq$$

und

$$[\alpha]_1 = A + B_1q_1$$

aus, wobei die Constante  $A$ , welche die spezifische Rotation der reinen activen Substanz bezeichnet, übereinstimmend sein muss, so liesse sich, wenn  $q$  und  $q_1$  die Gewichtsmengen der beiden Flüssigkeiten in 100 Theilen Lösung bezeichnen, die Gleichung:

$$[\alpha]_m = A + Bq + B_1q_1 \quad (10)$$

aufstellen. Dieselbe würde voraussetzen, dass jedes Lösungsmittel in der Mischung auf gleiche Weise wirkt wie für sich allein. Dies ist jedoch in der Regel nicht zu erwarten, da wie auch aus den Dichteverhältnissen (Contractionerscheinungen) von Flüssigkeitsgemengen hervorgeht, eine physikalische Aenderung der Moleküle stattfindet und dadurch eine neue Art ihres Einflusses auf die active Substanz entsteht. Sind diese Wirkungen nur schwach, so wird wenigstens der Werth von  $[\alpha]_m$  zwischen  $[\alpha]$  und  $[\alpha]_1$  liegen und sich dann mehr oder weniger annähernd durch die obige Formel berechnen lassen. Dagegen kann aber auch die Erscheinung auftreten, dass die Mischung eine ganz andere und zwar höhere spezifische Drehung erzeugt, als die einzelnen Flüssigkeiten, wo dann bei einem gewissen Mengenverhältniss derselben ein Maximum sich zeigen muss.

Das erstere Verhalten ist z. B. bei Narcotin beobachtet worden, für welches Hesse <sup>1)</sup> unter Anwendung nahezu gleicher Concentrationen ( $c = 0.74$  bis 2) fand:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm 176, §192.

Lösung in Alkohol von 97 Vol.-pCt.	$[\alpha]_D = -185.0,$
Lösung in Chloroform . . . . .	» $-207.4,$
Lösung in einer Mischung aus 1 Vol.-Th. } Alkohol und 2 Vol.-Th. Chloroform }	» $-191.5.$

Ueber Erhöhung der spezifischen Rotation bei Anwendung gemischter Lösungsmittel liegen folgende Angaben vor:

Cinchonidin giebt nach Hesse<sup>1)</sup> bei der Concentration  $c = 2$ :

gelöst in Alkohol von 97 Vol.-pCt.	$[\alpha]_D = -106.9$
» » Chloroform . . . . .	» $-88.9$
» » Alkohol-Chloroform (1:2) »	» $-108.9.$

Für wasserfreies Cinchonidin-nitrat und chlorhydrat erhielt Oudemans<sup>2)</sup> die Zahlen:

Lösungsmittel:	Nitrat $c = 1.855$	Chlorhydrat $c = 1.722$
Wasser . . . . .	$[\alpha]_D = -99.9$	$-99.9$
Absoluter Alkohol . . . . .	» $-103.2$	$-104.6$
80 G pCt. Alkohol + 20 G pCt. Wasser	» $-127.0$	$-128.7$
89 » » + 11 » » »	» $-119.0$	$-119.6.$

Chinidinchlorhydrat zeigt nach Oudemans bei der Concentration 1.89 an wasserfreiem Salz:

gelöst in Wasser . . . . .	$[\alpha]_D = +190.8$
» » absol. Alkohol . . . . .	» $199.4$
» » Alkohol von 90.5 g pCt. »	» $213.0$

Bei Lösungen von Chininchlorhydrat (mit  $2H_2O$ ) in Gemengen von Alkohol und Wasser hat Hesse<sup>3)</sup> die Aenderung der spezifischen Drehung mit der Zusammensetzung der Flüssigkeit verfolgt, und zwar unter Anwendung der constanten Concentration  $c = 2$ . Aus den nachstehenden Angaben, bei welchen  $q$  den Alkoholgehalt der Lösungsmittel nach Volumprocenten bezeichnet, ergibt sich, dass für  $q = 60$  das Maximum der Drehung eintritt:

$q =$	0	20	40	50	60	70	80	85	90	97
$[\alpha]_D =$	$-138.8$	$166.6$	$182.8$	$187.5$	$187.8$	$182.3$	$174.8$	$168.3$	$160.8$	$143.9$

Ferner hat Oudemans<sup>4)</sup> folgende Beobachtungen über die spezifische Rotation des Cinchonins in Mischungen aus Chloroform und Alkohol mitgetheilt:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 176, 219.  
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 182, 49, 50.  
<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 176, 210.  
<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 166, 71.

	1	2	3	4	5	6
Chloroform	100.00	99.66	98.74	94.48	86.95	82.26
Alkohol . .	0.00	0.34	1.26	5.52	13.05	17.74
$[\alpha]_D = \dots +$	212.0	216.3	226.4	236.6	237.0	234.7

	7	8	9	10	11
Chloroform	65.00	44.29	27.54	17.02	0.00
Alkohol . .	35.00	55.71	72.46	82.96	100.00
$[\alpha]_D = \dots$	229.5	226.6	227.6	227.8	228.0

Hier tritt wieder ein Maximum auf, welches wie durch graphische Interpolation gefunden wurde, bei der Mischung mit 10 pCt. Alkohol liegt. Ferner zeigt sich, dass man in einer alkoholischen Lösung von Cinchonin ungefähr die Hälfte des Alkohols durch Chloroform ersetzen kann, ohne dass dadurch eine erhebliche Aenderung der spezifischen Drehung erfolgt, während, wenn umgekehrt in einer Lösung von Cinchonin in Chloroform nur  $\frac{1}{200}$  des letzteren durch Alkohol ersetzt wird, dadurch schon eine Erhöhung um  $4^\circ$  eintritt.

In solchen Fällen wie den obigen ist daher die Bestimmung eines activen Körpers, welcher in einer wechselnd zusammengesetzten Mischung zweier Flüssigkeiten gelöst ist, nicht ausführbar.

Besitzt dagegen das gemischte Lösungsmittel eine constante Zusammensetzung, so verhält sich dasselbe wie eine homogene Flüssigkeit, und nachdem man seine Wirkung auf das Drehungsvermögen einer Substanz festgestellt hat, ist dann selbstverständlich auch die optische Analyse möglich. So wurde von Hesse vielfach ein Gemenge von 1 Vol.-Th. Alkohol von 97 Vol.-pCt. und 2 Vol.-Th. Chloroform zur Lösung von Alkaloiden benutzt.

Von Körpern, bei denen bestimmt nachgewiesen ist, dass ihr Drehungsvermögen durch gemischte Lösungsmittel fast gar nicht verändert wird, lässt sich bloss der Rohrzucker nennen. Nach Seyfferth<sup>1)</sup> soll seine spezifische Rotation in verschiedenen Mischungen von Alkohol und Wasser völlig constant bleiben, während dagegen Tollens<sup>2)</sup> findet, dass Alkohol eine kleine Vermehrung bewirkt; ebenso auch Methylalkohol und Aceton in etwas stärkerem Maasse. Bei Anwendung 10 procentiger Lösungen von Zucker in Gemengen von etwa 3 Vol. Th. dieser Flüssigkeiten und 1 Vol. Th. Wasser erhielt Tollens folgende Zahlen:

Wenn für Wasser . . . . .	$[\alpha]_D = 66.667$
so ist für: Aethylalkohol und Wasser	> 66.827
> > > Aceton und Wasser . . .	> 67.396
> > > Methylalkohol und Wasser	> 68.628.

<sup>1)</sup> Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie III. 130.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 2297.

Die eben besprochenen Verhältnisse werden nun auch auftreten, wenn Lösungen activer Körper vorliegen, welche nur eine einzige Flüssigkeit, aber daneben noch eine gelöste inactive Substanz oder deren mehrere enthalten. Es können dann die letzteren selbst bei Ausschluss irgend welcher chemischer Wirkungen doch das Drehungsvermögen der activen Verbindung ändern, und ob dies soweit stattfindet, dass hierdurch die optische Analyse wesentlich gestört wird, muss in jedem Einzelfalle durch Vorversuche entschieden werden.

### III.

#### *Lösungen zweier activer Substanzen in einer inactiven Flüssigkeit.*

Unter diesen Verhältnissen wird erstens Einwirkung des Lösungsmittels auf die specifische Rotation der beiden activen Körper stattfinden und zweitens können sich die letzteren auch unter einander beeinflussen.

Eine quantitative Bestimmung der zwei Substanzen ist nur dann möglich, wenn die bezeichneten Wirkungen so schwach sind, dass sie ausser Betracht fallen und daher die specifischen Drehungen innerhalb der auftretenden Concentrationsgrenzen als constant betrachtet werden können. Diese Voraussetzung soll in der Folge stets gemacht werden.

Die Art der Analyse ist verschieden, je nachdem das Gesamtgewicht der beiden Körper bekannt ist oder nicht.

A. Es soll eine feste, nur aus zwei activen Bestandtheilen zusammengesetzte Substanz vorliegen. Man wägt von derselben  $g$  Gramme ab, löst zu 100 ccm, bestimmt in einer Röhre von  $l$  dm Länge den Drehungswinkel  $\alpha$ , und berechnet hieraus die specifische Drehung  $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l \cdot g}$ . Enthält das Gemenge  $x$  Procente des einen Bestandtheils, dessen specifische Rotation  $[\alpha]_x$  sein soll und  $y = 100 - x$  Procente des anderen Bestandtheils mit der specifischen Drehung  $[\alpha]_y$ , so ist:

$$[\alpha]_x \cdot x + [\alpha]_y (100 - x) = 100[\alpha],$$

woraus folgt:

$$x = 100 \frac{[\alpha] - [\alpha]_y}{[\alpha]_x - [\alpha]_y} \quad (11)$$

$$y = 100 - x = 100 \frac{[\alpha]_x - [\alpha]}{[\alpha]_x - [\alpha]_y}$$

Als Beispiel wähle ich einige Mischungen von Rohrzucker und Raffinose, für welche Creydt <sup>1)</sup> folgende Ablenkungen am Ventzke-

<sup>1)</sup> Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 153.

sehen Saccharimeter und daraus durch Multiplication mit 0.3465<sup>1)</sup> berechnete Drehungswinkel  $\alpha_p$  gefunden hat:

	In 100 ccm gelöst 20 g einer Mischung von		Beobachtete Ablenkung für die Rohrlänge $l = 2$ dm		Specifische Drehung der Mischung [ $\alpha$ ]
	Rohrzucker	Raffinose	Ventzke'sche Grade	Kreisgrade $\alpha_p$	
I.	16 g	4 g	+ 85.45	+ 29.608	+ 74.02
II.	17 »	3 »	83.45	28.915	72.29
III.	18 »	2 »	81.13	28.112	70.28
IV.	19 »	1 »	79.00	27.374	68.43

Nimmt man folgende specifische Drehungen als constant an:

$$\text{Rohrzucker } [\alpha]_p = + 66.5 = [\alpha]_r$$

$$\text{Raffinose } [\alpha]_p = + 104.5 = [\alpha]_v$$

so resultirt für den Procentgehalt an Rohrzucker in:

Mischung	I	II	III	IV
	80.21	84.76	90.05	94.92 pCt.
statt	80	85	90	95 »
Diff.:	+ 0.21	- 0.24	+ 0.05	- 0.08.

Wollte man die Rechnung mit Ventzke'schen Graden durchführen, so müssten die angegebenen specifischen Drehungen für Rohrzucker und Raffinose durch 0.3465 dividirt werden.

Wenn die specifischen Rotationen der betreffenden Körper sich nicht als constant ansehen lassen, aber ihre Aenderung durch die Formel  $[\alpha] = A + Bc$  bekannt ist, so berechnet man aus dieser Werthe, welche den auftretenden Concentrationen möglichst nahe liegen, und setzt dieselben dann in Gleichung (11) ein. Auf solche Weise hat Hesse<sup>2)</sup> die Analyse von Gemengen verschiedener Alkaloide und ihrer Salze ausgeführt, worüber folgendes Beispiel erwähnt werden mag.

Eine Mischung von Chininsulfat ( $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 7H_2O$ ) und Conchininsulfat ( $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$ ) zeigte, nachdem 4 g derselben in Wasser zu 100 ccm gelöst worden waren, die specifische Rotation  $[\alpha]_p = - 71.87$ .

<sup>1)</sup> Für Raffinose wurde derselbe Umrechnungsfactor angenommen wie für Rohrzucker.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 182, 148.

Für die einzelnen Salze hatte sich folgende Abhängigkeit ihrer specifischen Drehung von der Concentration in wässrigen Lösungen ergeben:

$$\text{Chininsulfat} \quad [\alpha]_D = -164.85 + 0.31 \cdot c$$

$$\text{Conchininsulfat} \quad [\alpha]_D = +212.0 - 0.8 \cdot c.$$

Nimmt man an, dass die beiden Bestandtheile zu gleichen Theilen vorhanden sind, für jeden also  $c = 2$  ist, so ergibt sich der Procentgehalt des Gemisches an Chininsulfat nach Formel (11) zu:

$$\frac{-71.87 - 210.4}{-164.23 - 210.4} \cdot 100 = 75.3$$

statt 75.0 pCt., welche wirklich vorhanden waren.

Arbeitet man nur mit schwachen Concentrationen, so hat die Unsicherheit, welche bezüglich des anzuwendenden Werthes von  $c$  herrscht, einen geringen Einfluss, und wie die Versuche Hesse's zeigen, lassen sich nach dieser Methode in manchen Fällen befriedigende Resultate erhalten. Auch Oudemans<sup>1)</sup>, sowie Rozsnyay<sup>2)</sup> haben dieselbe zur Analyse von Gemengen verschiedener China-Alkaloide mit Erfolg benutzt.

B. Das Gesamtgewicht der beiden activen Körper soll nicht bekannt sein, und man hat entweder die Anzahl Gramme derselben in 100 ccm Lösung, oder ihre Procentmengen in einer festen Substanz, welche noch andere Bestandtheile (Wasser) enthält, zu ermitteln.

Die optische Analyse lässt sich unter diesen Verhältnissen oft so ausführen, dass man zunächst den Ablenkungswinkel der ursprünglichen Lösung bestimmt, sodann durch Einwirkung von Reagentien eine chemische Umwandlung des einen oder auch beider Bestandtheile in neue active Substanzen bewirkt, und hierauf nochmals das Drehungsvermögen der Flüssigkeit ermittelt. Dieses Verfahren ist zuerst von Clergat<sup>3)</sup> zur Analyse der Gemenge von Rohrzucker und Invertzucker angewandt und mit dem Namen Inversionsmethode bezeichnet worden.

Die beiden auftretenden Fälle sind folgende:

a) Bei der chemischen Reaction geht blos einer der beiden Körper in eine neue active Verbindung über, der andere bleibt unverändert.

<sup>1)</sup> Liebig's Ann. 182, 63, 65.

<sup>2)</sup> M. Rozsnyay, Studien über die qualitative und quantitative chemische Analyse der China-Alkaloide mit Hilfe des Mikroskops und Polariscators. Arad 1878.

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. (3) 26, 175. — 1849.



Bezeichnen:

- $c_1$  und  $c_2$  die zu suchenden Concentrationen der beiden Körper,  
 $[\alpha]_1$  und  $[\alpha]_2$  ihre specifischen Drehungen,  
 $[\alpha]_{11}$  die specifische Rotation des Umwandlungsproductes,  
 $k$  die aus der chemischen Reaktionsgleichung berechnete Menge des Derivates, welche aus 1 Gew.-Th. der veränderlichen Substanz entsteht,  
 $\alpha$  der beobachtete Drehungswinkel der ursprünglichen Lösung,  
 $\alpha_1$  der Drehungswinkel nach Ausführung der Inversion,  
 $l$  die Länge der angewandten Röhre in Decimetern,

so gelten für die Verhältnisse vor und nach der Inversion, wenn man die Grössen  $[\alpha]_{11}$  und  $k$  auf den Bestandtheil mit der specifischen Drehung  $[\alpha]_1$  bezieht, die zwei Gleichungen:

$$[\alpha]_1 c_1 + [\alpha]_2 c_2 = \frac{100 \cdot \alpha}{l (c_1 + c_2)} \cdot (c_1 + c_2),$$

$$[\alpha]_{11} k c_1 + [\alpha]_2 c_2 = \frac{100 \cdot \alpha_1}{l (k c_1 + c_2)} \cdot (k c_1 + c_2),$$

woraus sich ergibt:

$$c_1 = \frac{100 (\alpha - \alpha_1)}{l \{ [\alpha]_1 - [\alpha]_{11} k \}} \quad (12)$$

$$c_2 = \frac{100 \{ [\alpha]_1 \alpha_1 - [\alpha]_{11} k \alpha \}}{l \{ [\alpha]_2 \{ [\alpha]_1 - [\alpha]_{11} k \} \}}$$

Die Rechnung kann auch auf folgende Weise geführt werden: Man leitet aus der specifischen Drehung jeder Substanz mittels der Formel:  $\alpha = \frac{[\alpha] l c}{100}$  den Drehungswinkel ab, welcher einer Lösung von der Concentration 1 in einer Röhre von gegebener Länge (2 dm) zukommt. Bezeichnen nun:

- $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die so gefundenen Drehungswinkel der beiden Körper,  
 $\varrho$  den Drehungswinkel des Umwandlungsproductes,

so hat man, wenn für die anderen Grössen die früher gebrauchten Zeichen beibehalten und alle Ablenkungen auf gleiche Rohrlänge bezogen werden, die Bedingungen:

$$\begin{aligned} \text{vor der Inversion} \quad \varphi_1 c_1 + \varphi_2 c_2 &= \alpha \\ \text{nach der Inversion} \quad \varrho k c_1 + \varphi_2 c_2 &= \alpha_1, \end{aligned}$$

welche zu den Formeln führen:

$$c_1 = \frac{\alpha - \alpha_1}{\varphi_1 - \varrho k} \quad (13)$$

$$c_2 = \frac{\varphi_1 \alpha_1 - \varrho k \alpha}{\varphi_2 (\varphi_1 - \varrho k)} \quad \text{oder} \quad = \frac{\alpha - \varphi_1 c_1}{\varphi_2}$$

Sind die specifischen Drehungen der betreffenden Substanz, und demnach auch die Winkel  $\varphi_1, \varphi_2$ , nicht constant, so hat man erst mit Hilfe mittlerer Werthe die Concentrationen  $c_1$  und  $c_2$  annähernd zu bestimmen, und sodann die aus den zugehörigen Formeln  $[\alpha] = A + Bc$  gewonnenen Zahlen abermals in die obigen Gleichungen einzusetzen.

Wenn die specifische Rotation des Umwandlungsproductes sich nicht angeben lässt, indem das letztere vielleicht ein Gemenge verschiedener Körper ist, so muss durch Vorversuche ermittelt werden, welcher Drehungswinkel einer bestimmten Quantität der ursprünglichen Substanz nach Vollendung der chemischen Reaction entspricht. Dieser Winkel berechnet auf die Concentration von 1 g in 100 ccm drückt dann das in den Formeln (13) enthaltene Product  $\varphi k$  aus, und ist an dessen Stelle in die Gleichungen einzuführen. Würde derselbe wenig constant sein, so müsste er für verschiedene Concentrationen des ursprünglichen activen Körpers bestimmt werden.

Bezüglich der praktischen Ausführung ist noch zu bemerken, dass da bei der chemischen Behandlung durch das zugesetzte Reagens die Flüssigkeitsmenge und dadurch die Concentration der Körper sich ändert, man nach beendigter Reaction die Lösung auf ein bestimmtes Volum zu verdünnen hat. Es dürfte dann aber zweckmässig sein, auch den Theil der Flüssigkeit, welcher zu der ersten Polarisation dient, auf die nämliche Verdünnung zu bringen, damit bei beiden Beobachtungen die Concentrationen möglichst gleich bleiben.

Das wichtigste Beispiel für den vorliegenden Fall bietet die Clerget'sche Methode zur Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker. Dieselbe besteht bekanntlich darin, dass man, nachdem der Drehungswinkel  $\alpha$  der ursprünglichen Lösung ermittelt worden ist, 50 ccm derselben in einem 50/55 oder auch 100 ccm Kölblchen mit 5 ccm concentrirter Salzsäure 15 Minuten auf  $67-70^\circ$  erwärmt, wobei aller Rohrzucker in Invertzucker übergeht, und nach der Abkühlung nochmals die Ablenkung  $\alpha_1$  beobachtet. Die letztere ist selbstverständlich entsprechend der vorgenommenen Verdünnung zu vergrössern. Die Temperatur ist bei beiden Polarisationen, besonders aber der zweiten, zu berücksichtigen; am besten hält man die Flüssigkeit in den Beobachtungsröhren auf  $20^\circ$ , da hierfür die specifischen Drehungen am genauesten bekannt sind. Unter der Voraussetzung, dass zu den Versuchen ein Polaristrobometer mit Natriumlicht und eine Röhre von 2 dm Länge angewandt worden ist, können nun in die Formeln (12) oder (13) folgende Grössen eingesetzt werden:

$[\alpha]_1 = +66.5$  als spec. Rot.  $[\alpha]_0$  des Rohrzuckers, woraus sich ergibt:

$\varphi_1 = +1.33$  für den Drehungswinkel, welchen 1 gr Zucker in 100 ccm im 2 dm Rohr erzeugt,

$[\alpha]_{11} = -20.0$  als mittlere spec. Rot.  $[\alpha]_D$  des Invertzuckers in verdünnten Lösungen bei  $20^\circ$ . Daraus folgt:

$\varphi_{11} = -0.4$  für den Drehungswinkel von 1 g im 2 dm Rohr,

$k = 1.0526$  d. h. die Anzahl Gramme Invertzucker, welche 1 g Rohrzucker nach der Gleichung  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2 C_6H_{12}O_6$  liefert.

$[\alpha]_{11}$  ist unter den gegebenen Verhältnissen  $= [\alpha]_{11}$  und:  $\varrho = \varphi_{11}$ .

Endlich geht die Differenz  $\alpha - \alpha_1$  in die Summe  $S$  der beiden Winkelablesungen über, wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Flüssigkeit vor der Inversion rechtsdrehend, nach derselben linksdrehend sich verhält.

Mit diesen Constanten resultiren zur Berechnung der Anzahl Gramme Rohrzucker  $c_1 = r$  und Invertzucker  $c_{11} = i$  in 100 ccm der ursprünglichen Lösung die Formeln:

$$r = \frac{\alpha - \alpha_1}{1.75} = 0.5714 S = \frac{4 S}{7}$$

$$i = -0.6015 \cdot \alpha - 1.9 \cdot \alpha_1 = \frac{\alpha - 1.33 r}{-0.4}$$

Vorausgesetzt, dass man über das Drehungsvermögen des in der Mischung vorhandenen Invertzuckers sicher ist, können nach dieser Methode ganz befriedigende Resultate erhalten werden. Zur Prüfung derselben hat Hr. Dr. Rathgen in meinem Laboratorium folgende Versuche ausgeführt, bei welchen die Herstellung der Gemenge in der Weise geschah, dass man in ein 100 ccm Kölbchen erst eine gewisse Quantität Rohrzucker einwog, diese durch Behandlung mit Salzsäure invertirte, sodann nach Neutralisation mit Natriumcarbonat eine gewogene Menge Rohrzucker zugab, und schliesslich bis zur Marke verdünnte. Die Polarisationen wurden mittelst eines Lippichschen Halbschattenapparates bei der Temperatur  $20^\circ$  vorgenommen.

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, giebt die obige Formel für den Invertzucker stets ein etwas zu hohes Resultat. Man erhält besseren Anschluss an die Beobachtungen, wenn man dieselbe ersetzt durch den wenig abweichenden Ausdruck:

$$i = -0.6005 \alpha - 1.8729 \alpha_1,$$

welchem folgende Differenzen von den wahren Werthen entsprechen:

Lösung No.	1	2	3	4	5	6
$\delta$	-0.15	-0.07	+0.09	+0.08	-0.13	+0.30
Lösung No.	7	8	9	10		
$\delta$	-0.13	+0.11	+0.34	+0.22		

Für den Rohrzuckerhalt giebt dagegen die einfache Formel  
 $r = \frac{4S}{7}$  vollständig sichere Resultate.

No.	Angewandt in 100 cem Lösung		Beobachtete Drehungswinkel für $l = 2$ dm		Ge- funden Rohr- zucker	$\delta$	Ge- funden Invert- zucker	$\delta$
	Rohr- zucker g	Invert- zucker g	Ur- sprüng- liche Lösung $\alpha$	Nach der In- version $\alpha_1$				
1	20.44	1.02	+ 26.62	— 9.00	20.35	— 0.09	1.09	+ 0.07
2	19.00	1.05	24.75	— 8.46	18.98	— 0.02	1.19	+ 0.14
3	17.99	1.99	23.05	— 8.50	18.03	+ 0.04	2.28	+ 0.29
4	18.41	2.29	23.50	— 8.50	18.46	+ 0.05	2.68	+ 0.29
5	17.90	2.24	22.69	— 8.40	17.77	— 0.13	2.81	+ 0.07
6	17.55	2.19	22.30	— 8.48	17.59	+ 0.04	2.70	+ 0.51
7	15.79	3.78	19.38	— 8.16	15.73	— 0.06	3.85	+ 0.07
8	15.47	4.30	18.74	— 8.36	15.49	+ 0.02	4.61	+ 0.21
9	13.99	6.00	16.02	— 8.52	14.02	+ 0.03	6.55	+ 0.55
10	13.98	6.19	16.03	— 8.56	14.05	+ 0.07	6.62	+ 0.43

Wendet man bei dem Inversionsverfahren ein Quarzkeil-Saccharimeter mit Soleil'scher oder Ventzke'scher Scale an, so ist folgendes zu bemerken: Nach den ursprünglichen Versuchen von Clerget soll, wenn in dem Soleil'schen Instrumente eine aus 16.35 g Rohrzucker in 100 cem hergestellte Invertzuckerlösung bei 0° beobachtet wird, Linksablenkung von 44 Theilstrichen eintreten, und diese für jeden Grad Temperaturerhöhung um  $\frac{1}{2}$  Theilstrich sich vermindern. Darauf gründete Clerget seine bekannte Formel:

$$R = \frac{100S}{144 - \frac{1}{2}t}$$

welche die Procente Rohrzucker in der Trockensubstanz angiebt, wenn von der letzteren 16.35 g (nach neueren Angaben 16.192 g) für das Soleil'sche oder 26.048 g für das Ventzke'sche Saccharimeter angewandt werden. Bei der Temperatur 20° müssten somit die Normallösungen nach der Inversion — 34° polarisiren. Neuere Versuche haben aber gezeigt, dass diese Zahl entschieden zu hoch ist, denn es

finden dafür Creydt<sup>1)</sup>: — 32.22; 31.65; 31.95. Dr. Rathgen unter Anwendung verschiedener Lösungen desselben Zuckers: = 32.5; 32.1; 32.8; 33.0; 32.45; 33.2. Das Mittel dieser Beobachtungen ist: — 32.4, und behält man die Aenderung um  $\frac{1}{2}$  Theilstrich für 1° Temperatur bei, was nach den Versuchen von Tuchschnid<sup>2)</sup> und Gubbe<sup>3)</sup> bei nicht zu grossen Abweichungen von 20° zulässig ist, so ergibt sich als berichtigte Clerget'sche Formel:

$$R = \frac{100 S}{142.4 - \frac{1}{2}t}$$

Bei der Untersuchung technischer Producte wie Rohrzucker oder Melassen bietet jedoch das Inversionsverfahren stets eine gewisse Unsicherheit, da man die Natur des vorhandenen Invertzuckers nicht kennt<sup>4)</sup>, derselbe aber wie früher erwähnt, bedeutende Verschiedenheiten in seinem Drehungsvermögen besitzen kann. Hierdurch wird möglicherweise die directe Polarisation mit Fehlern behaftet, während die zweite richtig ausfallen muss, da nach der Behandlung mit Salzsäure der Invertzucker seine normale Rotation annimmt.

Wenn eine Lösung neben Rohrzucker und Invertzucker noch andere rechts oder links drehende Substanzen enthält, und dieselben der Art sind, dass sie bei der Behandlung mit Salzsäure optisch unverändert bleiben, so wird dadurch das Clerget'sche Verfahren nicht gestört. Casamajor<sup>5)</sup>. Denn bezeichnet:

- $D$  die ursprüngliche Polarisation der Mischung,
- $D_1$  die Drehung nach der Inversion,
- $+ R$  den Drehungsantheil des Rohrzuckers,
- $- J$  „ „ „ ursprünglich vorhandenen Invertzuckers,
- $+ G$  den Drehungsantheil der rechts activen Nebenbestandtheile,
- $- H$  „ „ „ links „ „
- $- i$  „ „ „ des aus dem Rohrzucker bei der Inversion entstandenen Invertzuckers,

so hat man:

$$\text{vor der Inversion: } D = +R - J + G - H,$$

$$\text{nach der Inversion: } D_1 = -i - J + G - H,$$

und die Differenz ist daher:

$$D - D_1 = R + i,$$

d. h. nach der Bezeichnungswaise in Gleichung (13):  $\alpha - \alpha_1 = (\varphi_1 c_1)$

<sup>1)</sup> Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie, 1887, 159.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. (2) 2, 235.

<sup>3)</sup> Siehe oben Invertzucker.

<sup>4)</sup> Siehe Degener (Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 1886, 347) und Herzfeld (ebendaselbst 1887, 911).

<sup>5)</sup> Chem. News 45, 150).

— ( $\rho k c_1$ ), wo in dem vorliegenden Falle das letzte Glied wegen Linksdrehung negativ ist und daher in die Gleichung positiv eingeht.

Eine weitere Anwendung hat das Inversionsverfahren zur Analyse von Gemengen aus Rohrzucker und Dextrin erfahren. Wie Reichardt und Bittmann<sup>1)</sup> fanden, wird der letztere Körper beim Erwärmen mit Salzsäure nicht verändert und es lässt sich daher der Gehalt an beiden Stoffen auf dem bisherigen Wege ermitteln. Dasselbe muss auch der Fall sein bei Mischungen von Rohrzucker und Traubenzucker. Zieht man ferner noch andere chemische Reactionen zu Hilfe, so ist damit eine weitere Ausdehnung der Methode möglich.

b) Bei der chemischen Behandlung werden beide Körper in neue active Verbindungen übergeführt.

Sind folgende Grössen entweder aus den gegebenen specifischen Drehungen berechnet, oder wo diese fehlen, durch Versuche bestimmt worden:

$\varphi_1$  der Drehungswinkel, welchen 1 g des Körpers *A*, gelöst zu 100 ccm in einer Röhre von 1 dm Länge hervorbringt,

$\varrho_1$  der Winkel, welchen 1 g des Körpers *A* erzeugt, nachdem er die chemische Umwandlung erfahren hat,

$\varphi_2$  und  $\varrho_2$  die nämlichen Winkel in Bezug auf den anderen Körper *B*,

und bedeuten  $c_1$  und  $c_2$  die entsprechenden unbekanntenen Concentrationen der Substanzen *A* und *B*, so müssen für den Ablenkungswinkel der Mischung vor der Inversion  $\alpha$  und für denjenigen nach der Inversion  $\alpha_1$ , unter Voraussetzung stets gleicher Röhrenlänge die Bedingungsgleichungen gelten:

$$\varphi_1 c_1 + \varphi_2 c_2 = \alpha$$

$$\varrho_1 c_1 + \varrho_2 c_2 = \alpha_1,$$

woraus folgt:

$$c_1 = \frac{\varrho_2 \alpha - \varphi_2 \alpha_1}{\varrho_2 \varphi_1 - \varrho_1 \varphi_2}$$

$$c_2 = \frac{\varrho_1 \alpha - \varphi_1 \alpha_1}{\varrho_1 \varphi_2 - \varrho_2 \varphi_1}$$

Ein Fall dieser Art ist von Creydt<sup>2)</sup> behandelt worden, nämlich die Analyse der Mischungen von Rohrzucker und Raffinose. Behandelt man mit Salzsäure, so geht der Rohrzucker in Invertzucker, die Raffinose aber nach den Versuchen von Hädicke und Tollens<sup>3)</sup> in ein rechtsdrehendes Gemenge von Galactose und Lävulose über.

<sup>1)</sup> Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1882, 769, 777.

<sup>2)</sup> Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie 1887, 164.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst 1887, 17.

lose über. Der Rechnung lassen sich nachstehende Zahlen zu Grunde legen, welche auf  $l = 2$  dm,  $t = 20^\circ$  und den Strahl  $D$  sich beziehen:

$\varphi_1 = +1.33^\circ$  als Drehungswinkel für 1 g Rohrzucker, abgeleitet aus  $[\alpha]_D = 66.5^\circ$ .

$\varphi_1 = -0.425^\circ$  als Winkel, welcher 1 g Rohrzucker entspricht, wenn er in Invertzucker übergegangen ist; berechnet aus der spezifischen Rotation des Invertzuckers bei der Concentration  $c = 15$ , wo  $[\alpha]_D = -20.2$  ist und dem Verhältnisse 1.0526 g Invertzucker = 1 g Rohrzucker.

$\varphi_{11} = +2.09^\circ$  als Rotationswinkel für 1 g Raffinose, abgeleitet aus  $[\alpha]_D = +104.5$ .

$\varphi_{11} = +1.06^\circ$  als Winkel für 1 g invertirter Raffinose, berechnet aus  $\varphi_{11}$  nach der Angabe von Creydt, dass die Polarisierungen der Raffinose vor und nach der Inversion sich wie 100:50.7 verhalten.

Mit Anwendung dieser Grössen ergeben sich aus den Gleichungen (14) für die Anzahl Gramme der beiden Körper in 100 ccm die Formeln:

$$\text{Rohrzucker } c_1 = \frac{1.06 \alpha - 2.09 \alpha_1}{2.298}$$

$$\text{Raffinose } c_{11} = \frac{0.425 \alpha + 1.33 \alpha_1}{2.298}$$

Bei den von Creydt ausgeführten Versuchen wurde die Inversion durch 15 Minuten langes Erwärmen von 50 ccm der Lösungen mit 5 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.188 (38 pCt. HCl) bewirkt und nach Verdünnung auf 100 ccm die Ablenkung mittelst eines Ventzke'schen Saccharimeters bei  $20^\circ$  bestimmt. Zur Umrechnung auf Kreisgrade habe ich für die nicht invertirte Flüssigkeit den Factor für Rohrzucker 0.3465, und für die invertirte einen mittleren für Zuckerarten geltenden Werth, nämlich 0.345 genommen. Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, liefert die optische Analyse ein sehr befriedigendes Resultat.

#### Beobachtungen.

Gelöst zu 100 ccm		Ablenkung im 2 dm Rohr			
		vor der Inversion		nach der Inversion	
Rohrzucker	Raffinose	Grade Ventzke	Kreisgrade $\alpha$	Grade Ventzke	Kreisgrade $\alpha_1$
16 g	4 g	+ 85.45	+ 29.608	- 7.72	- 2.663
17 g	3 g	+ 83.45	+ 28.915	- 11.68	- 4.080
18 g	2 g	+ 81.13	+ 28.112	- 16.05	- 5.537
19 g	1 g	+ 79.00	+ 27.374	- 20.64	- 7.121

## Rechnung.

Gefunden in 100 ccm Lösung				In 100 Th. Trocken-substanz		Creydt's Formel		Angewandte Procente	
Rohr-zucker	$\delta$	Raffi-nose	$\delta$	Rohr-zucker	Raffi-nose	Rohr-zucker	Raffi-nose	Rohr-zucker	Raffi-nose
16.08	+ 0.08	3.93	- 0.07	80.40	19.65	80.38	19.69	80	20
17.00	0.00	3.01	+ 0.01	85.00	15.05	85.06	15.04	85	15
18.00	0.00	1.99	- 0.01	90.00	9.95	90.05	9.94	90	10
19.10	+ 0.10	0.94	- 0.06	95.50	4.70	95.58	4.66	95	5

Creydt hat die Rechnung in Bezug auf das Ventzke'sche Saccharimeter und in etwas anderer Weise als oben durchgeführt. Er gelangt, wenn  $A$  die Polarisation der ursprünglichen Lösung,  $C$  die Summe der Polarisationen vor und nach der Inversion in Ventzke'schen Theilstrichen bedeutet, zu den Formeln:

$$\text{Rohrzucker } Z = \frac{C - 0.493 A}{0.827}$$

$$\text{Raffinose } R = \frac{A - Z}{1.57}$$

welche den Gehalt in 100 Th. Trockensubstanz angeben, im Falle 26.048 g der letzteren zu 100 ccm gelöst worden sind.

## IV.

*Anwendung des Polaristrobometers zur Analyse nicht activer Substanzen.*

Gewisse active Körper, wie Weinsäure, Apfelsäure, Asparaginsäure, Invertzucker, die meisten Alkaloide, Santonin, Campher u. A. zeigen bekanntlich die Eigenschaft, dass ihr Rotationsvermögen sich oft in bedeutendem Grade ändert, wenn zu dem Lösungsmittel noch eine andere inactive Substanz zugesetzt wird. Hierauf lässt sich eine Bestimmungsmethode dieser letzteren Stoffe gründen, welche beispielsweise folgende Anwendungen finden kann:

1. Zur Ermittlung des Gehaltes einer Lösung. Hierfür ist es nöthig Vorversuche in der Art auszuführen, dass man erst eine Reihe verschieden concentrirter Lösungen der inactiven Substanz herstellt, in jeder derselben eine gleiche Quantität des activen Körpers zu dem



nämlichen Volum auflöst, und die Ablenkungen der verschiedenen Mischungen bestimmt. Hat man daraus eine Formel berechnet, welche den Gehalt an inactiver Substanz als Function des Drehungswinkels ausdrückt, so werden sich unbekannte Lösungen analysiren lassen, wenn man in dieselben die gegebene Menge des activen Stoffes einträgt und die Flüssigkeit im Polarisationsapparate prüft.

Als Beispiel kann ich vorläufig nur die Bestimmung der Borsäure in wässerigen Lösungen erwähnen, welche sich mit Hilfe von Weinsäure ausführen lässt, deren Drehungsvermögen bei steigendem Zusatz der ersteren Säure in erheblichem Grade zunimmt. Es wurden stets 20 g getrocknete Weinsäure in Borsäurelösungen verschiedenen Gehaltes zu 100 ccm gelöst, und die Ablenkung der Flüssigkeiten in einer Röhre von 4 dm bei der Temperatur 20° bestimmt. Hierzu diente ein Halbschatten-Polaristrobometer nach Laurent'schem System. Aus den Versuchen ergab sich, dass wenn  $C$  die Anzahl Gramme Borsäure in 1 Liter Lösung derselben, und  $\alpha$  den nach Zusatz von Weinsäure gefundenen Drehungswinkel der Flüssigkeit darstellt, die Beziehung beider durch die einfache Formel:

$$C = 1.4 \cdot \alpha - 14.4$$

ausdrückbar ist.

Beobachtet $\alpha_D^{20}$ für $l = 4$ dm	$C$ Angewandt	$C$ Gefunden	$\delta$
10.20	0 gr	—	
11.65	2	1.9	— 0.1
13.03	4	3.8	— 0.2
14.57	6	6.0	0.0
16.18	8	8.2	+ 0.2
19.10	12	12.3	+ 0.3
21.81	16	16.1	+ 0.1
24.29	20	19.6	— 0.4

Wie aus den obigen Zahlen ersichtlich, gaben diese vorläufigen Versuche kein ungünstiges Resultat, und es würde sich daher dieses Verfahren vielleicht zur raschen Bestimmung der Borsäure in den Soffionenwassern anwenden lassen, da diese nur noch geringe Mengen anderer Bestandtheile enthalten, welche auf die Drehung der Weinsäure einwirken können. Man hätte blos 20 g Weinsäure in ein

100 ccm-Kölbchen zu bringen, darin mittels des betreffenden Wassers zu lösen und im 4 dm-Rohr zu polarisiren.

Mit Hilfe der Weinsäure oder der löslichen Tartrate muss sich ferner die arsenige und antimonige Säure, sowie zufolge der Beobachtungen von Gernez<sup>1)</sup> auch die Molybdän- und Wolframsäure und deren Salze bestimmen lassen, da alle diese Körper das Drehungsvermögen bedeutend erhöhen. Auf gleiche Weise sollen nach Gernez Formamid, Acetamid und Harnstoff wirken. Noch empfindlicher als die Weinsäure verhält sich die Apfelsäure und vielleicht die Asparaginsäure gegen solche Substanzen. — Vermittelt Invertzucker könnte der Gehalt der Lösungen von Bleiessig und möglicherweise noch mancher anderer Metallsalze ermittelt werden u. s. w.

2. Gemenge aus zwei festen inactiven Körpern werden sich analysiren lassen, wenn man zuvor die Wirkung einer Anzahl Mischungen von bekannter Zusammensetzung auf die Rotation einer activen Substanz bestimmt, und zwar unter Anwendung stets gleicher Quantitäten der letztern sowie des nämlichen Lösungsmittels. Dabei sind selbstverständlich um so günstigere Resultate zu erwarten, je verschiedener der Einfluss der Einzelbestandtheile ist. So kann auf diese Weise vielleicht mit Hilfe neutraler Tartrate oder Malate die Analyse von Gemengen aus Chlorkalium und Chlornatrium oder anderer Salze ermöglicht werden.

3. In gleicher Weise wird in gewissen Fällen die Analyse einer Mischung aus zwei inactiven Flüssigkeiten ausführbar sein, vorausgesetzt, dass die Aenderung der specifischen Rotation des zugesetzten activen Körpers regelmässig verläuft. Nach den in Abschnitt II mitgetheilten Versuchen von Oudemans lässt sich z. B. das Cinchonin benutzen, um kleine Mengen von Alkohol in Chloroform quantitativ zu ermitteln.

Ueber die Brauchbarkeit dieser Methoden zu bestimmten Zwecken müssen weitere Versuche entscheiden.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 104, 783.

33. W. Hartmann: Ueber die specifische Drehung der  
Rechtscamphersäure und ihrer Salze.

(Vorgetragen von Hrn. Landolt.)

Die vorliegenden Versuche habe ich in der Absicht ausgeführt, zu prüfen, in welchem Grade die specifische Rotation der Camphersäure durch den Eintritt verschiedener Metalle verändert wird. Zu diesem Zwecke liessen sich die neutralen Alkalisalze, sowie das Magnesium-, Calcium- und Baryumcamphorat verwenden, welche sämmtlich in Wasser leicht löslich sind. Saure Alkalisalze können nicht erhalten werden, denn es fällt aus einer in den betreffenden Verhältnissen dargestellten heissen Lösung von Camphersäure in Alkalien beim Abkühlen stets ein Theil der ersten wieder aus.

In der Folge soll bedeuten:

$p$  der Gewicht-Procentgehalt der Lösungen aus activer Substanz,

$q$  » » » » » » » » Lösungsmittel,

$d$  das specifische Gewicht der Lösungen bei  $20^{\circ}$ , bezogen auf Wasser von  $4^{\circ}$  als Einheit,

$\alpha$  der unter Anwendung einer Röhre von 200.00 mm Länge ( $l = 2$ ) bei der Temperatur  $20^{\circ}$  beobachtete Drehungswinkel für den Strahl  $D$ ,

$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{ldp}$  die gefundene specifische Drehung,

$\delta$  die Abweichungen, welche die aus den Interpolationsformeln ( $[\alpha] = a + bp$ ) berechneten Werthe für die specifischen Drehungen von den gefundenen zeigen.

Zur Bestimmung der Drehungswinkel der Lösungen stand mir ein mit Lippich'schem Polarisator versehener Halbschattenapparat zu Gebote, dessen Theilkreis hundertstel Grade ablesen liess. Als Lichtquelle diente eine Natriumflamme und es wurden bei jeder Flüssigkeit 40 Beobachtungen unter abwechselnder Einschaltung der gefüllten und der leeren Röhre gemacht.

Bei sämmtlichen Lösungen ergab sich, dass die specifische Drehung mit steigendem Procentgehalt an activer Substanz zunimmt, jedoch nur in schwachem Grade, und zwar führte die graphische Darstellung der Veränderungen stets zu Curven, welche nur sehr wenig von der geraden Linie abwichen. Somit konnte die Abhängigkeit der specifischen Rotation von  $p$  oder  $q$  stets durch die Formel:

$$[\alpha] = a + bp \text{ oder } [\alpha] = A - Bq$$

ausgedrückt werden, wobei die Constante  $a$  die specifische Drehung der Substanz bei grösster Verdünnung, und  $A$  diejenige bei grösster Concentration der Lösungen bezeichnet.

Camphersäure,  $C_{10}H_{16}O_4 = 199.54$ .

Das angewandte Präparat war durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, sein Schmelzpunkt betrug  $178^\circ$ . Da Wasser von  $20^\circ$  nur sehr wenig von der Substanz aufnimmt, so wurde Eisessig, Aceton und absoluter Alkohol als Lösungsmittel angewandt und bis zu den grösstmöglichen Concentrationen gegangen<sup>1)</sup>.

Lösungs- mittel	$p$	$q$	$d$	$a$	$[\alpha]_D$	$\delta$
Essigsäure . .	16.051	83.949	1.0711	32.110	46.710	- 0.002
	15.645	84.355	1.0695	31.240	46.686	+ 0.003
	10.938	89.062	1.0651	21.640	46.444	+ 0.013
	10.507	89.493	1.0643	20.777	46.441	- 0.005
	5.705	94.295	1.0589	11.164	46.201	- 0.005
Aceton . . . .	15.455	84.545	0.8509	13.366	50.821	- 0.003
	13.658	86.342	0.8448	11.721	50.806	- 0.003
	7.898	92.102	0.8270	6.630	50.750	+ 0.005
Alkohol . . . .	43.350	56.650	0.9301	38.510	47.755	- 0.067
	35.473	64.527	0.9038	30.465	47.510	+ 0.086
	28.731	71.269	0.8818	24.064	47.496	+ 0.021
	22.875	77.125	0.8620	18.721	47.470	- 0.022
	16.929	83.071	0.8425	13.522	47.401	- 0.022

<sup>1)</sup> Das Drehungsvermögen der Camphersäure ist zuerst bestimmt worden von Bouchardat (Compt. rend. 28, 319—1849), welcher unter Anwendung einer 10procentigen alkoholischen Lösung bei der Temperatur  $11^\circ$  für mittleres gelbes Licht fand:  $[\alpha]_D = +50.52$ .

Ferner theilt Landolt (Optisches Drehungsvermögen S. 225) folgende Beobachtungen mit, bei welchen  $c$  die Anzahl Gramme Säure in 100 cem Lösung bedeutet, und die sich auf die Temperatur  $20^\circ$  beziehen.

Lösungsmittel: Wasser	$c = 0.64$	$[\alpha]_D = 46.2$
» Alkohol von	$c = 2.562$	» = 47.5
» 98 Gewichtsprocent	$c = 19.294$	» = 47.4
» Essigsäure von	$c = 3.026$	» = 46.3
» 50 Gewichtsprocent	$c = 6.052$	» = 46.2
	$c = 12.100$	» = 46.0

Aus diesen Beobachtungen leiteten sich folgenden Interpolationsformeln ab, welche wie die Differenzen  $\delta$  zeigen, einen sehr guten Anschluss an die erstere besitzen.

Lösungen in Essigsäure	Grenzen der Gültigkeit
$[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 45.921 + 0.04904 p \\ 50.825 - 0.04904 q \end{cases}$	$p = 6 \text{ bis } 16$ $q = 84 \text{ } > \text{ } 94$
Lösungen in Aceton	
$[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 50.689 + 0.00835 p \\ 51.524 - 0.00835 q \end{cases}$	$p = 8 \text{ } > \text{ } 15.5$ $q = 84.5 \text{ } > \text{ } 92$
Lösungen in Alkohol	
$[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 47.178 + 0.01174 p \\ 48.352 - 0.01174 q \end{cases}$	$p = 17 \text{ } > \text{ } 43$ $q = 57 \text{ } > \text{ } 83$

Die spezifische Drehung der Camphersäure ist hiernach in ziemlich starkem Grade abhängig von der Natur des Lösungsmittels, und zwar würden z. B. dem Gehalte von  $p = 15$  folgende Zahlen entsprechen:

	Lösung in:		
	Essigsäure	Alkohol	Aceton
$[\alpha] =$	46.66	47.35	50.81

Was die Werthe für die Constanten  $A$ , d. h. die vom Einfluss des Lösungsmittels befreite wirkliche spezifische Drehung der Camphersäure anbelangt, so müssten diese bei allen 3 Flüssigkeiten nahe übereinstimmend ausfallen. Da aber selbst die concentrirtesten der angewandten Lösungen noch sehr weit von dem Procentgehalte  $p = 100$  entfernt sind, so zeigen die betreffenden Zahlen, nämlich für:

Essigsäure	Aceton	Alkohol
50.8	51.5	48.35

auch erhebliche Abweichungen von einander und es kann denselben die erwähnte Bedeutung nicht zugeschrieben werden.

Im Anschluss an die obigen Versuche habe ich auch eine Prüfung des Camphersäureanhydrids vorgenommen, welches nach Montgolfier<sup>1)</sup> schwache Linksdrehung besitzen soll, und zwar war von demselben für eine 2.7 procentige Lösung in Benzol bei Anwendung einer 2 dm langen Röhre der Ablenkungswinkel  $\alpha_D = -0.38^\circ$  ( $[\alpha]_D = -7$ ) beobachtet worden. Ich benutzte ein durch Behandlung von Camphersäure mit Acetylchlorid dargestelltes krystallisirtes Präparat vom Schmelzpunkt  $217^\circ$ . Als 4 procentige Lösungen in Benzol sowie in Chloroform mittelst einer Röhre von 4 dm Länge im Pola-

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. (5) 14, 5.

risationsapparate untersucht wurden, erwiesen sich dieselben vollständig inactiv. Vermuthlich ist die geringe Drehung, welche Montgolfier gefunden hatte, durch Pressung der an der Flüssigkeitsröhre befindlichen Deckgläser verursacht worden; ein Umstand, der bekanntlich häufig nicht genügend berücksichtigt wird.

Beim Erhitzen mit Wasser geht, wie auch Montgolfier fand, das Anhydrid wieder in rechtsdrehende Camphersäure über. Worauf die Inactivität desselben beruht, vermag ich nicht zu entscheiden; die bis jetzt aufgestellten Constitutionsformeln der Verbindung enthalten sämmtlich asymmetrischen Kohlenstoff.

#### Neutrale camphersaure Salze.

Die Lösungen des Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalzes wurden durch Sättigen abgewogener Mengen Camphersäure mit dem berechneten Volum titrirter Alkalilaugeu bereitet. Die übrigen Salze habe ich im krystallisirten Zustande dargestellt und als die Verbindungen  $\text{Li} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ca} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mg} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (entwässert) abgewogen. In den folgenden Tabellen bezieht sich der Procentgehalt  $p$  immer auf die wasserfreien Salze; dieselben sind nach steigendem Moleculargewicht geordnet:

$p$	$q$	$d$	$a$	$[\alpha]$	$\delta$
Lithiumsalz, $\text{Li}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 211.56$ .					
25.271	74.729	1.1092	13.282	28.69	— 0.07
22.103	77.897	1.0947	11.039	22.81	+ 0.08
18.963	81.037	1.0805	9.048	22.08	+ 0.08
16.536	83.464	1.0698	7.612	21.52	+ 0.08
13.282	86.718	1.0553	5.864	20.91	— 0.07
Magnesiumsalz, $\text{Mg} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 221.48$ .					
15.908	84.092	1.0847	7.309	20.86	0.00
12.149	87.851	1.0638	5.209	20.16	0.00
8.162	91.838	1.0488	3.322	19.40	+ 0.01
Ammoniumsalz, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 233.56$ .					
37.007	69.993	1.1028	17.905	21.93	— 0.22
29.100	70.890	1.0805	12.860	20.44	+ 0.15
25.508	74.492	1.0720	10.895	19.92	+ 0.16
20.440	79.560	1.0576	8.341	19.29	— 0.20
10.908	89.092	1.0301	4.080	18.16	— 0.16

$p$	$q$	$d$	$\alpha$	$[\alpha]$	$\delta$
Calciumsalz, $\text{Ca} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 237.45$ .					
6.335	93.665	1.0805	2.250	17.23	+0.01
5.440	94.560	1.0259	1.912	17.12	0.00
2.957	97.043	1.0133	1.008	16.82	0.00
Natriumsalz, $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 243.54$ .					
39.438	60.562	1.1931	21.906	23.28	-0.11
31.132	68.868	1.1634	15.440	21.32	+0.09
22.416	77.584	1.1161	9.760	19.51	+0.04
17.202	82.798	1.0868	6.814	18.22	+0.22
13.368	86.632	1.0675	5.101	17.86	-0.24
Kaliumsalz, $\text{K}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 275.60$ .					
43.370	56.630	1.2169	20.526	19.45	-0.30
38.642	61.358	1.1946	16.997	18.41	+0.08
34.839	65.161	1.1725	14.556	17.82	+0.14
27.451	72.549	1.1417	10.493	16.69	+0.23
18.935	81.065	1.0935	6.576	15.88	-0.15
Baryumsalz, $\text{Ba} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = 334.44$ .					
36.163	63.837	1.2833	14.487	15.61	-0.01
31.263	68.737	1.2379	11.450	15.14	-0.17
27.007	72.993	1.2045	9.255	14.23	+0.19
22.127	77.873	1.1599	7.023	13.68	+0.10
17.916	82.084	1.1265	5.386	13.34	-0.11

Aus diesen Beobachtungen ergaben sich nachstehende Interpolationsformeln:

Camphersaures:	Gültig zwischen:
Lithium . . $[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 17.750 + 0.23257 p \\ 41.007 - 0.23257 q \end{cases}$	$p = 13-25$ $q = 75-87$
Magnesium $[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 17.824 + 0.18779 p \\ 36.653 - 0.18779 q \end{cases}$	$p = 8-16$ $q = 84-92$
Ammonium $[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 16.447 + 0.14242 p \\ 30.689 - 0.14242 q \end{cases}$	$p = 11-37$ $q = 63-89$
Calcium . . $[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 16.457 + 0.12276 p \\ 28.733 - 0.12276 q \end{cases}$	$p = 3-6$ $q = 94-97$
Natrium . . $[\alpha]_D^{20} = \begin{cases} 14.778 + 0.21288 p \\ 36.066 - 0.21288 q \end{cases}$	$p = 11-37$ $q = 63-89$

Camphersaures:	Gültig zwischen:
Kalium . . $[\alpha]_D^{30} =$	$\begin{cases} 13.081 + 0.13994 p & p = 19-43 \\ 27.075 - 0.13994 q & q = 57-81 \end{cases}$
Baryum . . $[\alpha]_D^{30} =$	$\begin{cases} 10.908 + 0.12980 p & p = 18-36 \\ 23.888 - 0.12980 q & q = 64-82 \end{cases}$

Versucht man mit Hilfe dieser Formeln Beziehungen zwischen dem Rotationsvermögen der verschiedenen Salze aufzufinden, so ist Folgendes zu beachten:

Zunächst werden die Werthe, welche sich ergeben, wenn man  $p = 100$  oder  $q = 0$  setzt, zu einer Vergleichung nicht brauchbar sein, da die Lösungen sämtlich eine zu geringe Concentration besaßen, um diesen Zahlen mit einiger Sicherheit die Bedeutung der vom Einfluss des Wassers befreiten specifischen Drehungen beilegen zu können. In der That zeigen dieselben untereinander nicht die mindeste Regelmässigkeit.

Etwas grössere Sicherheit bieten die durch Einsetzen von  $p = 0$  oder  $q = 100$  resultirenden Werthe, welche die specifische Rotation bei unendlich grosser Verdünnung ausdrücken, indem hier die Gültigkeitsgrenzen der Formeln in weniger starkem Grade überschritten wird. Indess ist zu bedenken, dass bei dem Maximum der Wassermenge die ursprüngliche specifische Drehung der reinen Salze die grösste Veränderung erfahren hat, deren sie fähig ist, und dass, wenn diese Aenderung bei den verschiedenen Körpern ungleichmässig erfolgt, die betreffenden Zahlen ebenfalls nicht untereinander vergleichbar sein werden.

Am zweckmässigsten ist es jedenfalls, nur solche specifische Rotationen in Betracht zu ziehen, welche innerhalb der Grenzen der Interpolationsformeln bleiben. Sind zugleich die Aenderungen des Drehungsvermögens bei den verschiedenen Substanzen einigermaassen übereinstimmend, so werden etwaige Regelmässigkeiten am sichersten erkennbar sein. Da bei den camphersauren Salzen die von  $p$  oder  $q$  abhängigen Constanten wenigstens Zahlen derselben Ordnung sind, so habe ich in der nachfolgenden Tabelle den Versuch gemacht, solche Vergleichungen anzustellen. Es wurden die specifischen Drehungen für die Procenthalte 20, 15, 10 und 5 berechnet, und daraus durch Multiplication mit den Moleculargewichten  $P$  die sogenannten molecularen Rotationen  $[M] = \frac{[\alpha] \cdot P}{100}$  abgeleitet, aus welchen weiter mittelst Division durch das Moleculargewicht der Camphersäure 199.54 die specifischen Drehungen der den Salzen entsprechenden Mengen freier Säure sich ergab. In einigen Fällen musste etwas über die



Gültigkeitsgrenzen der Interpolationsformeln hinausgegangen werden, was aber da dieselben linear sind, keinem Bedenken unterlag. Schliesslich habe ich auch die Werthe für unendlich verdünnte Lösungen ( $p = 0$ ) beigelegt.

$C_{10}H_{16}O_4$	Li <sub>2</sub>	Mg	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ca	Na <sub>2</sub>	K <sub>2</sub>	Ba
Mol.-Gew.	211.56	221.48	283.56	287.45	243.54	275.60	384.44

$p = 20.$

Salz [ $\alpha$ ]. . .	22.40	21.58	19.30	18.91	19.04	15.88	13.50
Salz [ $M$ ]. . .	47.39	47.80	45.07	44.91	46.36	43.77	45.16
Säure [ $\alpha$ ]. . .	23.75	23.95	22.58	22.51	23.23	21.93	22.63

$p = 15.$

Salz [ $\alpha$ ]. . .	21.24	20.64	18.58	18.30	17.97	15.18	12.86
Salz [ $M$ ]. . .	44.93	45.72	43.40	43.45	43.77	41.84	42.99
Säure [ $\alpha$ ]. . .	22.52	22.91	21.75	21.77	21.93	20.97	21.55

$p = 10.$

Salz [ $\alpha$ ]. . .	20.08	19.70	17.87	17.69	16.91	14.48	12.21
Salz [ $M$ ]. . .	42.47	43.64	41.74	41.99	41.18	39.91	40.32
Säure [ $\alpha$ ]. . .	21.29	21.87	20.92	21.04	20.64	20.00	20.46

$p = 5.$

Salz [ $\alpha$ ]. . .	18.91	18.76	17.16	17.07	15.34	13.78	11.56
Salz [ $M$ ]. . .	40.01	41.56	40.08	40.54	38.58	37.98	38.65
Säure [ $\alpha$ ]. . .	20.05	20.83	20.08	20.31	19.34	19.03	19.37

$p = 0.$

Salz [ $\alpha$ ]. . .	17.75	17.82	16.45	16.46	14.78	13.08	10.91
Salz [ $M$ ]. . .	37.55	39.48	38.41	39.08	35.99	36.05	36.48
Säure [ $\alpha$ ]. . .	18.82	19.78	19.25	19.58	18.04	18.07	18.28

Aus dieser Tabelle lässt sich Folgendes ersehen:

1. Die spezifische Rotation der camphersauren Salze nimmt bei gleicher Concentration um so mehr ab, je höher das Moleculargewicht ist.
2. Die Werthe für die molecularen Drehungen [ $M$ ], welche äquivalenten Mengen der Salze entsprechen, sind sehr nahe untereinander übereinstimmend, und dasselbe muss dann auch der Fall sein bezüglich der aus den Salzen abgeleiteten spezifischen Rotation

der freien Camphersäure. Es behält also die active Atomgruppe in allen obigen Verbindungen die gleiche Stärke ihres Drehungsvermögens.

Die Uebereinstimmung der Zahlen ist in den Fällen am grössten, wo bei den Rechnungen die geringsten Extrapolationen vorkommen, nämlich bei den  $p = 10$  entsprechenden Werthen. Nimmt man das Mittel der aus den Salzen abgeleiteten specifischen Rotationen der freien Säure und bestimmt die Summen der positiven und negativen Abweichungen ( $\Sigma\delta$ ) vom Mittel, so ergibt sich für:

$p$	=	20	15	10	5	0
$[\alpha]$ Mittel	=	22.94	21.91	20.89	19.86	18.83
$\Sigma\delta$	=	4.22	3.23	3.13	3.67	4.23

Man sieht also, dass bei  $p = 0$  die Uebereinstimmung wieder vom weniger gute ist, da hier aus dem Bereich der Versuchsgrenzen herausgegangen wird.

Die Gleichheit der specifischen Drehung der Camphersäure in ihren verschiedenen Salzen zeigt sich noch deutlicher wenn man Interpolationsformeln anwendet, welche bloss aus den Bestimmungen für die verdünntesten Lösungen berechnet worden sind. Solche Formeln sind Folgende:

Li-Salz:	$[\alpha]_D^{20} = 18.403 + 0.18839 p$
Mg- »	$= 17.867 + 0.18836 p$
NH <sub>4</sub> - »	$= 16.855 + 0.11928 p$
Ca- »	$= 16.457 + 0.12276 p$
Na- »	$= 16.594 + 0.09468 p$
K- »	$= 14.073 + 0.09535 p$
Ba- »	$= 11.906 + 0.08026 p$

Bei Zugrundelegung derselben resultiren für  $p = 10$  und  $p = 0$  die nachstehende Zahlen:

$p = 10$	Li	Mg	NH <sub>4</sub>	Ca	Na	K	Ba
Salz $[\alpha]$ . . .	20.29	19.75	18.05	17.69	17.54	15.03	12.71
Säure $[\alpha]$ . .	21.50	21.92	21.12	21.05	21.40	20.74	21.29
$p = 0$							
Salz $[\alpha]$ . . .	18.40	17.87	16.86	16.46	16.59	14.07	11.91
Säure $[\alpha]$ . .	19.51	19.83	19.72	19.58	20.24	19.41	19.94

Man sieht dass nunmehr die specifische Rotation der Campher in allen untersuchten Salzen ganz übereinstimmend geworden ist.

Die Erscheinung, dass verschiedene Metalle, wenn sie eine active Säure eintreten, die Rotationskraft des letztern alle in gleichem Maasse beeinflussen, ist auch schon von andern Forschern beobachtet worden,

und zwar zuerst von Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> in Bezug auf einige Salze und Ester der Cholalsäure. Die nämlichen Verhältnisse hat sodann Landolt<sup>2)</sup> bei den Tartraten, und Oudemans<sup>3)</sup> bei den podocarpinsauren sowie chinasaurigen Salzen erkennen können. Da aber alle diese früheren Versuche sich immer nur auf wenige Concentrationen erstreckten, und Interpolationsformeln für die Veränderlichkeit der specifischen Drehungen nicht aufgestellt worden waren, so liess sich in keinem dieser Fälle das Gesetz mit solcher Schärfe nachweisen, wie dies die vorliegenden Beobachtungen gestattet haben.

Schliesslich erübrigt noch zu untersuchen, in welchem Verhältnisse die aus den Salzen berechnete specifische Rotation der Camphersäure sich zu derjenigen verhält, welche die Säure im freien Zustande besitzt. Der Vergleich ist hier durch den Umstand erschwert, dass zur genauen Untersuchung der freien Säure als Lösungsmittel nicht Wasser, wie für die Salze, angewandt werden kann. Um genügend concentrirte Lösungen zu erhalten, habe ich Essigsäure, Aceton oder Alkohol benutzen müssen, und jede dieser Flüssigkeiten wirkt, wie sich zeigte, in anderer Weise auch das Drehungsvermögen ein. Es liegt aber eine Beobachtung von Landolt<sup>4)</sup> vor, welche für eine wässrige Lösung von Camphersäure bei der Concentration 0.54 den Werth  $[\alpha]_D^{20} = 46.2$  ergeben hatte, und da dieser nahe übereinstimmt mit den von mir bei Anwendung von Essigsäure erhaltenen Zahlen, so dürften diese noch am Besten zu einer Vergleichung zulässig sein. Berechnet man aus der früher mitgetheilten Formel die specifische Drehung der freien Säure, so ergiebt sich für:

$$\begin{aligned} p = 10 \quad [\alpha]_D &= 46.41 \\ p = 0 \quad [\alpha]_D &= 45.92 \end{aligned}$$

während das Mittel der aus den Salzen abgeleiteten Werthe ist für:

$$\begin{aligned} p = 10 \quad [\alpha]_D &= 21.19 \\ p = 0 \quad [\alpha]_D &= 19.75 \end{aligned}$$

Es findet also eine sehr bedeutende Erniedrigung des Drehungsvermögens der freien Camphersäure statt, wenn in dieser 2 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden, und zwar verhalten sich die specifischen Rotationen in den beiden Formen wie 2.18:1 für  $p = 10$ , oder 2.33:1 für  $p = 0$ . Ein einfaches multiples Verhältniss scheint nicht obzuwalten.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (I), 89, 257. — 1863.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1073. — 1876.

<sup>3)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 4, 166. — 1885.

<sup>4)</sup> Opt. Drehungsvermögen 225.

Während hiernach die Camphersäure im gebundenen Zustande schwächer dreht als im freien, findet bei andern activen Säuren, wie Weinsäure, Aepfelsäure, Asparginsäure und Chinasäure das umgekehrte Verhalten statt, sie besitzen in ihren Salzen ein grösseres Rotationsvermögen.

Berlin. Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule.

34. F. Selmons: Ueber die Zersetzung der Perjodsäure durch schweflige Säure, und ihren zeitlichen Verlauf.

(Vorgetragen von Hrn. Landolt.)

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure zu Perjodsäure findet man in der Litteratur ganz widersprechende Angaben. Während in mehreren analytischen Handbüchern, wie denjenigen von Rose-Finkener, Classen u. A. angeführt ist, dass schweflige Säure weder in der Kälte noch beim Kochen eine Zersetzung der Ueberjodsäure hervorbringe und hierin ein wesentlicher Unterschied von der Jodsäure vorliege, sprechen andere Werke (z. B. Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie; Fehlings Handwörterbuch der Chemie) von einer sofort eintretenden Reaction unter Jodabscheidung. Die letztere Angabe stützt sich auf Beobachtungen, welche 1852 von Langlois<sup>1)</sup> und 1868 von Rammelsberg<sup>2)</sup> veröffentlicht worden sind. Die entgegengesetzte Mittheilung scheint ursprünglich von H. Rose herzustammen und aus dessen 1859 erschienenen *Traité complet de chimie analytique*<sup>3)</sup> in die andere Litteratur übergegangen zu sein.

Die nähere Prüfung des Verhaltens der beiden Substanzen zu einander hat nun ergeben, dass die Meinung, es fände gar keine gegenseitige Einwirkung statt, auf einen Irrthum beruht. Reaction tritt in allen Fällen ein, aber dieselbe kann je nach dem Mengenverhältnisse zwischen Schwefligsäure und  $\text{HJO}_4$  in wesentlich verschiedener Weise und zwar sowohl mit als auch ohne Abscheidung von Jod verlaufen.

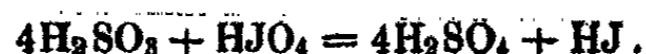
Vermischt man titrirte Lösungen von wässriger schwefliger Säure und Ueberjodsäure in solchen Mengen, dass auf 4 Mol. Schwefligsäure nicht mehr als 1 Mol.  $\text{HJO}_4$  kommt, so bleibt die Flüssigkeit klar, jedoch lässt sich leicht nachweisen, dass vollständige Reduction der

<sup>1)</sup> Annales de Chim. et de Phys. (3) T. 34 p. 257.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. Bd. 134 p. 534.

<sup>3)</sup> Vol. I p. 623.

HJO<sub>4</sub> zu Jodwasserstoff stattgefunden hat, indem Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber erzeugt und ferner Chlorwasser sofort Jod frei macht. Bis dahin hat man also den Process:

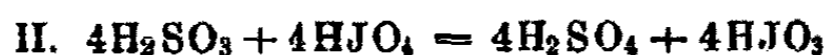


Wird die Menge der Ueberjodsäurelösung grösser genommen, so beginnt Abscheidung von Jod und zwar je nach der Concentration der beiden Flüssigkeiten entweder rasch oder erst nach einiger Zeit. Dabei zeigt sich, dass die Mischung jetzt Jodsäure und keine Ueberjodsäure mehr enthält, denn es bringt salpetersaures Silber nach dem Entfernen des freien Jods durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff bloß einen rein weissen Niederschlag von Silberjodat hervor. Dies Verhalten bleibt bei weiteren Proben mit fortwährender Vermehrung der Ueberjodsäure zunächst das nämliche, jedoch lässt sich erkennen, dass die Jodabscheidung nach und nach geringer wird. Schliesslich hört dieselbe von einer gewissen Grenze an ganz auf und zwar, wie die Titirversuche ergaben, in dem Falle, wo auf 1 Mol. H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 1 Mol. HJO<sub>4</sub> vorhanden ist. Man hat dann die Reaction:



Bei noch grösseren Mengen von Ueberjodsäure bleiben die Mischungen stets vollständig klar und sie enthalten dann Jodsäure und überschüssige Perjodsäure nebeneinander. Silbernitrat giebt einen gemengten Niederschlag von braunem überjodsauren und weissem jodsauren Silber, von welchen das letztere beim Behandeln mit Salpetersäure zurückbleibt. Jodwasserstoffsäure kann in diesen Flüssigkeiten selbstverständlich nicht enthalten sein, da dieselbe sofort Jodabscheidung veranlassen würde.

Das Freiwerden von Jod tritt also nur innerhalb gewisser Molecularverhältnisse auf, welche durch die zwei Grenzgleichungen:



bezeichnet sind, d. h. dann, wenn in der Mischung auf 4 Moleküle H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> mehr als 1 und weniger als 4 Moleküle HJO<sub>4</sub> zusammenreffen. In diesen Fällen gehen die beiden Reactionen gleichzeitig vor sich und die Jodabscheidung erfolgt durch die Einwirkung des Jodwasserstoffs auf die entstandene Jodsäure nach dem bekannten Vorgang:



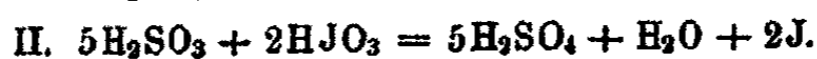
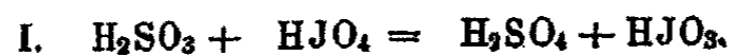
Von der Erscheinung, dass die Quantität des frei gewordenen Jods sich um so mehr vermindert, je grösser die Mengen der Ueberjodsäure innerhalb der angegebenen Grenzen genommen werden, lässt sich leicht Rechenschaft geben, wenn man die Zersetzungsgleichungen

für eine Anzahl verschiedener Molecularverhältnisse der beiden ursprünglichen Substanzen verfolgt. Geht man z. B. von 40 Molekülen  $\text{H}_2\text{SO}_3$  aus und lässt die Anzahl Moleküle  $\text{HJO}_4$  von 5 zu 5 steigen, so ergeben sich folgende Zahlen<sup>1)</sup>:

No.	Anfangszustand		Zwischenzustand			Endzustand				
	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{HJO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HJO}_3$	HJ	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HJO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	J	HJ
1	40	10	40	—	10	40	—	—	—	10
2	40	15	40	$\frac{20}{3}$	$\frac{25}{3}$	40	5	5	10	—
3	40	20	40	$\frac{40}{3}$	$\frac{20}{3}$	40	12	4	8	—
4	40	25	40	$\frac{60}{3}$	$\frac{16}{3}$	40	19	3	6	—
5	40	30	40	$\frac{80}{3}$	$\frac{10}{3}$	40	26	2	4	—
6	40	35	40	$\frac{100}{3}$	$\frac{5}{3}$	40	33	1	2	—
7	40	40	40	40	—	40	40	—	—	—

Die Ueberjodsäure zeigt somit gegen schweflige Säure ein wesentlich anderes Verhalten als die Jodsäure. Bei der letzteren beginnt die Jodabscheidung von dem Punkte an, wo auf 3 Moleküle  $\text{H}_2\text{SO}_3$

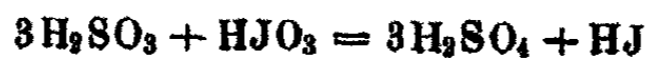
<sup>1)</sup> Die Endzustände ergeben sich übereinstimmend mit den obigen, wenn man die Annahme machen wollte, dass die gesammte Ueberjodsäure zunächst durch einen Theil der schwefligen Säure zu Jodsäure reducirt und von der letzteren sodann ein Theil durch den Rest der schwefligen Säure unter Jodabscheidung zersetzt würde, gemäss den Gleichungen:



Es resultiren dann folgende Verhältnisse:

No.	Anfangszustand		Zwischenzustand			Endzustand				
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HJO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{HJO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HJO}_3$	HJ	$\text{H}_2\text{O}$	J
1	40	10	10	30	10	40	—	10	—	—
2	40	15	15	25	15	40	5	—	5	10
3	40	20	20	20	20	40	12	—	4	8
4	40	25	25	15	25	40	19	—	3	6
5	40	30	30	10	30	40	26	—	2	4
6	40	35	35	5	35	40	33	—	1	2
7	40	40	40	—	40	40	40	—	—	—

mehr als 1 Molekül  $\text{HJO}_3$  vorhanden ist, denn bis dahin hat man den Process



und somit Farblosbleiben der Mischung. Vergrössert man die Menge der Jodsäure, so wird der Ueberschuss zunächst vollständig und dann zum Theil reducirt, aber die Menge des frei gewordenen Jods nimmt nicht wie bei der Ueberjodsäure allmählich ab, sondern bleibt vielmehr von einem gewissen Molecularverhältniss an constant. Die folgende Uebersicht, bei welcher die Anzahl Moleküle  $\text{HJO}_3$  auf 30 Moleküle  $\text{H}_2\text{SO}_3$  bezogen wurden, lässt dieses Verhalten erkennen:

No.	Anfangszustand		Zwischenzustand			Endzustand				
	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{HJO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HJO}_3$	HJ	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HJO}_3$	HJ	$\text{H}_2\text{O}$	J
1	30	10	30	—	10	30	—	10	—	—
2	30	11	30	1	10	30	—	5	3	6
3	30	12	30	2	10	30	—	—	6	12
4	30	13	30	3	10	30	1	—	6	12
5	30	14	30	4	10	30	2	—	6	12
6	30	15	30	5	10	30	3	—	6	12
7	30	16	30	6	10	30	4	—	6	12

u. s. w.

#### Zeitdauer der Reaction zwischen $\text{HJO}_4$ und $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

Giesst man stark verdünnte Lösungen der beiden Substanzen in solchen Verhältnissen zusammen, dass Jodabscheidung erfolgt, so zeigt sich die Erscheinung, dass die mit etwas Stärke versetzte Mischung anfangs vollständig klar bleibt und erst nach Verlauf einiger Zeit plötzlich blau wird. Es findet also das nämliche Verhalten statt, wie es von Landolt<sup>1)</sup> bei der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure beobachtet worden ist. Wie bei dieser ist auch bezüglich der Ueberjodsäure der Zeitpunkt des Auftretens freien Jods abhängig:

- 1) bei gleichbleibendem Verhältniss zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{HJO}_4$  von der Wassermenge, m. a. W. von der Gesamtconcentration der Mischung;
- 2) bei wechselnder Einzelconcentration der beiden wirksamen Körper von ihrem gegenseitigen Molecularverhältniss;
- 3) von der Temperatur.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1317.

Ich habe die Abhängigkeit der Reaktionsdauer von den beiden ersten Einflüssen zu bestimmen versucht, und zwar unter Anwendung der nämlichen Methoden und Apparate, welche von Hrn. Prof. Landolt gebraucht worden waren. Bezüglich derselben verweise ich auf dessen Abhandlung.

Erhebliche Schwierigkeiten machte die Darstellung reiner Ueberjodsäurelösungen von bestimmtem Gehalt. Anfänglich verfuhr ich in der Weise, dass abgewogene Mengen krystallisirten Natriumperjodate  $\text{NaJO}_4 + 3\text{aq}$  in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt wurden; jedoch ergab sich bei den Zeitbestimmungsversuchen, dass das entstandene Natriumsulfat einen nicht unbeträchtlichen und zwar verzögernden Einfluss auf die Dauer der Reaction ausübte. Ein geeignetes Material fand ich in dem durch Fällen des Natriumsalzes mit salpetersaurem Baryum dargestellten unlöslichen Baryumperjodat. Es zeigte sich zwar, dass dasselbe auch durch mehrstündiges Erhitzen mit der äquivalenten Quantität verdünnter Schwefelsäure nicht vollständig zersetzbar ist; um die letztere daher nicht im Ueberschuss zu haben, wurde sie in ungenügender Menge angewandt, und der Gehalt der erhaltenen reinen Ueberjodsäurelösung durch Titrirung nach der Rammelsberg'schen<sup>1)</sup> Methode bestimmt. Beim Aufbewahren der Lösungen beginnt aber schon nach einigen Tagen Zersetzung, es tritt der Geruch nach Ozon auf und zugleich kann dann die Gegenwart von Jodsäure nachgewiesen werden. Ich habe deshalb zu jeder Reihe von Versuchen die Flüssigkeit immer wieder von Neuem herstellen müssen.

In der Folge verstehe ich unter Concentration an schwefliger Säure ( $C_s$ ) und Perjodsäure ( $C_p$ ) die in Grammen ausgedrückte Anzahl Moleculargewichte dieser Substanzen, welche in 1 Cubicmeter Mischung enthalten sind.

Um eine Reaktionsmischung von gewünschter Concentration herzustellen, wurden in ein weites Becherglas 200 ccm titrirter schwefliger Säure abgemessen und in ein anderes kleineres, dessen Innenwand mit einer Paraffinschicht überzogen war, die berechnete Menge Ueberjodsäurelösung. Das noch zuzusetzende ebenfalls berechnete Volumen Wasser, von welchem ein Theil durch Stärkelösung zu ersetzen war, vertheilte man in die beiden Gläser, und goss sodann die Flüssigkeit aus dem paraffinirten Gefäss plötzlich in das andere.

Die Zeitdauer von dem Momente des Mischens bis zur eintretenden Blaufärbung wurde mittelst eines  $\frac{1}{100}$  Secunde angehenden Fuess'schen Chronographen bestimmt. Bei allen Versuchen ertheilte man den beiden Flüssigkeiten vor dem Zusammengiessen genau die

<sup>1)</sup> Poggendorff's Ann. 135, 493 (1868).



Temperatur 20° C. und, um diese schnell erreichen zu können, wurden die Lösungen in den Vorrathflaschen schon anfangs nahezu soweit erwärmt. Jeder Versuch wurde mindestens 3 mal wiederholt.

Bestimmung des Einflusses wechselnder Gesamtkonzentration der Mischungen bei constantem Verhältniss zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{HJO}_4$ .

Erste Versuchsreihe.

$$C_s : C_r = 4 : 1.6136.$$

Mischung No. 1.  $C_s = 4.090$ .  $C_r = 1.650$ .  
In 560.73 ccm Mischung 0.1465 g  $\text{SO}_2$  und 0.1770 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 63.04—63.28—63.18 Sec. Mittel: 63.25 Sec.

Mischung No. 2.  $C_s = 4.490$ .  $C_r = 1.811$ .  
In 510.67 ccm Mischung 0.1465 g  $\text{SO}_2$  und 0.1770 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 50.00—50.24—50.12 Sec. Mittel: 50.12 Sec.

Mischung No. 3.  $C_s = 4.978$ .  $C_r = 2.008$ .  
In 460.67 ccm Mischung 0.1465 g  $\text{SO}_2$  und 0.1770 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 38.60—38.68—48.64 Sec. Mittel: 38.64 Sec.

Mischung No. 4.  $C_s = 5.266$ .  $C_r = 2.124$ .  
In 435.47 ccm Mischung 0.1465 g  $\text{SO}_2$  und 0.1770 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 33.12—33.38—33.24 Sec. Mittel: 33.25 Sec.

Mischung No. 5.  $C_s = 5.587$ .  $C_r = 2.254$ .  
In 410.47 ccm Mischung 0.1465 g  $\text{SO}_2$  und 0.1770 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 28.98—28.91—28.94 Sec. Mittel: 28.94 Sec.

Mischung No. 6.  $C_s = 5.949$ .  $C_r = 2.399$ .  
In 385.47 ccm Mischung 0.1465 g  $\text{SO}_2$  und 0.1770 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 24.51—24.50—24.54 Sec. Mittel: 24.52 Sec.

Mischung No. 7.  $C_s = 5.362$ .  $C_r = 2.566$ .  
In 360.47 ccm Mischung 0.1465 g  $\text{SO}_2$  und 0.1770 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 20.93—20.84—20.89 Sec. Mittel: 20.89 Sec.

Mischung No. 8.  $C_s = 6.837$ .  $C_r = 2.758$ .  
In 335.41 ccm Mischung 0.1465 g  $\text{SO}_2$  und 0.1770 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 17.16—17.07—17.01 Sec. Mittel: 17.08 Sec.

Mischung No. 9.  $C_s = 7.388$ .  $C_r = 2.980$ .  
In 310.41 ccm Mischung 0.1465 g  $\text{SO}_2$  und 0.1770 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 14.37—14.22—14.31 Sec. Mittel: 14.30 Sec.

Mischung No. 10.  $C_s = 8.035$ .  $C_r = 3.241$ .  
In 285.41 ccm Mischung 0.1465 g  $\text{SO}_2$  und 0.1770 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 11.52—11.65—11.59 Sec. Mittel: 11.59 Sec.

Mischung No. 11.  $C_s = 8.806$ .  $C_r = 3.552$ .  
In 260.41 ccm Mischung 0.1465 g  $\text{SO}_2$  und 0.1770 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 9.43—9.53—9.52 Sec. Mittel: 9.49 Sec.

## Zweite Versuchsreihe.

$$C_s : C_r = 4 : 1.8718.$$

Mischung No. 1.  $C_s = 3.926.$   $C_r = 1.837.$

In 510.67 ccm Mischung 0.1281 g  $\text{SO}_2$  und 0.1795 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 56.19—56.24—56.22 Sec. Mittel: 56.21 Sec.

Mischung No. 2.  $C_s = 4.351.$   $C_r = 2.036.$

In 460.67 ccm Mischung 0.1281 g  $\text{SO}_2$  und 0.1795 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 43.11—42.97—43.00 Sec. Mittel: 43.03 Sec.

Mischung No. 3.  $C_s = 4.884.$   $C_r = 2.285.$

In 410.47 ccm Mischung 0.1281 g  $\text{SO}_2$  und 0.1795 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 31.84—32.05—32.10 Sec. Mittel: 32.00 Sec.

Mischung No. 4.  $C_s = 5.561.$   $C_r = 2.602.$

In 360.47 ccm Mischung 0.1281 g  $\text{SO}_2$  und 0.1795 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 23.06—23.09—23.13 Sec. Mittel: 23.09 Sec.

Mischung No. 5.  $C_s = 6.458.$   $C_r = 3.022.$

In 310.41 ccm Mischung 0.1281 g  $\text{SO}_2$  und 0.1795 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 15.93—15.96—15.88 Sec. Mittel: 15.92 Sec.

Mischung No. 6.  $C_s = 7.698.$   $C_r = 3.602.$

In 260.41 ccm Mischung 0.1281 g  $\text{SO}_2$  und 0.1795 g  $\text{HJO}_4$ .  
Beobachtete Zeit: 10.40—10.48—10.48 Sec. Mittel: 10.45 Sec.

Berechnung der Beobachtungen. Wie die Versuche Landolt's ergeben haben, lässt sich die zur Zersetzung zwischen schwefliger Säure und Jodsäure nöthige Zeit  $t$  als eine Function des Productes der Concentration beider Substanzen ( $C_s$  und  $C_r$ ) und zwar durch die Exponentialgleichung

$$t = \frac{k_1}{(C_s \cdot C_r)^z}$$

ausdrücken.

Genau derselben Formel folgen nun auch die bei der Ueberjodsäure gemachten Beobachtungen. Bezeichnet  $C_s$  die Concentration der schwefligen Säure,  $C_r$  diejenige der Perjodsäure, so lässt sich unter der Annahme

$$(C_s \cdot C_r)^z \cdot t = (C_s \cdot C_r)_1^z \cdot t_1$$

der Exponent  $z$  aus je zwei Versuchen berechnen, indem man hat

$$z = \frac{\log t - \log t_1}{\log (C_s \cdot C_r)_1 - \log (C_s \cdot C_r)}$$

Es zeigte sich, dass die aus den verschiedenen Beobachtungen abgeleiteten Werthe von  $z$  nur wenig von einander abwichen, und dass deren Mittel, in die Formel

$$(C_s \cdot C_r)^z \cdot t = k_1$$

eingesetzt, bei allen angewandten Mischungen der Bedingung der Constanz in befriedigender Weise entspricht. Die nachfolgenden Tabellen geben darüber den näheren Nachweis:

## 1. Versuchsreihe.

$$C_N : C_P = 4 : 1.6136.$$

$$\text{Erhaltene Formel: } t = \frac{697.48}{(C_N \cdot C_P)^{1.256}} \text{ Sec. --- Temp. } 20^\circ.$$

Mischung No.	$C_N$	$C_P$	$C_N \cdot C_P$	$t$		Beob.-Rechn.
				Beobachtg.	Rechnung	
1	4.0896	1.6497	6.7464	63.25	63.05	+0.20
2	4.4904	1.8113	8.1334	50.12	49.89	+0.23
3	4.9779	2.0080	9.9957	38.64	38.54	+0.10
4	5.2659	2.1241	11.185	38.25	38.47	-0.22
5	5.5866	2.2535	12.589	28.94	28.87	+0.07
6	5.9490	2.3997	14.276	24.52	24.67	-0.15
7	6.3615	2.5661	16.324	20.89	20.85	+0.04
8	6.8369	2.7579	18.855	17.08	17.41	-0.33
9	7.3875	2.9800	22.015	14.30	14.34	-0.04
10	8.0345	3.2409	26.039	11.59	11.62	-0.03
11	8.8058	3.5521	31.279	9.49	9.24	+0.25

Die Constanten  $z$  und  $k'$  haben sich aus folgenden Rechnungen ergeben:

$Z$ berechnet aus den Mischungen						$k'$ berechnet aus Mischung	
No.		No.		No.		No.	
2 u. 4	1.288	4 u. 8	1.276	6 u. 8	1.299	1	695.60
2 u. 5	1.257	4 u. 9	1.246	6 u. 9	1.245	2	697.10
2 u. 6	1.271	4 u. 10	1.247	6 u. 10	1.247	3	714.30
2 u. 7	1.256	4 u. 11	1.219	6 u. 11	1.210	4	690.05
2 u. 8	1.280	5 u. 6	1.312	7 u. 9	1.267	5	696.75
2 u. 9	1.260	5 u. 7	1.254	7 u. 10	1.262	6	691.36
2 u. 10	1.258	5 u. 8	1.306	7 u. 11	1.213	7	697.08
2 u. 11	1.236	5 u. 9	1.262	Mittel: 1.256		8	683.02
4 u. 5	1.174	5 u. 10	1.259			9	694.69
4 u. 6	1.249	5 u. 11	1.217			10	695.17
4 u. 7	1.229	6 u. 7	1.195			11	716.64
							Mittel: 697.48

## 2. Versuchsreihe.

$$C_s : C_r = 4 : 1.8718.$$

$$\text{Erhaltene Formel: } t = \frac{665.93}{(C_s \cdot C_r)^{1.255}} \text{ Sec. - Temp. } 20^\circ.$$

Mischung No.	$C_s$	$C_r$	$C_s \cdot C_r$	$t$		Beob.-Rechn.
				Beobachtg.	Rechnung	
1	3.926	1.337	7.212	56.21	55.81	+0.40
2	4.351	2.036	8.859	43.03	43.10	-0.07
3	4.884	2.285	11.160	32.00	32.25	-0.25
4	5.561	2.602	14.470	23.09	23.28	-0.19
5	6.458	3.022	19.516	15.92	15.99	-0.07
6	7.698	3.602	27.728	10.45	10.29	+0.16

Obige Formel ist aus folgenden Rechnungen abgeleitet worden:

$z$ berechnet aus den Mischungen						$k_1''$ berechnet aus Mischung	
No.		No.		No.		No.	
1 u. 2	1.298	2 u. 4	1.268	4 u. 5	1.244	1	670.73
1 u. 3	1.290	2 u. 5	1.259	4 u. 6	1.219	2	664.93
1 u. 4	1.277	2 u. 6	1.240	5 u. 6	1.198	3	660.70
1 u. 5	1.267	3 u. 4	1.256	Mittel:	1.255	4	660.50
1 u. 6	1.249	3 u. 5	1.249			5	662.75
2 u. 3	1.282	3 u. 6	1.230			6	676.00
						Mittel:	665.93

Für den Exponenten  $z$  resultiren somit aus den beiden Versuchsreihen vollständig übereinstimmende Werthe, nämlich aus

$$\text{Reihe I } z = 1.256,$$

$$\text{» II } z = 1.255,$$

während die Constante  $k_1$  selbstverständlich mit dem angewandten Molecularverhältniss zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  wechselt.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, stimmen bei allen Mischungen die berechneten Reaktionszeiten sehr nahe mit den beobachteten überein und zwar betragen die Differenzen durchschnittlich blos  $\pm 0,16$  Sekunden.

Bestimmung des Einflusses zunehmender Ueberjodsäuremengen bei constanter Concentration der schwefligen Säure.

Wie früher erwähnt, findet Jodabscheidung nur dann statt, wenn auf je 4 Moleküle Schwefligsäure mehr als 1 und weniger als 4 Moleküle  $HJO_4$  vorhanden sind; somit war hierdurch die Zahl der herstellbaren Mischungen beschränkt. Bei einer ersten Versuchsreihe wurde die Concentration der schwefligen Säure stets zu  $C_R = 5$  genommen und diejenigen der Ueberjodsäure  $C_P$  von 1.6 bis 4.6 steigen gelassen; bei einer zweiten war constant  $C_R = 6$ , während  $C_P$  von 1.6 bis 5.0 variierte. Da die Beobachtungen ganz in derselben Weise wie die vorangehenden ausgeführt worden sind, so übergehe ich die Einzelheiten derselben und gebe in der folgenden Tabelle direct die Resultate. Die Reactionszeiten wurden wieder bei der Temperatur  $20^\circ C$ . bestimmt.

Erste Versuchsreihe $C_R = 5$			Zweite Versuchsreihe $C_R = 6$		
No.	$C_P$	$t$ (Secunden)	No.	$C_P$	$t$ (Secunden)
1	1.6	54.37	1	1.6	48.85
2	2.0	37.63	2	2.0	31.53
3	2.2	33.63	3	2.4	24.34
4	2.4	29.38	4	2.6	21.95
5	2.6	27.03	5	3.0	18.05
6	2.8	24.63	6	3.4	16.47
7	3.0	23.00	7	3.8	15.04
8	3.2	21.45	8	4.2	13.65
9	3.4	20.89	9	4.6	12.94
10	3.6	19.81	10	5.0	12.10
11	4.0	18.53	11	6.0	{ keine Jodabscheidung
12	4.6	{ Jodabscheidung sehr langsam	12	6.2	{ keine Jodabscheidung
13	5.0	{ keine Jodabscheidung			

Versucht man diese Beobachtungen in gleicher Weise zu berechnen, wie es von Landolt bezüglich der Zersetzung zwischen Jodsäure und schwefliger Säure geschehen ist, d. h. stellt man die

Reaktionsdauer  $t$  als Function der variablen Ueberjodsäuremenge  $C_t$  durch die Formel

$$t = \frac{k}{C_t^y}$$

dar, worin  $k$  und  $y$  Constanten sind, so zeigt sich, dass kein Anschluss stattfindet. Es resultiren für den Exponenten  $y$ , wenn derselbe aus je zwei Beobachtungen mit den Concentrationen  $C_t'$  und  $C_t''$  nebst den zugehörigen Zeiten  $t'$  und  $t''$  nach der Gleichung

$$y = \frac{\log t' - \log t''}{\log C_t'' - \log C_t'}$$

berechnet wird, erheblich abweichende Werthe, und zwar werden dieselben um so kleiner, je grösseren Ueberjodsäuremengen die gewählten Beobachtungen zugehören. So ergibt sich bei:

Reihe 1.		Reihe 2.	
aus Misch. 1 u. 2	$y = 1.649$	aus Misch. 1 u. 2	$y = 1.960$
» » 3 u. 4	1.553	» » 3 u. 4	1.545
» » 5 u. 6	1.255	» » 5 u. 6	0.732
» » 7 u. 8	1.081	» » 7 u. 8	0.969
» » 9 u. 10	1.012	» » 9 u. 10	0.805

Da die Ueberjodsäure bezüglich des Einflusses der Gesamttconcentration ( $C_s \cdot C_t$ ) auf die Zersetzungsdauer genau demselben Gesetze folgt wie die Jodsäure, so hätte man erwarten können, dass auch in der vorliegenden Beziehung Uebereinstimmung eintreten würde. Dass dies nicht der Fall ist, muss in einer besonderen Ursache liegen, und zwar ist dieselbe leicht nachweisbar. Wie schon früher erwähnt, tritt bei der Ueberjodsäure der Umstand auf, dass, wenn steigende Mengen derselben durch eine gleiche Quantität schweflige Säure zersetzt werden, die Masse des abgeschiedenen Jods immer kleiner wird und zuletzt ganz ausbleibt. Hierbei beruht das Freiwerden von Jod auf der Reaction, welche zwischen der aus der Ueberjodsäure zunächst entstandenen Jodsäure und Jodwasserstoffsäure vor sich geht. Wie Landolt<sup>1)</sup> beobachtet hat, erleidet aber dieser Vorgang in verdünnten Flüssigkeiten, deren Gehalt an Jodwasserstoff im Liter weniger als etwa 0.07 g beträgt, Verzögerungen, und so fand er, dass z. B. bei einer im Liter 0.01 g Jodwasserstoff nebst 0.04 g  $HJO_3$  enthaltenden Lösung erst nach Verlauf von 19 Secunden Jodabscheidung begann,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1321.

welche dann allmählich stärker wurde. Da nun, wie aus der S. 2 mitgetheilten Tabelle hervorgeht, bei Vermehrung der Perjodsäure gegenüber der schwefligen Säure die entstehende Menge Jodwasserstoff fortwährend abnimmt, so werden diese Verzögerungen in immer stärkerem Maasse auftreten und auf die Dauer der Gesamtreaction verlangsamernd einwirken.

Bei der Zersetzung zwischen Jodsäure und schwefliger Säure fällt diese Störung fort; es wird hier, wie früher nachgewiesen, stets dieselbe Menge Jodwasserstoff bezw. Jod gebildet, gleichgültig, in welchem Verhältniss die beiden ursprünglichen Substanzen gemischt wurden<sup>1)</sup>. Die Messungen der Zeit bis zur erfolgenden Jodabscheidung ergaben also in diesem Falle die Geschwindigkeit des primären Processes



welche zwar verlangsamt sein kann durch die darauf folgende Zersetzung zwischen Jodwasserstoff und  $\text{HJO}_3$ , aber bei allen Mischungen um einen constanten Betrag.

Aus den bei der Ueberjodsäure auftretenden complicirten Verhältnissen erklärt sich somit, weshalb die Beobachtungen mit den steigenden Concentrationen  $C_1$  nicht mehr der Formel folgen können, welche auf die Jodsäure Anwendung gefunden hat. Was dagegen die Versuche mit constantem Molecularverhältniss zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_3$  und  $\text{HJO}_3$  betrifft, so kommen hier die erwähnten Störungen nicht in Betracht, da die Menge des abgeschiedenen Jods immer die gleiche bleibt, und es liess sich daher der Endpunkt der Zersetzung auf die nämliche Weise wie bei der Jodsäurereaction berechnen,

Berlin. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule.

<sup>1)</sup> Nur in den Fällen, wo mit 30 Molekülen  $\text{H}_2\text{SO}_3$  weniger als 12 Moleküle  $\text{HJO}_3$  gemischt werden, ist, wie aus der Tabelle S. 3 ersichtlich, die Menge des abgeschiedenen Jods eine andere und zwar kleinere.

35. C. Fahlberg und R. List: Zur Bildung der *o*-Sulfamin-carbonsäuren.

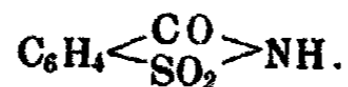
(Eingegangen am 18. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor einer längeren Reihe von Jahren hat Fittig<sup>1)</sup> auf das abweichende Verhalten der Orthoverbindungen gegenüber den Para- und Metavorbindingen bei der Oxydation mit dem Chromsäuregemisch aufmerksam gemacht. Auf Grund der damals feststehenden Thatsachen nahm er an, dass die Orthoverbindungen keine den Meta- und Paraverbindungen analoge Oxydationsproducte bilden, sondern geradezu verbrannt werden.

Remsen<sup>2)</sup> gelangte bei seinen Untersuchungen über die Oxydation der Sulfamide einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe durch chromsaures Kali und Schwefelsäure zu dem entgegengesetzten Ergebniss. Während z. B. das *m*- und *p*-Toluolsulfamid zu den entsprechenden Sulfaminbenzoësäuren oxydirt würde, bliebe das *o*-Toluolsulfamid unangegriffen; die negative Sulfamidgruppe schütze daher den Kohlenwasserstoffrest vor der Oxydation, sobald sich beide Gruppen in der Orthostellung befänden.

Beide Ansichten erwiesen sich später als unhaltbar.

Die Oxydation der isomeren Toluolsulfamide mit Permanganat ergab, dass die Oxydation eine vollständige Uebereinstimmung hinsichtlich des Verlaufes und der entstandenen Producte zeigte. Nur lieferte das *o*-Toluolsulfamid nicht wie seine beiden Isomeren die entsprechende Sulfaminbenzoësäure, sondern das innere Anhydrid derselben, das Benzoësäuresulfinid:



Diese, von Fahlberg und Remsen<sup>3)</sup> aufgefundene Thatsache gab Veranlassung zu einer zahlreichen Reihe von Untersuchungen und wurde der Ausgangspunkt für die Darstellung vieler anderer Sulfinide.

Neuerdings stellte Noyes<sup>4)</sup> durch Oxydation der Orthosulfamide mit alkalischer Ferricyankaliumlösung die *o*-Sulfamin-carbonsäuren dar, die bisher als nicht existenzfähig galten.

Wir haben uns in der letzten Zeit näher mit der Oxydation des *o*-Toluolsulfamides unter verschiedenen Bedingungen beschäftigt und beabsichtigen mit unserer Mittheilung einen weiteren Beweis zu der sich aus den citirten Untersuchungen ergebenden Schlussfolgerung zu

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chemie, N. F., VII, 179.

<sup>2)</sup> Americ. chem. Journ. I, 36.

<sup>3)</sup> Americ. chem. Journ. I, 436; diese Berichte XII, 469.

<sup>4)</sup> Americ. chem. Journ. VII, 176.



liefern, dass für die Oxydationsproducte der aromatischen Sulfamide mehr die Beschaffenheit des Oxydationsmittels als die Stellung der Gruppen zu einander im Benzolkern maassgebend ist.

Schon der Eine von uns hat gelegentlich seiner Untersuchung über eine der Toluoldisulfonsäuren<sup>1)</sup> bei der Oxydation des *o-p*-Toluoldisulfamids verschiedene Producte erhalten, je nachdem die Oxydation in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung geschah.

Wir sind bei der Oxydation des *o*-Toluolsulfamides zu folgenden Ergebnissen gelangt.

### I. Oxydation in alkalischer Lösung.

Wir haben zunächst die Versuche von Noyes wiederholt und dieselben bestätigt gefunden<sup>2)</sup>.

Weit einfacher gestaltet sich die Darstellung der *o*-Sulfaminbenzoësäure, wenn man *o*-Toluolsulfamid mit alkalischer Manganatlösung oxydirt<sup>3)</sup>. Man wendet zweckmässig einen Ueberschuss an Manganatlösung an. Die Oxydation vollzieht sich bei Wasserbadtemperatur schon in wenigen Stunden. Aus der dunkelgrünen Lösung scheiden sich reichliche Mengen von Braunstein aus. Nach Beendigung der Oxydation, welche sich daran erkennen lässt, dass beim Ansäuern eines Theiles der Lösung und Extraction desselben mit Aether der nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Rückstand vollkommen löslich in kohlensaurem Natron d. h. frei von Amid ist, reducirt man den Ueberschuss an Manganat mit Alkohol. Die stark alkalische Flüssigkeit wird durch Säurezusatz nahezu neutralisirt, vom Braunstein abfiltrirt, stark eingedampft, angesäuert und mit Aether extrahirt. Man erhält bei erschöpfender Ausschüttelung mit Aether die *o*-Sulfaminbenzoësäure in einer, der theoretisch möglichen Menge nahezu gleichkommenden Ausbeute.

Zu gleichem Resultat gelangt man, wenn man *o*-Toluolsulfamid in stark alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt.

### II. Oxydation in neutraler Lösung.

Wie schon Fahlberg und Remsen constatirten, bildet sich bei der Oxydation des *o*-Toluolsulfamids mit Permanganat Benzoësäuresulfimid. Daneben erhielten sie in ziemlich beträchtlichen Mengen *o*-Sulfobenzoësäure, so dass sie diese für ein directes Product der

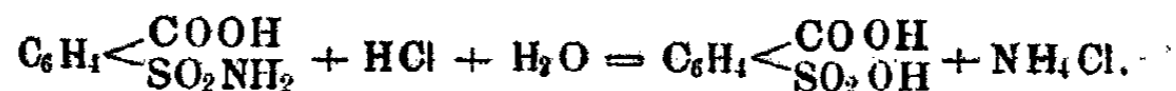
<sup>1)</sup> Americ. chem. Journ. II, 191.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1603

<sup>3)</sup> Wir hielten dieses Oxydationsmittel durch Zusammenschmelzen von 2 Theilen Kali und 1 Theil Braunstein und Auflösen der Schmelze in Wasser. Der Gehalt an Manganat lässt sich leicht durch Titration mit Oxalsäure ermitteln.

Oxydation ansahen. Sie nahmen an, dass die Amidgruppe eines Theiles des Toluolsulfamides unter Elimination von Stickstoff oxydirt werde.

Wir haben gefunden, dass sich diese Reaction in ganz anderer Weise vollzieht. *o*-Toluolsulfamid liefert bei der Oxydation mit Permanganat Benzoësäuresulfinid, und, in dem Maasse, als bei der Zersetzung des Permanganats freies Alkali entsteht, bildet sich *o*-Sulfaminbenzoësäure. Beim Ausfällen des Sulfinids aus der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure und Eindampfen des salzsauren Filtrates, wie Fahlberg und Remsen es gethan, geht die *o*-Sulfaminbenzoësäure unter Entbindung von Ammoniak in die *o*-Sulfobenzoësäure über, gemäss der Gleichung:



Die Sulfobenzoësäure ist also ein secundäres Product. Die Bildung der *o*-Sulfaminbenzoësäure lässt sich sehr einschränken, wenn man einmal, wie der Eine von uns schon angedeutet<sup>1)</sup>, das während der Oxydation gebildete freie Alkali von Zeit zu Zeit durch Säure abstumpft, so dass die Oxydation in möglichst neutraler Lösung vor sich geht, ferner aber, dass man, nachdem sich die Oxydation vollzogen, die Flüssigkeit in neutralem Zustand concentrirt, ehe man das Sulfinid ausfällt, ein Umstand, auf den wir noch späterhin zu sprechen kommen werden.

### III. Oxydation in saurer Lösung.

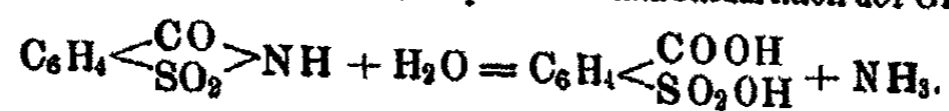
Oxydirt man *o*-Toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von etwas Salzsäure, oder indem man während der Oxydation Kohlensäure einleitet, so tritt sehr rasch Entfärbung ein, und es wird mehr als die doppelte Menge des zur Oxydation der Methylgruppe erforderlichen Permanganats verbraucht. Wie der Versuch ergab, enthielt die Lösung orthosulfobenzoësäures Kali und Kaliumnitrat. Mittelst der Schlösing'schen Methode liess sich erkennen, dass der Gesamtstickstoff des Toluolsulfamides zu Salpetersäure oxydirt war.

Der verschiedene Verlauf der Oxydation des *o*-Toluolsulfamides vermittelt Permanganat, je nachdem die Oxydation in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung erfolgte, lässt die Schlussfolgerung gerechtfertigt erscheinen, dass das Benzoësäuresulfinid, welches bei der Oxydation in neutraler Lösung entsteht, in allen Fällen das primäre Product ist, die *o*-Sulfaminbenzoësäure und die *o*-Sulfobenzoësäure sich hingegen erst in zweiter Linie bilden, je nachdem das oxydirende Medium alkalisch oder sauer ist.

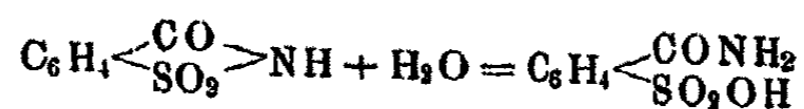
<sup>1)</sup> D. R. - P. No. 35211.

Nach dieser Vermuthung musste das Benzoësauresulfinid bei Gegenwart von freier Säure in *o*-Sulfobenzoësaure, von freiem Alkali in *o*-Sulfaminbenzoësaure übergehen.

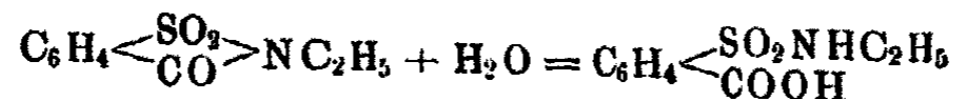
Ersteres ist bereits beobachtet worden. Beim Einschliessen des Sulfinides mit Salzsäure im Rohr und Erhitzen auf 150° C. oder beim Eindampfen mit concentrirter Salzsäure entsteht glatt *o*-Sulfobenzoësaure neben Ammoniak, resp. Chlorammonium nach der Gleichung:



Der Versuch hat uns belehrt, dass auch unsere zweite Annahme richtig war. In der That liefert das *o*-Benzoësauresulfinid beim Verdampfen seiner Lösung mit Kali *o*-Sulfaminbenzoësaure unter Abspaltung des durch die Imidgruppe geschlossenen Ringes, gemäss der Gleichung:



Dieser Process ist ganz analog der von uns kürzlich beschriebenen Ueberführung des Aethyläthers des Benzoësauresulfinids in die *o*-Aethylamidossulfobenzoësaure<sup>1)</sup> nach der Gleichung:



Die Umwandlung des Sulfinids in die Hydrosäure geht schon beim anhaltenden Kochen seiner Lösung mit Aetzkali oder Natron vor sich. So wurde 1 g Sulfinid in dreiprocentiger Lösung von Kalihydrat nach 5 Stunden umgewandelt. Rascher vollzieht sie sich beim Eindampfen mit Kali; nur ein Schmelzen mit Aetzkalkalien ist ausgeschlossen, da sich dann Sulfobenzoësaure bildet unter Abspaltung von Ammoniak.

Diese Wasseranlagerung tritt aber nicht ein, wenn man das Sulfinid mit Ammoniak, kohlen sauren Alkalien oder den Oxyden der alkalischen Erden erhitzt, resp. verdampft. Im letzteren Falle bilden sich nur die äusserst beständigen Salze des Sulfinides, nicht, wie neuerdings Brackett<sup>2)</sup> für Baryhydrat behauptet, unter Entbindung von Ammoniak *o*-Sulfobenzoësaure.

Diese Reaction ist aber zugleich die einfachste allgemeine Darstellungsweise für die *o*-Sulfamin-carbonsäuren. Man dampft zu diesem Zweck irgend ein beliebiges Sulfinid mit Aetzkali resp. Natron ein, löst den Rückstand in wenig Wasser und säuert mit Mineralsäuren an.

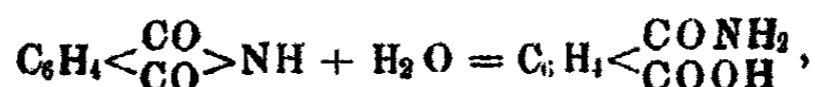
Die Ueberführung des *o*-Benzoësauresulfinids in die *o*-Sulfaminbenzoësaure durch Alkalien lässt wieder von neuem die nahe Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1599.

<sup>2)</sup> Americ. Journ. 9, 373.

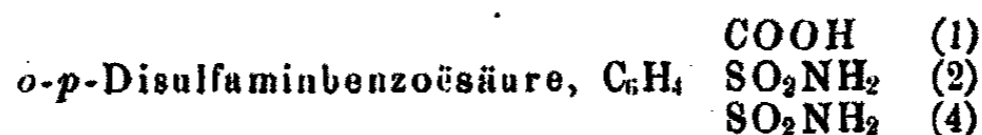
ziehung der Sulfobenzoësäure zur Phtalsäure, wie sie schon durch die Darstellung der Fluoresceïne der Sulfobenzoësäure durch Remsen und Hayes<sup>1)</sup> hervorgetreten ist, erkennen.

Dem Benzoësäuresulfimid entspricht das Phtalimid. Wie dieses durch starke Basen leicht in Phtalaminsäure umgewandelt wird nach der Gleichung:



ganz entsprechend geht das Sulfimid in die Sulfaminsäure über. Wir beabsichtigen diese Analogie noch nach anderer Richtung hin aufzudecken.

Die beiden oben erwähnten Methoden zur Bildung der *o*-Sulfamin-carbonsäuren haben wir verwerthet zur Darstellung von



Wir gingen einerseits von dem *o-p*-Toluoldisulfamid, andererseits von dem Sulfaminbenzoësäuresulfimid aus, welche beiden Körper von dem Einen von uns vor einigen Jahren dargestellt worden sind<sup>2)</sup>. Ersteres oxydirten wir mit alkalischer Manganatlösung, letzteres dampften wir mit Kali ein. In beiden Fällen erhielten wir dieselbe Säure.

Die neue Säure krystallisirt aus Wasser in mikroskopisch feinen atlasglänzenden Nadeln.

Analysenergebniss:

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> S <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden
S	22.9	22.75 pCt.
N	10.0	10.0 „

0.2052 g Substanz gaben 0.340 g Baryumsulfat (Fahlberg und Iles Methode).

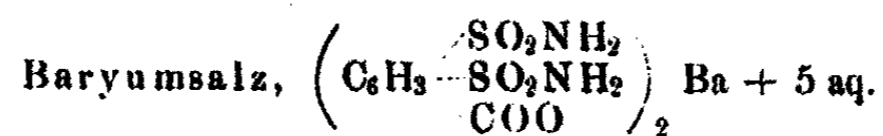
0.3160 g Substanz gaben 27.5 ccm Stickstoff bei 10° C. und 760 mm Druck.

Die *o-p*-Disulfaminbenzoësäure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Sie schmeckt säuerlich. Sie schmilzt bei 182—183° C., wird aber bald darauf unter Bräunung wieder fest, bis sie sich zwischen 250—260° C. vollständig zersetzt. Eine Ueberführung der freien Säure, sowie ihrer Salze in das Sulfaminbenzoësäuresulfimid resp. in die Salze desselben durch Erhitzen, wie es Noyes bei der *o*-Sulfaminbenzoësäure ausgeführt, gelang nicht. Schon ehe eine Wasserabspaltung eintritt, werden sowohl die freie Säure als auch ihre Salze zersetzt.

<sup>1)</sup> Americ. Journ. 9, 372.

<sup>2)</sup> Americ. Journ. 2, 185.

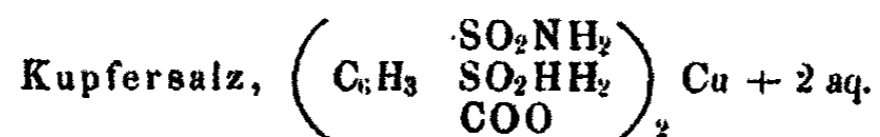
Die Salze der *o-p*-Disulfaminbenzoësäure besitzen ein vorzügliches Krystallisationsvermögen. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich, die der Schwermetalle schwer löslich.



Es bildet sich beim Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Aus der concentrirten wässrigen Lösung scheidet es sich in grossen, wasserhellen monoklinen Prismen aus:

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_6)_2\text{Ba} + 5 \text{ aq.}$		
Ba	17.4	17.4 pCt.
5 H <sub>2</sub> O	11.5	10.9 >

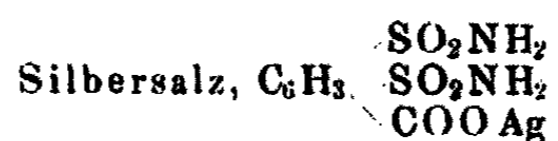
0.1895 g Barytsalz verloren bei 130° 0.0205 g Wasser und gaben 0.056 g Baryumsulfat.



Wird die Säure genau mit Ammoniak neutralisirt und Kupfersulfat zugesetzt, so krystallisirt das Kupfersalz in hellblauen, seiden-glänzenden Nadeln aus. Beim Erhitzen nimmt es allmählich unter Zersetzung beständig an Gewicht ab.

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_6)_2\text{Cu} + 2 \text{ aq.}$		
Cu	9.6	9.4 pCt.

0.3023 g Kupfersalz gaben 0.0285 g Kupfer.



Es entsteht beim Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Ammonsalzes der Säure. Es krystallisirt in weissen, ziemlich lichtempfindlichen Nadeln.

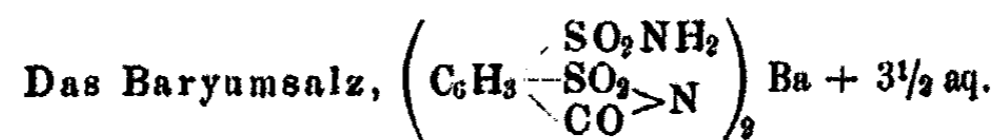
	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_7\text{H}_7\text{AgS}_2\text{N}_2\text{O}_6$		
Ag	27.7	27.7 pCt.

0.2588 g Silbersalz gaben 0.0708 g Silber.

Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure wurde der Aethyläther dargestellt. Er erwies sich als vollkommen identisch mit dem direct aus dem Disulfaminsäuresulfinid erhaltenen<sup>1)</sup>. Wie dieser schmolz er bei 198—200° C.

<sup>1)</sup> Americ. Journ. 2, 137.

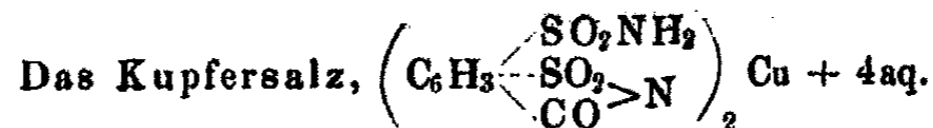
Zur Unterscheidung wurden die entsprechenden Salze des Disulfaminsäuresulfonids dargestellt. Dieselben sind alle ziemlich undeutlich krystallisiert.



Krystallisiert in warzenförmig gruppirten Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_7\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_5)_2\text{Ba} + 3\frac{1}{2} \text{ aq.}$		
Ba	19.0	18.3 pCt.
$3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	8.7	8.7 »

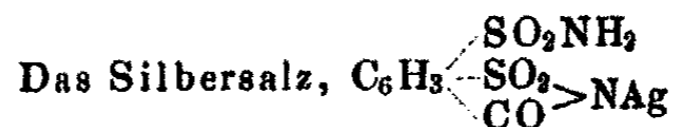
0.3095 g Baryt verloren 0.027 g Wasser und gaben 0.057 g Baryumsulfat.



Krystallisiert in mikroskopisch kleinen blauen Nadelchen.

	Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_7\text{H}_5\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_5)_2\text{Cu} + 4 \text{ aq.}$		
Cu	9.6	9.8 pCt.

0.3505 g Kupfersalz gaben 0.0423 Kupferoxyd.



Ist ziemlich undeutlich krystallisiert. Es ist wasserfrei.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_7\text{H}_5\text{AgN}_2\text{S}_2\text{O}_5$		
Ag	29.3	29.8 pCt.

0.3057 g Salz gaben 0.0912 g Silber.

Aus obigem ergibt sich, dass bei der Oxydation der *o*-Sulfamide der aromatischen Kohlenwasserstoffe drei verschiedene Oxydationsproducte entstehen, je nachdem die Oxydation in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung stattfindet, während die *m*- und *p*-Sulfamide bekanntlich nur ein Oxydationsproduct liefern.

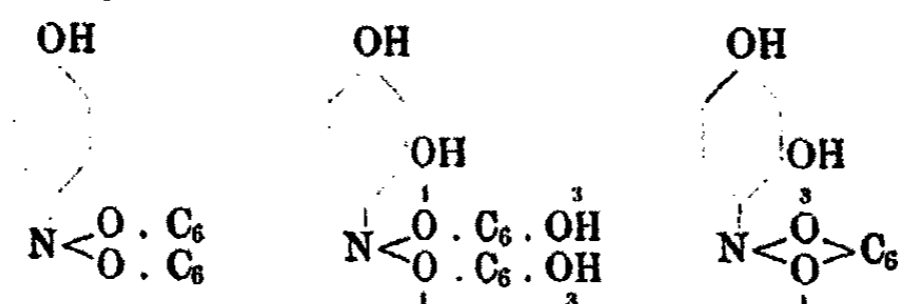
Das ursprüngliche Oxydationsproduct bei den *o*-Sulfamiden ist das Sulfinid, welches bei der Oxydation in alkalischer Lösung in die entsprechende Sulfamincarbonsäure, bei der Oxydation in saurer Lösung in die entsprechende Sulfocarbonsäure übergeht.

Salbke-Westerhüsen a. d. Elbe, im Januar 1888.

36. Heinrich Brunner und Philippe Chuit: Ueber  
Dichroïne, Phenoloxychroïn, Thymolchroïn und Thymochinon.

(Eingegangen am 16. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Gemeinschaft mit Charles Krämer<sup>1)</sup> hat der Eine von uns nachgewiesen, dass die Liebermann'schen Farbstoffe nicht nur aus Nitrosophenolen, sondern auch durch Einwirkung von Nitrobenzol und dessen Homologen auf Phenole, durch Erhitzen der Paraamidophenolsulfosäuren und durch Einwirkung von Brom-Königswasser auf Phenole entstehen und dass das Weselsky'sche Diazoresorcin und Diazoresorufin den Liebermann'schen Farbstoffen zuzuzählen sind. Es ging ferner aus unserer Untersuchung hervor, dass nur Paranitrosophenole und, von den mehratomigen Phenolen, nur diejenigen der Meta-Reihe diese Farbstoffe bilden, denselben daher folgende Constitution zu Grunde liegt:



Diese, in der ersten Publication niedergelegten Ansichten haben sich im Verlaufe der weiteren Untersuchung bestätigt. Die Zahl der hierher gehörenden Farbstoffe hat sich aber so vermehrt, dass die allgemeinen Bezeichnungen wie: Phenolfarbstoff, Resorcinfarbstoff u. s. w. wohl nicht mehr beibehalten werden können. Die chemische Natur und Structur dieser Verbindungen bietet kaum einen Anhaltspunkt für eine rationelle Nomenclatur wohl aber die physikalischen Eigenschaften derselben. Demnach bezeichnen wir die obigen Constitutionen entsprechenden Farbstoffe wegen ihrer prächtigen Fluorescenz und dichroïtischen Eigenschaften als Dichroïne; diejenigen mit dem Atomcomplex  $C_6 \cdot N < \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \cdot C_6$  als  $\alpha$ -, die anderen mit der Gruppe  $C_6 \cdot N < \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} > C_6$  als  $\beta$ -Dichroïne.

Der ersten Reihe gehören der Phenolfarbstoff  $C_{18}H_{15}NO_3$ <sup>2)</sup>, die Resorcinfarbstoffe  $C_{18}H_{15}NO_6$ <sup>3)</sup> und  $C_{36}H_{26}N_2O_{10}$ <sup>4)</sup> sowie der Orcinfarbstoff  $C_{21}H_{21}NO_6$ <sup>5)</sup> an. Der Orcinfarbstoff  $C_{14}H_{11}NO_3$ <sup>6)</sup>, das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1847—1884.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1878.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 375.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 1874.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVII, 1881.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XVII, 1883.

Azoresorcin  $C_{12}H_8NO_4$ , Azoresorubin  $C_{24}H_{16}N_2O_7$  und der Azoresorubinäther  $C_{48}H_{30}N_4O_{13}$ <sup>1)</sup>, welche letztere als  $\beta$ -Resorcindichroïn, Di- $\beta$ -Resorcindichroïn und Tetra- $\beta$ -Resorcindichroïn zu bezeichnen wären, gehören der  $\beta$ -Reihe an.

Bei den meisten Reactionen, welche zur Bildung der Dichroïne Veranlassung gaben, entstehen gleichzeitig sauerstoffreichere, nicht fluorescirende Farbstoffe, die sich von den Nitrophenolen in gleicher Weise ableiten lassen, wie die Dichroïne von den Nitrosophenolen, und die wir als Oxychroïne bezeichnen.

Die Dichroïn- und Oxychroïn-Reaction geben nur wirkliche Nitrosokörper. Die den Chinonoximen angehörenden Nitrosophenole liefern Farbstoffe mit dem Atomcomplex  $C_6 \cdot N \cdot C_6$ . Hier tritt die

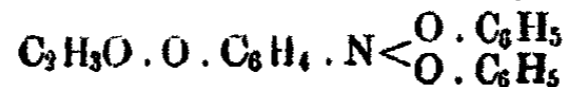


Condensation zwischen Wasserstoffatomen des Benzolkernes und einem Sauerstoffatom einer Oximidgruppe ein, Farbstoffe, die wir als Chroïne bezeichnen möchten.

#### $\alpha$ -Phenoldichroïn, $C_{18}H_{15}NO_3$ .

Dieser zuerst von Liebermann<sup>2)</sup> durch Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure auf Phenol dargestellte Farbstoff wurde später im hiesigen Laboratorium von Krümer abermals untersucht und von demselben die Liebermann'sche Formel bestätigt<sup>3)</sup>; es gelang ihm jedoch, neben diesem, den  $\alpha$ -Dichroïnen angehörenden, in Aether löslichen Farbstoff, einen zweiten, in Aether unlöslichen, der ein Oxychroïn ist, zu erhalten. Zur Richtigstellung der Formeln bereiteten wir die Acetylderivate beider Körper, welche den angenommenen Constitutionen entsprechen.

#### Acetyl- $\alpha$ -Phenoldichroïn, $C_{18}H_{14}(C_2H_3O)NO_3$



1 Theil  $\alpha$ -Phenoldichroïn, 3 Theile Essigsäureanhydrid und 2 Theile völlig entwässertes Natriumacetat wurden eine Stunde lang im Druckrohr auf  $140^\circ$  erhitzt; das Einwirkungsproduct mit Wasser gewaschen und zunächst aus der Aceton-, dann aus der Chloroform-Lösung durch Verdampfen wieder abgeschieden. Um noch anhängende Essigsäure zu entfernen, wurde der Rückstand wiederholt mit Alkohol erhitzt. Das Acetylderivat bildet eine braune, amorphe Masse, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 580.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1099.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1878.

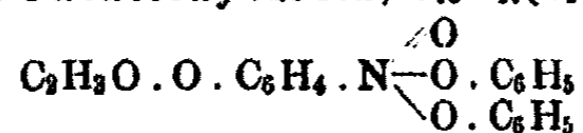


sich in Aether, Alkohol, besonders leicht in Aceton und Chloroform mit derselben Farbe löst.

0.1801 g Substanz gaben 0.4720 g Kohlensäure und 0.0900 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.46 pCt.
H	5.07	5.55 »

Acetyl-Phenoloxychroïn,  $C_{18}H_{14}(C_2H_3O)NO_4$

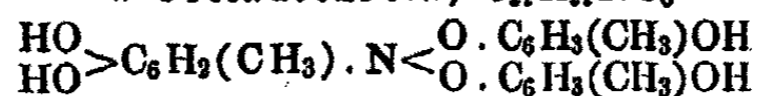


Darstellung wie bei obigem Derivat; auch äusserlich und Lösungsmitteln gegenüber verhält sich der Körper wie der vorige. Nach Krämer enthält der Farbstoff ein Molekül Wasser, eine Beobachtung, die mit dem von uns erhaltenen Acetylderivat übereinstimmt, das der von Krämer aufgestellten Formel minus ein Molekül Wasser entspricht.

0.1594 g Substanz gaben 0.3970 g Kohlensäure und 0.0710 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	68.37	67.94 pCt.
H	4.84	4.95 »

$\alpha$ -Orcindichroïn,  $C_{21}H_{21}NO_6$



Hr. Prof. Liebermann war so freundlich, in einem Privatschreiben den Einen von uns auf diese, von Krämer adoptirte, Formel speciell aufmerksam zu machen. — Liebermann, der auch diesen Farbstoff zuerst herstellte<sup>1)</sup>, berechnete die Formel  $C_{21}H_{18}N_2O_6$ , und nahm ihn als aus Dinitrosoorcïn und Orcïn entstanden an. Während Krämer zur Darstellung des Farbstoffes so operirte, dass die Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure auf Orcïn sehr langsam, in 3 bis 4 Stunden verlief, arbeitete Liebermann schneller und vollzog die Reaction in 10—15 Minuten. Diesem Umstande glaubt Liebermann die zwischen Krämer's und seinen Resultaten existirende Differenz zuschreiben zu können und ersuchte uns, den Versuch zu wiederholen, vermuthend, dass bei rascherem Arbeiten wir ebenfalls zu einem Körper von der Zusammensetzung  $C_{21}H_{18}N_2O_6$  gelangen würden. Mit Vergnügen sind wir der Aufforderung nachgekommen, ohne jedoch ein von Krämer abweichendes Resultat erzielen zu können: alle

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1101.

Eigenschaften des Farbstoffs sind dieselben, und eine Stickstoffbestimmung, sowie das Acetylderivat führten abermals zu der Formel:  $C_{21}H_{21}NO_6$ .

0.2157 g Substanz gaben 6.9 ccm Stickstoff bei 20° und 719.5 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	3.65	3.4 pCt.

Acetyl- $\alpha$ -Orcindiebroïn,  $C_{21}H_{17}(C_2H_3O)_4NO_6$ .

Bereitungsweise dieselbe, wie die der vorstehenden Acetyl-derivate. Braune, amorphe Masse, mit gleicher Farbe in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton löslich.

I. 0.2090 g Substanz gaben 0.4819 g Kohlensäure und 0.0924 g Wasser.

II. 0.2098 g Substanz gaben 0.4915 g Kohlensäure und 0.0958 g Wasser <sup>1)</sup>.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	63.27	62.87	63.87 pCt.
H	5.27	4.91	5.76 „

Thymolchroïn,  $C_{40}H_{32}N_2O_6$ .

Es ist auch dieser der zuerst von Liebermann dargestellte Phenolfarbstoff,  $C_{30}H_{26}N_2O_4$  <sup>2)</sup>, dessen nähere Untersuchung, obgleich wir uns an Liebermann's Vorschrift hielten, zu einer anderen Zusammenstellung führte. 10 g fein gepulvertes Thymol und 10 g concentrirte Schwefelsäure wurden allmählich mit 40 g salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure gemischt; es bildete sich eine dunkelviolette Masse, die in viel Wasser gegossen, abfiltrirt, gewaschen, bei 100° getrocknet und sodann mit Benzol extrahirt wurde, das eine schwarze, in Alkohol lösliche Substanz hinterliess. Diese Reinigung wurde von Liebermann nicht vorgenommen, was unsere abweichenden Resultate genügend erklärt. Auch der nach dem Verdunsten des Benzols bleibende Farbstoff ist noch nicht rein, enthält unzersetztes Thymol, von dem er durch Erhitzen mit Wasserdampf befreit wurde. Nach abermaligem Aufnehmen in Benzol und Abdestilliren des letzteren, hinterblieb das Thymolchroïn als eine dunkelviolette, beim Erhitzen auf dem Wasserbade erweichende, amorphe Masse; in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol mit rother Farbe und schwachgrünlicher Fluorescenz löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Alkalien blau, die wässrige grün. Auf 140° erhitzt sublimirt der Körper unter theilweiser

<sup>1)</sup> Das Präparat dieser Analyse war nicht durch nochmaliges Lösen in Chloroform gereinigt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1100.

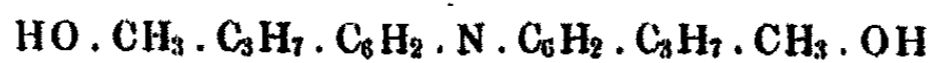
Zersetzung, bildet violette Dämpfe, die sich zu einer rothen, amorphen Masse verdichten.

I. 0.2097 g Substanz gaben 0.5795 g Kohlensäure und 0.1497 g Wasser.

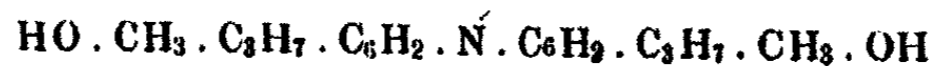
II. 0.1961 g Substanz gaben 0.5355 g Kohlensäure und 0.1362 g Wasser.

III. 0.3040 g Substanz gaben 12.9 ccm Stickstoff bei 16° und 722.9 mm.

Diese Zahlen führen zu der Formel  $C_{40}H_{52}N_2O_5$  und der Constitution:



O



	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	75.00	75.34	74.45	—	
H	8.12	7.93	7.72	—	»
N	4.37	—	—	4.6	»

**Acetyl-Thymolchroïn,  $C_{40}H_{48}(C_2H_3O)_4N_2O_5$ .**

Dieses, durch Erhitzen im Druckrohr von 1 Theil Thymolchroïn, 4 Theilen Essigsäureanhydrid und 2 Theilen wasserfreiem Natriumacetat auf 130° dargestellte Derivat, bestätigt obige Formel des Thymolchroïns. Das braune Einwirkungsproduct wurde mit Wasser gewaschen, in Chloroform gelöst und bildete nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine braune, amorphe Masse, die sich mit derselben Farbe in Aether, Alkohol und Aceton löst.

I. 0.2541 g Substanz gaben 0.6663 g Kohlensäure und 0.1711 g Wasser.

II. 0.2177 g Substanz gaben 0.5657 g Kohlensäure und 0.1705 g Wasser.

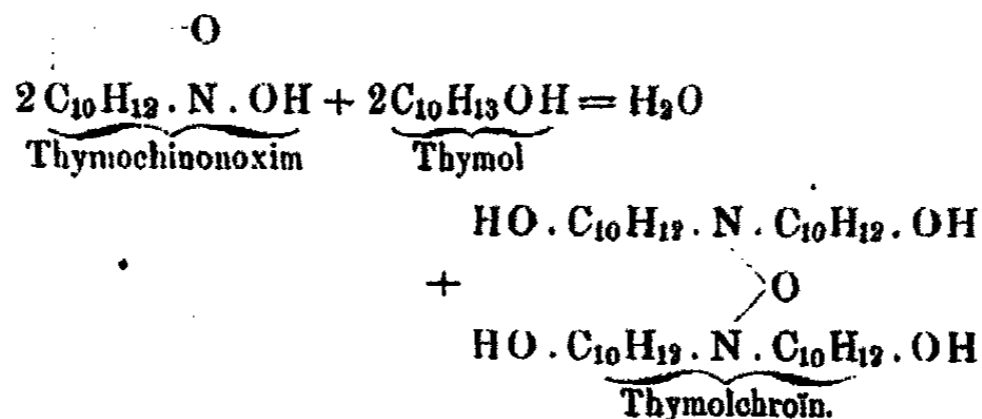
III. 0.2345 g Substanz gaben 0.6110 g Kohlensäure und 0.1606 g Wasser.

IV. 0.2920 g Substanz gaben 9.9 ccm Stickstoff bei 21° und 726 mm.

	Berechnet für $C_{40}H_{48}(C_2H_3O)_4N_2O_5$	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	71.29	71.50	70.88	71.05	—	
H	7.43	7.48	8.68	7.61	—	»
N	3.47	—	—	—	3.68	»

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das Thymol nicht, wie zu erwarten war, dem Phenol analog reagirt, die Bildung eines  $\alpha$ -Dichroïns mit der Gruppe  $C_6 \cdot N \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix} \cdot C_6$  erfolgt nicht. In diesem Falle findet die Condensation zwischen dem Sauerstoff einer Oximidgruppe und zwei Wasserstoffatomen zweier Benzolkerne, deren Hydroxyle intact bleiben, statt; gleichzeitig werden die Chinongruppen zweier Moleküle Thymochinonoxim (Nitrosothymol) in Hydroxyle zurück-

verwandelt, und deren Stickstoffatom durch ein Sauerstoffatom der zweiten Oximidgruppe gebunden:



Während daher Nitrosophenol, Nitrosoresorcin und Nitrosoorcin sich wie wahre Nitrosokörper verhalten, zeigt demnach das Nitrosothymol alle Eigenschaften eines Chinonoxims, was noch ganz besonders aus nachstehender Untersuchung hervorgeht.

#### Bildung von Thymochinon neben Thymolchroïn.

2 g Nitrosothymol, 2 g Thymol mit 10 g concentrirter Schwefelsäure versetzt, gaben eine erst grün, dann blau werdende Masse; dieselbe wurde in viel Wasser gegossen und, da beim Behandeln derselben mit Wasserdämpfen, um noch vorhandenes Thymol zu entfernen, Zersetzung einzutreten schien, so wurde dieselbe in Natronlauge gelöst und der Farbstoff mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine dunkelviolette Masse, mit allen, oben angeführten Eigenschaften des Thymolchroïns zurück. Die Analysen des Farbstoffes sowohl als auch seines Acetylderivates, das wie das Acetyl-Thymolchroïn bereitet wurde und demselben in jeder Beziehung gleicht, lassen über die Identität beider Farbkörper keinen Zweifel.

#### Analysen des Farbstoffes:

0.2372 g Substanz gaben 0.6526 g Kohlensäure und 0.1757 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_5$		Gefunden
C	75.00	75.00 pCt.
H	8.12	8.23 »

#### Analyse des Acetylderivates:

0.2095 g Substanz gaben 0.5478 g Kohlensäure und 0.1510 g Wasser.

Berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{48}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{N}_2\text{O}_5$		Gefunden
C	71.29	71.31 pCt.
H	7.43	8.02 »

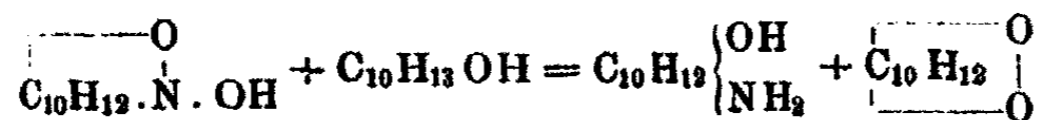
Wie erwähnt, schien beim Erhitzen mit Wasserdampf das aus Nitrosothymol dargestellte Thymolchroïn eine Zersetzung zu erleiden, indem ein gelber, stark riechender, in Wasser kaum löslicher Körper überging. Alle Eigenschaften: Farbe, Geruch, Schmelzpunkt und

schliesslich die Analyse kennzeichneten die Substanz als Thymochinon.

0.2214 g Substanz gaben 0.5950 g Kohlensäure und 0.1500 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	73.17	73.31 pCt.
H	7.32	7.52 »

Wir vermutheten zunächst, dass das Thymochinon ein Spaltungsproduct des Thymolchroins<sup>1)</sup> sei, nähere Untersuchungen konnten jedoch diese Annahme nicht bestätigen. Eine andere Erklärung war die Entstehung des Thymochinons einer Oxydation des Thymols durch salpetrige Säure zuzuschreiben; da aber alle Versuche, auf diesem Wege Thymochinon zu erhalten, scheiterten, so muss die Ursache wohl eine andere sein und sich neben der zum Farbstoff führenden Reaction eine andere, zwischen Thymol und Thymochinonoxim, vollziehen. Sutkowski<sup>2)</sup> beobachtete, dass durch Einwirkung von kalter, rauchender Salzsäure auf Nitrosothymol sich ein Gemenge von Dichlorthymochinon und Monochloramidothymol bildet, welches, mit Eisessig erhitzt, einen rothen Farbstoff liefert. Wenden wir diese Beobachtung auf die vorliegende Reaction an, so bietet sich die Möglichkeit, dass unter den gegebenen Bedingungen ein Theil des Thymols sich mit Thymochinonoxim in Amidothymol und Thymochinon umsetzt:



Wir suchten in Folge dessen unter den Nebenproducten Amidothymol nachzuweisen. Bisher haben wir dasselbe jedoch direct nicht constatiren können, da selbst beim vorsichtigsten Behandeln der Filtrate des Farbstoffes eine Zersetzung in harzige, farbstoffhaltige Massen erfolgt. Dennoch glauben wir an einer im Sinne obiger Gleichung vor sich gehenden Umsetzung vorläufig festhalten zu müssen, denn: erhitzt man die wässrige Lösung, aus der durch Wasserdampf alles Thymochinon verjagt ist, mit Kaliumbichromat, so entweicht sofort wieder Thymochinon, was auf die Anwesenheit von Amidothymol, das ja durch Oxydationsmittel direct in Thymochinon verwandelt wird, schliessen lässt.

Lausanne, im December 1887.

<sup>1)</sup> Auch bei der Bildung des nach Liebermann dargestellten Thymolchroins tritt Thymochinon, in allerdings sehr geringer Menge, auf.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2314.

87. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber  $\alpha$ -Naphtalinaldehyd<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der  $\alpha$ -Aldehyd des Naphtalins ist noch nicht in reinem Zustande isolirt worden. A. W. Hofmann<sup>2)</sup> suchte ihn durch Destillation von  $\alpha$ -naphtoösaurem und Ameisensaurem Calcium darzustellen, allein »es erleiden so beträchtliche Quantitäten Materials anderweitige Umsetzungen, dass er bis jetzt nicht hat charakterisirt werden können«.

Battershall<sup>3)</sup> glaubte — bei Wiederholung des Hofmann'schen Versuchs — das Problem gelöst und in einem schwach aromatisch riechenden, bei 280° siedenden Oel den gesuchten Aldehyd entdeckt zu haben, berichtete aber seine Angaben später<sup>4)</sup> dahin, dass bei Anwendung »ganz reiner« Naphtoösaure grosse Mengen von Naphtalin, aber kein Aldehyd oder nur Spuren desselben entstehen.

Wir waren bei Wiederholung des Versuchs nicht glücklicher; denn auch wir fanden unter den Zersetzungsproducten nur Naphtalin, und zwar in so erheblicher Menge, dass der Grund des Misserfolgs wohl kein anderer sein kann, als dass die Zersetzungstemperatur des naphtoösauren Calciums niedriger ist als diejenige, bei welcher dieses Salz auf das Formiat einwirkt.

Es wurde daher versucht, den  $\alpha$ -Naphtalinaldehyd auf einem anderen Wege darzustellen, welcher auch sofort zum Ziele führte; es ist derselbe, welcher kürzlich<sup>5)</sup> zur Gewinnung des Isomeren benutzt wurde.

<sup>1)</sup> Die Darstellung des  $\alpha$ -Naphtalinaldehyds, sowie diejenige des isomeren  $\beta$ -Körpers, welche ich kürzlich (diese Berichte XX, 1115) mit O. Boëk mann ausgeführt habe, wurde ursprünglich in der Absicht unternommen, diese Körper durch Condensation mit Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium nach Analogie der Naphtolsynthese von Fittig und Erdmann zur Phenanthrensynthese zu verwerthen. Ich habe inzwischen die Ausführung dieser Versuche Hrn. Dr. Erdmann in Halle auf seine Bitte überlassen und damit das wesentliche Interesse, das die Aldehyde der Naphtalinreihe für mich hatten, verloren. Ich beabsichtige daher nicht, mich weiter damit zu beschäftigen. Die Beschreibung des  $\alpha$ -Naphtalinaldehyds ist in obiger Mittheilung gegeben; die nähere Untersuchung desselben hat Hr. Brandis übernommen, welcher selbst gelegentlich darüber berichten wird.

<sup>2)</sup> Diese Berichte I, 88 und 100.

<sup>3)</sup> Jahresberichte 1871, 521.

<sup>4)</sup> Jahresberichte 1872, 452.

<sup>5)</sup> Bamberger und Boëk mann, diese Berichte XX, 1115.

$\alpha$ -Naphthobenzylamin,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , wird durch salpetrige Säure in den  $\alpha$ -Benzylalkohol der Naphtalinreihe,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2OH$ , und dieser durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumbichromat in den Aldehyd übergeführt; die genannten Reactionen verlaufen glatt.

*$\alpha$ -Naphthobenzylamin,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .*

Das  $\alpha$ -Benzylamin der Naphtalinreihe ist schon von Hofmann<sup>1)</sup> vor 20 Jahren durch Reduction des  $\alpha$ -Naphtoëthiamids dargestellt worden. Wir<sup>2)</sup> fanden, dass die Base bei dieser Bildungsweise von dem symmetrischen  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyläthan begleitet wird.

Den Angaben Hofmann's möchten wir nur Eines hinzufügen: das charakteristische Verhalten des Naphtobenzylamins gegen salpetrige Säure. Das Nitrit dieser Base ist nämlich ohne jede Schwierigkeit in krystallisirter Form isolirbar; man braucht nur wässerige Lösungen äquimolecularer Mengen von salzsaurer Base und salpetrigsaurem Natrium zu vermischen, um nach kurzer Zeit das Naphtobenzylamin-nitrit als glänzenden Nadelbrei zu erhalten, welcher — wenn die Flüssigkeit nicht allzu verdünnt war — den ganzen Gefässinhalt zum Erstarren bringt. Kaltes Wasser nimmt nur wenig davon auf und scheidet es beim Verdunsten in langen, feinen Prismen wieder ab, die sich häufig zu Büscheln vereinigen.

0.1222 g gaben — exsiccator trocken — 16 ccm Stickstoff bei  $b = 720$  mm und  $t = 18^\circ$ .

Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2)HNO_2$	
N 13.72	14.27 pCt.

Dass das Salz in der That ein Nitrit ist, geht — abgesehen davon, dass der Nachweis der salpetrigen Säure leicht zu erbringen ist — aus seinem Verhalten gegen Wasser hervor: es spaltet sich damit schon bei gelindem Erwärmen in Naphtobenzylalkohol, Stickstoff und Wasser:



Die gleiche Zersetzung erleidet es beim Erwärmen für sich; allein in diesem Fall bedarf es höherer Temperatur: erhitzt man es in der Capillarröhre, so bleibt es bis  $148.5^\circ$  unverändert; dann schmilzt es plötzlich unter Aufschäumen und es vollzieht sich die gleiche Reaction, die Wasser schon bei  $50$ — $60^\circ$  bewirkt.

Wir haben uns begreiflicher Weise bemüht, dieselbe schrittweise zu verfolgen, um eventuell einen normalen Diazokörper der Fettreihe zu fixiren, allein — trotz aller Cautelen — ohne Erfolg.

<sup>1)</sup> Diese Berichte I, 101.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 54.

Die Isolirung von salpetrigsauren, primären Basen in Substanz ist — vor uns — schon Curtius<sup>1)</sup> gelungen, welcher das Nitrit des Glycinäthyläthers, des Aethylamins und des Benzylamins beschrieben hat; die Darstellung dieser Körper scheint aber unter Ausschluss von Wasser geschehen zu müssen, da sie Curtius durch Doppelzersetzung von salzsaurer Base und salpetrigsaurem Silber — beide in absolutem Aether suspendirt — bereitete.

*α-Naphtobenzylalkohol, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.OH.*

Die Darstellung dieser Substanz, die das Analogon des Benzylalkohols in der *α*-Naphtalinreihe darstellt, ergibt sich aus dem Vorhergehenden:

Man löst 13.7 g salzsaures Naphtobenzylamin und 6 g Natriumnitrit in Wasser und erwärmt die Mischung; unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich der gesuchte Alkohol in gelben Oeltröpfchen ab, welche der Flüssigkeit durch einen Dampfstrom oder einfacher durch Ausäthern entzogen werden. Nach dem Trocknen über frisch geglühtem Kaliumcarbonat werden sie destillirt; die gesammte Flüssigkeit siedet innerhalb eines Intervalles von 2° und erstarrt in der Vorlage nach kurzer Zeit.

*α*-Naphtobenzylalkohol krystallisirt — namentlich schön beim Verdunsten wässriger Lösungen — in zolllangen, glänzenden Nadeln, welche bei 59.5—60° schmelzen und bei 301° (corr.) unter 715 mm Druck sieden; oft bleibt er — namentlich wenn ihm Spuren von Fremdkörpern anhaften — längere Zeit flüssig, um bei Berührung mit einem Krystallfragment plötzlich zu weissen Nadeln zu erstarren.

In Aether und Alkohol ist er sehr leicht, schwieriger in heissem Wasser, noch weniger in kaltem löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1740 g gaben — exsiccator trocken — 0.5322 g Kohlensäure und 0.1044 g Wasser.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> .CH <sub>2</sub> OH	Gefunden
C	83.54	83.41 pCt.
H	6.33	6.66 »

*α-Naphtalinaldehyd, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CHO.*

Die Oxydation des Alkohols zum Aldehyd ist eine Operation weniger Minuten. Man suspendirt 2.8 g des ersteren in verdünnter Schwefelsäure und fügt portionenweise 1.75 g Kaliumbichromat hinzu. Die Lösung erwärmt sich, ist in kurzer Zeit grün und giebt nun den Aldehyd an Aether oder an einen durch sie geführten Dampfstrom

<sup>1)</sup> Diazoverbindungen der Fettreihe. München 1886.



als schwach gelbliches Oel ab, dessen Reinigung mittels der hübsch krystallisirenden Natriumbisulfitverbindung und darauf folgender Behandlung mit Soda vielleicht überflüssig ist, zum Zweck der Darstellung eines Analysenpräparats aber nicht unterlassen wurde.

$\alpha$ -Naphtalinaldehyd ist ein schwach weingelbes, zähflüssiges Oel von wenig intensivem, aromatischem Geruch, welches den (corr.) Siedepunkt  $291.6^\circ$  zeigt und unzersetzt destillirbar ist. Es verrieth auch bei längerem Stehen keine Neigung zum Festwerden.

Das Analysenergebniss ist folgendes:

0.1659 g gaben 0.5130 g Kohlensäure und 0.0832 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_7 \cdot CHO$	Gefunden
C 84.61	84.33 pCt.
H 5.13	5.57 »

Die Substanz zeigt sich in ihrem Verhalten als das genaue Analogon des Benzaldehyds. Beim Schütteln mit Natriumbisulfit scheidet sich die Doppelverbindung in glänzenden, weissen Blättchen ab, welche Löslichkeitsverhältnisse und Zusammensetzung derartiger Verbindungen zeigen.

0.1709 g gaben — exsiccator trocken — 0.0489 g Natriumsulfat, entsprechend 0.01584 Natrium.

Ber. für $C_{10}H_7 \cdot CH \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ SO_3 Na \end{smallmatrix}$	Gefunden
Na 8.85	9.25 pCt.

Der Aldehyd ist sehr leicht — schon durch den Sauerstoff der Luft — zu  $\alpha$ -Naphtoësäure oxydirbar.

Dimethylanilin und Chlorzink erzeugen unter den Bedingungen, unter welchen aus Benzaldehyd Leukobittermandelölgrün entsteht, eine Base, welche durch Chloranil zu einem grünen, Seide blaugrün färbenden Körper oxydirt wird.

Dass auch die sonstigen Aldehydreactionen — Silberreductionsfähigkeit, Röthung fuchsinschwefliger Säure etc. — zutreffen, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung.

Die Phenylhydrazinverbindung scheidet sich auf Zusatz der Fischer'schen Mischung als gelbes, zähes Oel aus, das nach längerem Stehen unter Wasser fest wird und durch Umkrystallisiren aus Alkohol — mit Hülfe von Thierkohle — die Form hellgelber, glänzender, bei  $185^\circ$  schmelzender Blättchen annimmt, welche sich, dem Licht ausgesetzt, roth färben.

Zum Schluss wollen wir erwähnen, dass wir aus dem uns noch zur Verfügung gewesenen Rest des Aldehyds durch Nitrirung mit rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.47) bei  $-5$  bis  $0^\circ$  ein Gemenge von Nitroaldehyden dargestellt haben, von denen einer durch

sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in reinem Zustande isolirt wurde. Derselbe ist in kaltem Alkohol sehr schwierig löslich und krystallisirt aus heissem in glänzenden, schwach strobgelben, fast farblosen Nadeln, welche bei  $136^{\circ}$  schmelzen und mit Aceton und Natronlauge keine Farbreaction liefern.

In den Mutterlaugen dieses Körpers findet sich eine zweite — vermuthlich isomere — Substanz, welche mit den genannten Agentien eine tief bordeauxrothe Färbung erzeugt, die natürlich auch dem ungereinigten Product der Nitrirung eigen ist. Die Empfindlichkeit dieser — wohl einem Orthoderivat angehörenden — Farbreaction ist ein werthvolles Kriterium, um die Reinheit des oben beschriebenen, schwer löslichen Nitroaldehyds zu controlliren.

**38. M. Lange: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf die Salze der aromatischen Oxyverbindungen.**

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

Es sind bereits früher einige Thiosubstitutionsproducte von aromatischen Oxyverbindungen durch Einwirkung von Schwefel auf das Phenol<sup>1)</sup> und die Naphtole<sup>2)</sup> bei höheren Temperaturen erhalten worden.

Nach meinen Beobachtungen entstehen derartige Thiosubstitutionsproducte schon beim Erwärmen der wässrigen Lösungen der Natronsalze der Oxyverbindungen mit Schwefel. Die meisten dieser Verbindungen sind in Wasser völlig unlösliche, ziemlich indifferente Körper und können daher ohne primäre toxische Wirkung dem thierischen Organismus in grossen Mengen einverleibt werden. Da dieselben aber unter dem Einfluss vieler chemischer Agentien leicht in die ursprünglichen Componenten (Phenole) zurückverwandelt werden, so erscheinen mir dieselben insbesondere geeignet, bei ihrer successiven Zersetzung im Organismus die Abtödtung pathologischer Keime zu bewirken, ohne toxische Nebenerscheinungen hervorzurufen.

Ich habe mich deshalb dem Studium dieser Körperklasse zugewendet und bin hierbei nicht unwesentlich von Hrn. Dr. Rieche unterstützt worden.

<sup>1)</sup> Haitinger, M. 4, 170.

<sup>2)</sup> Dahl & Co., D. P. 35788.

Besonders charakteristisch sind die aus dem  $\beta$ -Naphthol und dem Resorcin entstehenden Producte.

Ich werde mich daher hier auf die Beschreibung dieser beschränken.

#### Einwirkung von Schwefel auf $\beta$ -Naphtholnatrium.

Werden 2 Moleküle  $\beta$ -Naphthol unter Zusatz von 3—4 Molekülen Natriumhydroxyd in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Schwefelpulver gekocht, so findet Lösung des Schwefels statt. Bei gehöriger Concentration scheidet sich alsbald ein weisser krystallisirter Körper ab. Die Masse verwandelt sich hierbei in einen dicken Brei. Wird dieser nun auf ein Filter gebracht und durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser von der Mutterlauge befreit, so hinterbleibt das Dioxydinaphtyldisulfid in fast reinem Zustande. Die Mutterlauge enthält noch einen Theil des weissen Dioxydinaphtyldisulfids gelöst. Durch Fällen mit Säure kann der Rest neben einem anderen gelben geschwefelten Körper, welchen ich weiter unten beschreibe, gewonnen werden. Zur Reinigung des ausgefallenen weissen Dioxydinaphtyldisulfids krystallisirt man dasselbe aus Eisessig, Benzol oder Amylalkohol, worin es leicht löslich ist, um. Man erhält es so in weissen, undurchsichtigen Nadeln, welche sich in Wasser nicht, in Alkohol wenig lösen. Von Alkalien und Schwefelalkalien wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Der Körper schmilzt bei  $210^{\circ}$  (uncorr.). Die Substanz wurde analysirt.

I. Angew. Substanz 0.2038

$\text{CO}_2 = 0.5120$

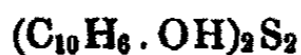
$\text{H}_2\text{O} = 0.0786$

II. Angew. Substanz 0.2822

$\text{BaSO}_4 = 0.3785$

	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_{20}$	68.57	68.51 pCt.
$\text{H}_{14}$	4.00	4.29 „
$\text{O}_2$	9.14	— „
$\text{S}_2$	18.28	18.41 „
	99.99	

Es kommt demnach der Substanz die Formel



zu.

Die Schwefelbestimmung wurde durch Verschmelzen des Körpers mit Salpeter und Aetznatron und durch Fällen der entstandenen Schwefelsäure mit Baryumchlorid ausgeführt.

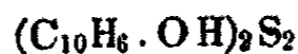
Eine eingehende Vergleichung der nach D. P. No. 35788 erhaltenen Schwefelverbindung des  $\beta$ -Naphthols mit obigem Körper hat

die Identität beider ergeben. Durch directes Erhitzen des Naphtols mit Schwefel unter Zusatz von Bleioxyd auf 180—200° entsteht die vorliegende weisse Verbindung ausschliesslich, während bei der Einwirkung von Schwefel auf Naphtolnatrium in wässriger Lösung, wie schon erwähnt, noch eine zweite Verbindung erhalten wird. Dieselbe verbleibt in der von der weissen Verbindung abfiltrirten Mutterlauge. Zu ihrer Reindarstellung versetzt man dieselbe mit Salzsäure und löst den getrockneten Niederschlag in Alkohol, wobei die weisse Verbindung, als die bei Weitem schwerer lösliche Modification, zum grössten Theile ungelöst zurückbleibt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die gelbe Verbindung in langen, eigelben Nadeln, welche bei 168—170° schmelzen. Dieser Körper ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich als der zuerst beschriebene und unterscheidet sich auch von demselben durch seine grössere Acidität.

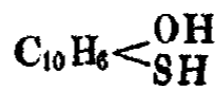
Seine quantitative Zusammensetzung ist, wie mehrfache Analysen ergeben haben, übereinstimmend mit derjenigen der weissen Substanz, sodass hier wahrscheinlich ein isomerer Körper oder ein Reductionsproduct von der Formel



vorliegt. Auf dem Wege der Analyse lässt sich dies indess nicht entscheiden, da sich für die Formel



und



nahezu dieselben Zahlen berechnen.

Die Analyse ergab

I. Angew. Substanz 0.2130

CO<sub>2</sub> = 0.5336

H<sub>2</sub>O = 0.0808

II. Angew. Substanz 0.2460

BaSO<sub>4</sub> = 0.3265

	Berechnet	Gefunden
C <sub>20</sub>	68.57	68.32 pCt.
H <sub>14</sub>	4.00	4.21 >
O <sub>2</sub>	9.14	— >
S <sub>2</sub>	18.28	18.21 >

Die Menge des Schwefels wurde in der schon angeführten Weise bestimmt.

Beide Körper, sowohl der weisse vom Schmelzpunkt 210° wie der gelbe vom Schmelzpunkt 168—170°, werden durch die trockene

Destillation zerlegt. Die Destillate bestanden zum grössten Theile aus  $\beta$ -Naphthol. Auch beim Erhitzen mit festen Alkalien oder Ammoniak auf  $150^\circ$  erhält man  $\beta$ -Naphthol als Spaltungsproduct; beim Ansäuern der Masse entwickelt sich schweflige Säure.

#### Einwirkung von Schwefel auf Resorcin.

Löst man 2 Moleküle Resorcin sowie 6 Moleküle Natriumhydroxyd in Wasser und erwärmt unter Zusatz von 6 Molekülen Schwefel, so findet sehr bald vollkommene Lösung des Schwefels statt. Wird das Reactionsproduct hierauf mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein geschwefeltes Resorcin in voluminösen Flocken von schwach gelber Farbe ab. In Alkalien, Alkalicarbonaten und Alkalisulfiden ist der Körper leicht löslich. Die üblichen Lösungsmittel vermögen denselben kaum aufzunehmen. Aus dem Grunde ist es nicht gelungen, den Körper in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Zur Reinigung wurde das Thioresorcin (welchen Namen ich dem Körper der Kürze wegen beilegen möchte) mit verdünnter Sodalösung wiederholt aufgenommen und mit Säure gefällt. So gereinigt stellt der Körper ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar, welches vor dem Schmelzen verkohlt.

Die Analyse der in dieser Weise gereinigten und bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz ergab:

I. Angew. Substanz 0.2310

$\text{BaSO}_4 = 0.5910$

II. Angew. Substanz 0.2140

$\text{BaSO}_4 = 0.5520$

III. Angew. Substanz 0.1946

$\text{BaSO}_4 = 0.4972$

IV. Angew. Substanz 0.2002

$\text{BaSO}_4 = 0.5110$

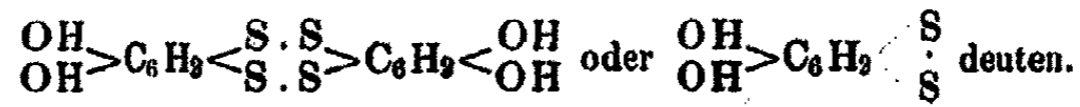
V. Angew. Substanz 0.2518

$\text{CO}_2 = 0.3959$

$\text{H}_2\text{O} = 0.0617.$

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_2$		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
$\text{C}_8$	72	41.86	—	—	—	—	42.87 pCt.
$\text{H}_4$	4	2.33	—	—	—	—	2.72 „
$\text{O}_2$	32	18.60	—	—	—	—	— „
$\text{S}_2$	64	37.21	35.12	35.42	35.06	35.05	— „
		100.00.					

Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt, die Verbrennung im Sauerstoffstrome vorgenommen<sup>1)</sup>. Die Ergebnisse der Analyse lassen sich am besten bei Annahme einer der beiden Formeln:



Aus beiden Formeln berechnet sich die gleiche procentische Zusammensetzung.

Wenn man berücksichtigt, dass bei der Ausfällung der alkalischen Lösung des Thioresorcins mit Säuren eine geringe Schwefelwasserstoffentwicklung stattfindet, welche jedenfalls von der Bildung niedriger geschwefelter Verbindungen begleitet ist, so ist das Resultat der Analyse ohne Zwang zu erklären.

Grünau, 19. Januar 1888.

### 39. Robert Demuth und Victor Meyer: Zur Kenntniss der Isodibrombernsteinsäure.

(Eingegangen am 23. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der letzte Passus der soeben erschienenen Abhandlung von W. Lossen<sup>2)</sup> über die Lagerung der Atome im Raume, welcher von der Dioxybernsteinsäure und Isodibrombernsteinsäure handelt, lässt es wünschenswerth erscheinen, dass wir einige Versuche, die wir schon vor längerer Zeit angestellt haben, jetzt veröffentlichen, da hierdurch möglicherweise anderen Forschern Mühe und Zeit erspart werden möchte.

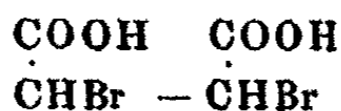
Zur Zeit, als die grosse Arbeit von Johannes Wislicenus<sup>3)</sup> über die räumliche Lagerung der Atome in organischen Molecülen erschien, waren wir mit einer Untersuchung über die Constitution der Isodibrombernsteinsäure beschäftigt, welche wir indessen nun nicht

<sup>1)</sup> Hrn. Dr. S. Kleemann, welcher die Liebesswürdigkeit hatte, vorstehende Analysen ausführen zu lassen, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3310.

<sup>3)</sup> Abhandlungen der mathematisch-physikalischen Klasse der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften Bd. XIV, No. 1.

weiter fortführen<sup>1)</sup>. Zweck derselben war, die Frage zu entscheiden, ob die beiden bekannten Dibrombernsteinsäuren dieselbe Structur (im bisherigen Sinne) besitzen:



wie es van t'Hoff und Wislicenus annehmen, oder ob in der Isodibrombernsteinsäure die beiden Bromatome an einem und demselben Kohlenstoffatome befindlich seien; eine Frage, deren Erledigung für die Discussion des Fumar-Maleinsäure-Problems grundlegende Bedeutung beansprucht.

<sup>1)</sup> Einige höchst merkwürdige und nur durch gewisse Erweiterungen unserer bisherigen Theorien erklärbare Isomeriefälle, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin, führen mich jetzt von ganz andern Seiten her auf Gebiete, welche zum Theil das von Wislicenus neuerdings in so umfassender Weise bearbeitete Feld berühren. Ich gedenke, bei der Mittheilung der betreffenden, noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchungen mich über gewisse, nach meiner Meinung erweiterungsfähige Theile der Theorie meines berühmten Freundes auf Grund eigener Erfahrungen auszusprechen. Bei diesem Anlasse hoffe ich auch einige Beiträge zur Erweiterung unserer Kenntniss von der Atombindung liefern zu können, auf welche ich im Laufe meiner Untersuchungen geführt worden bin. Ein jeder Beitrag zu diesem Kapitel muss zur Zeit erwünscht erscheinen. Mit vollem Recht hebt Lossen (l. c.) hervor, dass die Frage nach dem Wesen der Valenz und der Gestalt der Atome jetzt nicht mehr ausser Discussion gelassen werden kann. Das durfte geschehen, so lange man auf dem Standpunkte der älteren Valenzlehre verblieb, und auch die Lo-Bel van t'Hoff'sche Hypothese sowie die Baeyer'sche Theorie von der Ablenkung der Affinitätsrichtungen bei mehrfacher und ringförmiger Bindung zwang noch nicht, zu positiven Annahmen über die genannten Punkte überzugehen. Sobald man aber die zweite van t'Hoff'sche Hypothese annimmt, nach welcher die freie und verschieden gerichtete Rotation zweier einfach gebundener Kohlenstoffatome um eine gemeinsame Axe durch den Eintritt doppelter Bindung aufgehoben wird (van t'Hoff-Herrmann, Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig 1877, 6, 12, 13) — eine Hypothese, deren fundamentale Bedeutung zuerst Wislicenus erkannt und welche er zur Basis seines Lehrgebäudes genommen und mit bewunderungswürdiger Consequenz durchgeführt hat — müssen bestimmte Vorstellungen über die Form der Atome und die Natur der Valenzen eingeführt werden, wenn die Speculation nicht der exacten Grundlagen entbehren soll. Die Annahme an bestimmten Stellen des leeren, von Atomen freien Raums sich treffender Valenzen kann als solche nicht gemacht werden und ist nur auf dem Papier oder am Modell möglich, wo statt der Kräfte (Valenzen) Striche und Drähte figuriren. — Jetzt ist es nothwendig — und, wie ich glaube, auch möglich — dass positive und physikalisch haltbare Hypothesen über die Natur der Valenz gemacht und consequent durchgeführt werden.

Victor Meyer.

Wie Beilstein und Wiegand<sup>1)</sup> im Jahre 1882 angegeben haben, wird eine Lösung von isodibrombernsteinsaurem Baryt, wenn in der Kälte und im Dunkeln mit feuchtem Silberoxyd behandelt, in Brenztraubensäure verwandelt. Diese Angabe machte es in hohem Maasse wahrscheinlich, dass die Isodibrombernsteinsäure die Formel  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{COOH}$  habe, denn eine so constituirte Säure sollte durch Silberoxyd in Oxalessigsäure  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  übergehen, welche letztere nach den schönen Untersuchungen von Wilhelm Wislicenus<sup>2)</sup>, und wie nach ihrer Constitution zu erwarten, eben so leicht in Kohlensäure und Brenztraubensäure zerfallen muss, wie die freie Acetessigsäure nach Ceresole's<sup>3)</sup> Untersuchungen in Kohlensäure und Aceton. Auffallen musste es nur, dass diese Zersetzung schon bei niedriger Temperatur und im Dunkeln eintreten soll; denn nach bestehenden Analogieen ist kein Grund, der freien Oxalessigsäure eine wenigstens ephemere Existenz abzuspochen. Man hätte daher eher erwarten können, dass bei dem Beilstein'schen Versuche zunächst Oxalessigsäure sich bilde und dass diese erst später in Brenztraubensäure übergehe.

Zur Zeit als Beilstein seinen Versuch anstellte, war es noch nicht leicht, kleine Mengen Brenztraubensäure mit Sicherheit nachzuweisen, während dies heute durch die Emil Fischer'sche Phenylhydrazinprobe eine der sichersten und elegantesten Reactionen geworden ist. Da zudem Beilstein auch die Brenztraubensäure nicht in sicherer Weise identificirt hat, sondern nur sagt, dass die erhaltene Säure sich »wie Brenztraubensäure verhalten« habe, so schien es uns wünschenswerth, den Versuch Beilstein's zu wiederholen. Wir haben, indem wir ganz genau nach seinen Angaben verfahren, gefunden, dass bei der Reaction auch nicht die kleinste Spur von Brenztraubensäure gebildet wird. Ein Irrthum ist bei solchen Versuchen ganz ausgeschlossen, wenn man, wie wir es thaten, die Flüssigkeit mit Phenylhydrazin prüft, und, nach erhaltenem negativem Resultat, derselben eine kaum wägbare Spur von Brenztraubensäure zusetzt. Das prompte Erscheinen der so ungemein charakteristischen Nadeln der Phenylhydrazin-Brenztraubensäure beweist mit Sicherheit, dass zuvor Brenztraubensäure in der Flüssigkeit nicht vorhanden war.

Den Versuch führten wir genau nach Beilstein's und Wiegand's Angabe aus: Isodibrombernsteinsäure, nach dem Verfahren von Anschütz bereitet und durch Umkrystallisiren völlig rein erhalten, wurde mittelst Baryumcarbonat in concentrirter wässriger Lösung neutralisirt, die erhaltene Lösung vom Ungelösten abgesaugt und dabei,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1499.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 3225.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1872.



um Verdünnung zu vermeiden, auf Auswaschen des Niederschlages verzichtet. Die Flüssigkeit wurde mit überschüssigem feuchten Silberoxyd im Dunkeln über Nacht stehen gelassen.

Das Filtrat enthielt, wie schon erwähnt, keine Brenztraubensäure, sondern ein bromhaltiges Baryumsalz, welches aus der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in Blättchen auskrystallisirte.

Das Salz wurde mit genau der erforderlichen Menge Schwefelsäure zerlegt und die organische Säure durch oftmaliges Ausschütteln mit Aether aus der wässrigen Lösung gewonnen. Die Säure schießt aus Aether in blendend weissen Krystallen an, die bei 179° schmelzen und sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als reine Bromfumar säure erwiesen. Die Analyse ergab:

0.1482 g lieferten 0.1376 g Bromsilber und 0.0006 g Silber, entsprechend 41.27 pCt. Brom.

		COOH
	Gefunden	Ber. für C <sub>2</sub> HBr
		COOH
Brom	41.27	41.03 pCt.

Ganz dasselbe Resultat wurde erzielt, als wir die Lösung des isodibrombernsteinsäuren Baryts mit Silberoxyd erst in der Kälte und dann bei Siedehitze digerirten. Auch hier wurde keine Spur Brenztraubensäure gebildet.

Die Reaction, gleichviel ob in der Kälte oder in der Wärme ausgeführt, geht also gemäss der Gleichung vor sich: COOH. C<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. COOH = HBr + COOH. C<sub>2</sub>HBr. COOH, verläuft aber nicht ganz glatt, da dabei stets etwas Kohlensäure abgespalten wird, wie man sich bei der Auflösung des Bromsilberniederschlags in Salpetersäure überzeugen kann. Er entweicht dabei in nicht ganz unerheblicher Menge Kohlensäure. —

Die einzige bisher vorliegende Thatsache, welche entschieden zu Gunsten der unsymmetrischen Formel der Isobernsteinsäure sprach, ist somit beseitigt. —

Wir haben bei diesem Anlass auch das Verhalten der freien Isodibrombernsteinsäure beim Kochen mit Wasser untersucht. 1g der Säure wurde in 30 g Wasser gelöst und die Flüssigkeit zehn Stunden unter Rückfluss gekocht. Aus der zunächst auf dem Wasserbade eingeeengten Flüssigkeit krystallisirten beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum reichliche Mengen von reiner Bromfumar säure, welche bei 179° schmolz und sich mit der im vorigen Abschnitte beschriebenen durchaus identisch erwies. Das gleiche Resultat hat früher Kekulé<sup>1)</sup> erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. II, 90.

Um die Zersetzung des isodibrombernsteinsäuren Silbers beim Kochen mit Wasser zu untersuchen, haben wir 2 g der Säure mittelst der berechneten Menge Silberoxyds neutralisirt und das erhaltene Salz mit 60 ccm Wasser in einem Rundkolben 2 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Während des Erhitzens trat schwacher Geruch nach Aldehyd auf.

Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt, aus dem Filtrat die geringe Menge des gelöst gebliebenen Silbers mit verdünnter Salzsäure entfernt, und dann eingedampft.

Nach einiger Zeit schieden sich aus dem durch Eindampfen erhaltenen syrupförmigen Rückstande beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum derbe prismatische Krystalle aus, welche abfiltrirt, umkrystallisirt und getrocknet, unter Schäumen bei 200° schmolzen.

Demnach war durch Kochen des Silbersalzes der Isodibrombernsteinsäure mit Wasser glatt Traubensäure gebildet, während Brenztraubensäure trotz wiederholter sorgfältiger Prüfungen nicht nachzuweisen war.

Eine Krystallwasserbestimmung der freien Säure und eine Analyse des Kalksalzes ergaben:

1. 0.1420 g Säure verloren nach längerem Trocknen bei 100° 0.0154 g Wasser = 10.85 pCt.

Berechnet		Gefunden
COOH für (CHOH) <sub>2</sub> COOH + 1 aq.		
H <sub>2</sub> O	10.71	10.85 pCt.

2. Das Kalksalz wurde aus der Säure durch schwaches Uebersättigen derselben mit Ammoniak und Behandeln mit Chlorcalciumlösung gewonnen.

a) 0.1958 g des bei 100° getrockneten Salzes verloren beim allmählichen Erhitzen bis 200° 0.0530 g = 27.07 pCt. Wasser.

Berechnet		Gefunden
COO für (CHOH) <sub>2</sub> COO		Ca + 4 aq.
H <sub>2</sub> O	27.07	27.7 pCt.

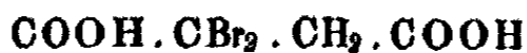
b) 0.1366 g des wasserfreien Kalksalzes hinterliessen beim Glühen bis zur Gewichtconstanz 0.0420 g Calciumoxyd = 0.0300 g oder 21.96 pCt. Calcium.

Berechnet		Gefunden
COO für (CHOH) <sub>2</sub> COO		Ca
Ca	21.96	21.28 pCt.

Das Salz enthielt eine Spur Brom, daher stimmen die Analysen nicht ganz scharf.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen können zwar als Beweis für eine der Structurformeln der Isodibrombernsteinsäure nicht gelten, beseitigen aber immerhin die Gründe, welche bisher vorwiegend für die unsymmetrische Formel derselben sprachen. Wir haben noch einige weitere Versuche, um die letztere zu prüfen, angestellt. Da im Dibromnitroäthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2$ , dem unsymmetrischen Dichloraceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$  u. s. w. die beiden Halogenatome so sehr leicht durch Hydroxylamin eliminirt und durch die Isonitrosogruppe ersetzt werden, haben wir sowohl Isodibrombernsteinsäure als deren Aether, ebenso auch die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure und deren Aether, unter den verschiedensten Bedingungen mit Hydroxylamin behandelt; unter keinen Umständen aber wurde eine stickstoffhaltige Verbindung erzielt, sondern die Substanzen wurden unverändert wiedergewonnen.

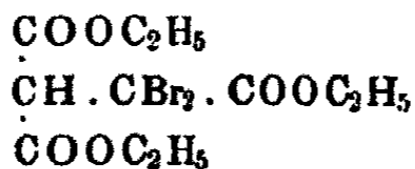
Zahlreiche Versuche haben wir angestellt, um zu einer Säure zu gelangen, welcher nach ihrer Bildungsweise notorisch die Formel



zukommen müsste. Von diesen allen wollen wir die folgenden hier erwähnen:

Bekanntlich geht Buttersäure bei der Oxydation zum Theil in Bernsteinsäure über; es war daher möglich, dass  $\alpha$ -Dibrombuttersäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{COOH}$ , die gesuchte Säure liefern werde. Wir haben daher Dibrombuttersäure — wir verwandten den leichter rein darstellbaren Aethylester derselben — in grösseren Mengen der Oxydation unterworfen, ohne aber eine krystallisirbare Säure gewinnen zu können. Ebenso wenig gelang es, ausgehend vom Oxal-essigäther, durch Ersetzung des Ketonsauerstoffs durch zwei Halogenatome, das Ziel zu erreichen.

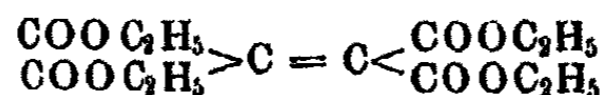
Als wir Natriummalonsäureäther mit Tribromessigäther behandelten, um zu versuchen, ob die, allerdings a priori nicht wahrscheinliche Bildung eines Körpers:



eintreten würde, aus welchem durch Verseifen und Abspaltung eines Kohlensäuremoleküls die Säure  $\text{COOH} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  hätte entstehen müssen, wurde zwar Reaction und die Bildung eines sehr schön krystallisirenden Körpers beobachtet; der letztere aber erwies sich, wie wir es kaum anders erwartet hatten, als bromfrei und wurde daher nicht näher untersucht.

Da bisher auch noch keinerlei entscheidende Beweise dafür vorliegen, dass die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure die Formel

COOH . CHBr . CHBr . COOH besitzt, haben wir versucht, eine Säure, der nothwendig diese Structur zuzuschreiben wäre, ausgehend von dem Dicarbintetracarbonsäureäther,



darzustellen. Die Angabe von Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup>, dass dieser Aether sich nicht mit Brom verbinden könne, ist nur richtig, wenn man bei niedriger Temperatur operirt. Schmilzt man aber den Aether mit 2 Atomgewichten Brom ein und erhitzt auf 140°, so verschwindet das Brom vollständig, ohne dass sich nennenswerthe Mengen von Gas entwickeln. Das erhaltene Product, das nach seiner Entstehung ein zweifach gebromter Acetylentetracarbonsäureäther sein muss, sollte bei der Verseifung und darauf folgenden Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure die Säure COOH . CHBr . CHBr . COOH liefern. Wir erhielten beim Verseifen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in der That eine Säure, die beim Erhitzen reichlich Kohlensäure entwickelte und dabei eine schön krystallisirende Säure lieferte, welche sich aber ebenfalls bromfrei erwies und deren Untersuchung daher ausserhalb des uns bei dieser Arbeit interessirenden Gebiets lag.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

#### 40. O. Loew: Ueber die Condensation des Formaldehyds unter verschiedenen Bedingungen.

(Eingegangen am 19. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da die Assimilationstheorie v. Baeyer's der Condensation des Formaldehyds ein besonderes Interesse verleiht, da sich ferner die Möglichkeit voraussehen lässt, dass unter verschiedenen Condensationsbedingungen (d. h. Herstellung verschiedener Schwingungszustände) die Anordnung der Wasserstoffatome und Hydroxylgruppen an der Kette der sechs Kohlenstoffatome variiren kann, dass mit anderen Worten viele geometrische Isomere der Glykose entstehen können<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 214, 77.

<sup>2)</sup> Da nach Kiliani (diese Berichte XVIII, 1555) Galactose resp. Galactonsäure normales Caprolacton liefert, so muss Galactose als ein geometrisches Isomeres der Dextrose aufgefasst werden.

so suchte ich die Condensationsverhältnisse dieses Aldehyds näher zu ergründen.

Der Formaldehyd, welcher sich durch eine leichte Umwandlung in Ameisensäure und Methylalkohol (resp. Ameisensäure und Wasserstoff) von anderen Aldehyden der Fettreihe unterscheidet, liefert darin noch einen prägnanteren Unterschied, dass er mit Säuren nicht condensirt werden kann, während der Acetaldehyd durch Contact mit Salzsäure leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur Aldol liefert. Am leichtesten condensirt sich der Formaldehyd durch starke Basen, jedoch erfolgt sie auch durch alkalisch reagirende Salze (Wasserglas, secundäres Kaliumsulfid- und carbonat). Neutral reagirende Salze, von denen ich eine grössere Anzahl versuchte, sind wirkungslos. Von den condensirenden Metallen sind Eisen, Blei und Zinn zu erwähnen.<sup>1)</sup>

Bei der Condensation durch Basen ist zu berücksichtigen, dass hierbei stets zwei Processe nebeneinander stattfinden, nämlich die Bildung von Ameisensäure (neben Methylalkohol) und die Condensation zu einem Zucker; jedoch die Mengenverhältnisse dieser beiden Producte wechseln unter verschiedenen Bedingungen ungemein. Je mehr der erstere Process vorherrscht, desto eher wird die angewandte Basis neutralisirt, und der condensirende Vorgang völlig sistirt, was sich z. B. sofort bei Vergleich von Kalk und Baryt ergibt. Das bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Barytwasser condensirt zwar beim Erwärmen rasch, aber wenn man dessen condensirende Wirkung mit der des Kalkwassers vergleichen will, dürfen nur solche Lösungen angewandt werden, welche in gleichen Theilen gleich viele Moleküle enthalten, d. h. ein bei 18° gesättigtes Barytwasser muss auf das 9.5 fache verdünnt werden. Nun wurden je 140 ccm äquimolekulares Kalk- und Barytwasser mit 10 ccm einer 15 procentigen Formaldehyds versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Kalkwasser war nach 24 Minuten der Aldehyd ganz verändert, ein kleiner Theil zu Ameisensäure und Methylalkohol, der weitaus grössere Theil aber in Formose verwandelt, welche allerdings bei dieser Temperatur rasch weiter unter Braunfärbung verändert wurde. Beim Barytwasser dagegen war bald neutrale Reaction eingetreten und keine Spur Zucker gebildet; der grösste Theil des Aldehyds erwies sich nach zwei Stunden unverändert; ein kleiner Theil hatte durch Umwandlung in Ameisensäure die Basis bald neutralisirt. Aehnlich verlief ein zweiter Versuch, bei welchem weit mehr Baryt als Kalk in Anwendung kam. Eine zweiprocentige Lösung von Formaldehyd wurde mit dem gleichen Volum bei 18° gesättigten

<sup>1)</sup> Fein vertheiltes Platin oder Iridium, welche doch manche katalytische Processe herbeiführen können, condensiren nicht.

Barytwassers drei Stunden bei Abschluss von Luft erwärmt; die Flüssigkeit war nun neutral geworden und farblos geblieben, etwas Zucker war gebildet, aber doch viel Formaldehyd unverändert geblieben. Wurde dagegen derselbe Versuch mit dem an Basis weit ärmeren Kalkwasser angestellt, so war die Mischung schon nach 30 Minuten gelb geworden, der Formaldehyd war ganz verschwunden und die zuckerreiche Flüssigkeit reagierte noch immer schwach alkalisch. Daraus geht wohl hervor, dass Kalk ein weit besseres Condensationsmittel ist als Baryt.

Geglühte Magnesia wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erwärmen auf dem Wasserbad auf den Formaldehyd ein, wohl wegen allzu geringer Löslichkeit<sup>1)</sup>; es gelingt aber, durch Schütteln von Bittersalzlösung mit Bleioxyd in mässiger Wärme eine stark alkalische Lösung von Magnesia zu gewinnen, mittelst deren man einen 0,5 procentigen Formaldehyd auf dem Wasserbade bald condensiren kann.

Eine Condensation von Aldehyden durch die Oxyde von Schwermetallen ist meines Wissens bis jetzt nicht beobachtet worden. Auffallend dürfte daher die stark condensirende Wirkung von Bleioxyd auf Formaldehyd sein. Digerirt man eine 1—3 procentige Lösung des letzteren mit etwas Bleiglätte mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade, so wird er vollständig zu Formose condensirt, wobei aber rasch weitere Zersetzung unter Bräunung eintritt. Ein Theil des Bleioxyds geht in Lösung, während ein anderer zu einem grauen Pulver wird, das sich wie metallisches Blei verhält.<sup>2)</sup>

Auch manche Bleisalze wirken condensirend; so lieferte eine Mischung von 100 ccm eine Formaldehydlösung von 1 pCt. Gehalt mit 1 ccm Bleiessig schon nach einer Stunde bei 80—90° intensive Zuckerreactionen; Bleizucker wirkt ebenfalls, aber weit langsamer.

Selbst bei Anwendung von metallischem Blei findet Condensation statt. Granulirtes Blei wurde sowohl mittelst Natronlauge als auch mittelst Schwefelsäure von der oberflächlichen Oxydschicht befreit und nach sorgfältigstem Waschen, mit 0,5 procentigem Formaldehyd auf dem Wasserbad erwärmt, wobei das mit Lauge gewaschene Metall nach 3, das mit Säure gewaschene nach 5 Stunden Zucker-

<sup>1)</sup> Tollens fand jedoch, dass bei über 130° im geschlossenen Rohr Einwirkung stattfindet, wobei als Hauptproducte Ameisensäure und Methylalkohol auftreten. Diese Berichte XVI, 919.

<sup>2)</sup> Der Formaldehyd ist demnach die einzige bis jetzt bekannte organische Substanz, welche in wässriger Lösung eine reducirende Wirkung auf Bleioxyd auszuüben vermag.

bildung herbeiführte<sup>1)</sup>. Auch elektrolytisch abgeschiedenes, schön metallisch glänzendes, krystallisiertes Blei wirkt so wie das granulirte.

Bei dieser Wirkung des Bleies ist indess nicht ausser Acht zu lassen, dass dasselbe sich auffallend leicht oxydirt und möglicherweise das Oxyd lediglich das Condensirende ist. Wie wenig Bleioxyd in der That schon hinreicht, wird durch folgenden Versuch illustriert: Bleiglätte wurde mit destillirtem Wasser mehrere Stunden unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen, dann so viel Formaldehydlösung zugesetzt, dass der Gehalt 0.1 pCt. betrug und die filtrirte Flüssigkeit auf dem Sandbade bis nahe zur Kochtemperatur erwärmt, wobei nach zwei Stunden Zuckerbildung stattfand<sup>2)</sup>.

Hinsichtlich der Condensation durch metallisches Eisen ist zu erwähnen, dass 1 Liter einer 0.2 procentigen Lösung von Formaldehyd mit etwa 4 g Eisenfeile erwärmt, nach 8 Stunden reichliche Zuckermengen aufweist, dass aber bei beträchtlicher Vermehrung des Eisens, besonders in Form von viel Oberfläche darbietenden Drehspähnen sich eine lebhalte Wasserstoffentwicklung einstellt und die Zuckerausbeute minimal wird.

Auch manche organische Basen können Zucker bildend wirken. Ein Liter einer 0.2 procentigen Formaldehydlösung wurde mit 1 g Tetraäthylammoniumhydroxyd 6 Stunden auf 90—100° erwärmt und nach dem Verdunsten dann ein Syrup erhalten, welche sich gegen Fehling's Lösung und Kalilauge wie die glycoseartigen Zucker verhielt und mit concentrirter Salzsäure viel Huminsubstanz abschied.

Eigenthümlich ist, dass die Formosebildung mittelst Kalk durch manche Körper beschleunigt, durch andere aber verzögert oder verhindert wird. Beschleunigend wirkt Kochsalz, obgleich es für sich nicht die geringste condensirende Wirkung äussert. Eine zweiprocentige Lösung von Formaldehyd wurde mit überschüssiger Kalkmilch einige Zeit unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen, nach eingetretener Sättigung filtrirt und die Hälfte des Filtrats mit 30 pCt. Kochsalz versetzt. Beide Lösungen wurden gut verschlossen bei 16—18° stehen gelassen. Die Kochsalzhaltige war nach 28 Stunden, die andere aber erst nach 50 Stunden condensirt. Eine viermalige Wiederholung mit etwas abgeänderten Mengenverhältnissen ergab stets die Beschleunigung durch Chlornatrium.

Verzögernd wirkt essigsäures Natrium, Kaliumnitrat, ferner die Gegenwart von viel Kupfer, Eisen oder Zinn<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Bei gewöhnlicher Temperatur äussern weder Blei noch Bleioxyd condensirende Wirkung.

<sup>2)</sup> Die Flüssigkeit enthielt so wenig Blei, dass sie mit Schwefelsäure keine, mit Schwefelwasserstoff nur eine äusserst schwache Reaction lieferte.

<sup>3)</sup> Dieses ist deshalb auffallend, weil Eisen und Zinn zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber bei höherer selbst condensirend wirken.



Ich hatte früher gefunden, dass eine 0.5 procentige Formaldehyd-lösung durch 15 Stunden langes Kochen mit metallischem Zinn zu einem Zucker (Pseudoformose) condensirt wird, der die grösste Aehnlichkeit mit Formose hat und dessen Osazon auch denselben Schmelzpunkt (123°) zeigte. Unterschiede wurden nur in einigen Punkten untergeordneter Natur constatirt, so dass ich die Meinung äusserte<sup>1)</sup>: »Es dürften die angegebenen Unterschiede vielleicht nur dadurch bedingt sein, dass eine verschiedene Anzahl gleich constituirter Gruppen  $C_6H_{12}O_6$  zu einem grösseren Complex vereinigt sind.« Möglich wäre auch, dass hier ein Gemenge von Formose mit einem andern aus Formose durch Umlagerung entstandenem Zucker vorliegt. Dass in in der That die so labile Formose sich unter gewissen Bedingungen in einen andern Zucker umlagern kann, dürfte daraus hervorgehen, dass das Phenylformosazon, welches ursprünglich bei 123° schmilzt, seinen Schmelzpunkt bis auf 148° erhöht, wenn es 25 bis 30 Stunden in verdünnter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt und dann wieder mit Wasser ausgefällt wird. Weiteres Erwärmen hat keine Aenderung mehr im Gefolge.

Einen Zucker nun, der direct ein bei 148° schmelzendes Osazon liefert, erhält man durch 5stündiges Kochen von 0.1 procentiger Formaldehydlösung mit viel metallischem Zinn am Rückflusskühler. Die Verdünnung auf das fünffache ändert also das oben erwähnte Resultat. Wird der Verdunstungsrückstand mit heissem absoluten Alkohol behandelt, so liefert das Filtrat durch Fällen mit Aether einen sehr süss schmeckenden Syrup, welcher gegen Erwärmen auf 100° weit beständiger ist als Formose, indem er dabei noch keine Bräunung erleidet. Kalilauge bräunt rasch, Salzsäure scheidet Huminsubstanz ab. In salzsäurehaltigem Alkohol liefert es mit Resorcin eine weinrothe, mit Diphenylamin eine stahlblaue Färbung. (Mit letzterem Formose braunroth, Laevulose dunkelblau.)

100 ccm Fehling's Lösung auf das fünffache verdünnt werden von 0.073 g des bei 90° getrockneten Syrups reducirt. — Nach der Methode von Emil Fischer wurde das Osazon dargestellt; dasselbe fing bald an nach dem Erwärmen der Mischung sich abzuscheiden und war nach etwa 3stündigem Erwärmen die Ausscheidung beendet. Das mehrmals umkrystallisirte Product wurde getrocknet, mit Benzol behandelt, bis dieses nur schwach hellgelb gefärbt ablief, dann nochmals aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Dieses aus kleinen gelben Nadeln bestehende Osazon schmolz bei 148° und veränderte den Schmelzpunkt auch bei wiederholtem fractionirten Krystallisiren aus Alkohol durchaus nicht. Bei der Analyse ergab es ebenfalls wie das Osazon der Formose die Zusammensetzung  $C_{18}H_{22}N_4O_3$ .

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 34, 54.



	Gefunden	Berechnet
C	63.65	63.16 pCt.
H	6.81	6.43 »

Ich halte daher das Osazon dieses Zuckers, den ich  $\beta$ -Formose nenne, für identisch mit dem umgelagerten Osazon der Formose.

Ein Gemenge mehrerer Zuckerarten entsteht auf folgende Weise: Schüttelt man eine 5—10 procentige Lösung von Bittersalz mit Bleiglätte, so nimmt die Flüssigkeit von gelöstem Magnesiumhydroxyd, wie oben erwähnt, eine stark alkalische Reaction an; fügt man nun so viel einer Formaldehydlösung von bekanntem Gehalt zu, dass eine Flüssigkeit von 0.3 Procent  $\text{CH}_2\text{O}$  resultirt und digerirt das Filtrat mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so giebt die Flüssigkeit intensive Zuckerreactionen. Kocht man den Verdunstungsrückstand mit 80 procentigem Alkohol aus, fügt zum Filtrat nach dem Erkalten ein wenig Aether, um noch gelöstes Magnesiumsulfat zu fällen und verdunstet dann das Filtrat, so erhält man einen süß schmeckenden Syrup von schwach gelblicher Färbung, stark reducirend wirkend auf Fehling's Lösung und sich bräunend mit Alkalien. Dass hier ein Gemenge von zum mindesten zwei Zuckerarten vorliegt wird bei der Darstellung des Osazones klar; denn anfangs scheidet sich hierbei ein öliges Product, die nach etwa 30 Minuten davon abgegossene Flüssigkeit bei weiterem Erwärmen aber ein festes ab. Letzteres mit Benzol und durch Umkrystallisiren gereinigt bildet gelbe Nadeln<sup>1)</sup> vom Schmelzpunkt  $152^\circ$ . Mit Sprosshefe konnte bei dem erwähnten Syrup ebensowenig wie bei  $\beta$ -Formose Alkoholgärung erzeugt werden.<sup>2)</sup>

Ich bin damit beschäftigt, die hier angedeuteten Studien im weiteren Umfange fortzusetzen, da die Möglichkeit vorliegt, vom Formaldehyd auch zu den bekannten Zuckerarten zu gelangen.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

<sup>1)</sup> Ein Osazon vom gleichen Schmelzpunkt erhielt ich aus einem durch Condensation mit Wasserglas gebildeten Zucker; jedoch war die Ausbeute sehr gering.

<sup>2)</sup> Die Majorität der Zucker gährt nicht mit Hefe, nämlich: Galactose, Sorbin, Eucalyn, die Zucker aus Glucosamin und aus Holzgummi, ferner Formose und  $\beta$ -Formose. Bis jetzt ist alkoholische Gärung nur bekannt bei Dextrose und Laevulose. Damit fällt auch die Aufstellung, dass nur der echte Zucker sei, der mit Sprosshefe die Alkoholgärung eingehe. — Noch mag hier Erwähnung finden, dass die Gallenprobe von Pettenkofer mit Formose ebenso gut gelingt wie mit Rohrzucker.

## 41. A. Körner: Ueber einige Derivate der Phenylidibromisobuttersäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXXXIV.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Durch die vorläufige Mittheilung des Hrn. P. Raikow <sup>1)</sup> im letzten Heft dieser Berichte sehe ich mich genöthigt, kurz die Resultate meiner Arbeit über Phenylidibromisobuttersäure anzugeben. Ausgangsproduct meiner Versuche war die  $\alpha$ -Methylzimmtsäure, welche nach dem Verfahren von Eddeleano dargestellt wurde. Sie zeigt der Hauptmasse nach den Schmelzpunkt  $78^{\circ}$ . Jedoch habe ich einmal durch Destillation des bei der Darstellung entstehenden öligen Nebenproductes eine etwas höher schmelzende Säure erhalten. Da die Differenz der Schmelzpunkte nur gering war, habe ich dieselbe nicht weiter untersucht. Durch Einwirkung von Brom auf die im Schwefelkohlenstoff gelöste Säure erhielt ich eine bei  $137^{\circ}$  schmelzende Phenylidibromisobuttersäure,  $C_6H_5CHBrCBr(CH_3)COOH$ . Diese gab beim schwachen Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge eine Monobromphenylcrotonsäure,  $C_6H_5CBr=C(CH_3)COOH$ , vom Schmelzpunkt  $124^{\circ}$ , welche aus heissem Wasser in verfilzten Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Wasser wird in der Phenylidibromisobuttersäure ein Bromatom durch Hydroxyl ersetzt und es entsteht ein Phenylbromoxyisobuttersäure vom Schmelzpunkt  $148^{\circ}$ . Die bromfreie Säure konnte durch Einwirkung von Natriumamalgam bis jetzt nicht erhalten werden. Die Ausbeute ist bei beiden Säuren sehr gering. Als Hauptproduct tritt nämlich in beiden Fällen ein Phenylbrompropylen auf,  $C_9H_9Br$ . Es stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche bei  $226^{\circ}$  unter Zersetzung siedet. Aus diesem wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Kali Phenylallylen dargestellt,  $C_6H_5C:CH_2$ . Es ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei  $185^{\circ}$ . Mit Brom liefert es zwei Additionsproducte, ein flüssiges Dibromid, welches bei ca.  $250-55^{\circ}$  unter starker Bromwasserstoffentwicklung siedet, und ein festes Tetrabromid vom Schmelzpunkt  $75^{\circ}$ , welches aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt. Mit Quecksilberchlorid in wässriger Lösung verbindet sich das Phenylallylen sehr langsam zu einer weissen, amorphen Doppelverbindung von der Formel  $2C_9H_83HgO3HgCl_2$ . Diese ist der von Kutscherow <sup>2)</sup> in

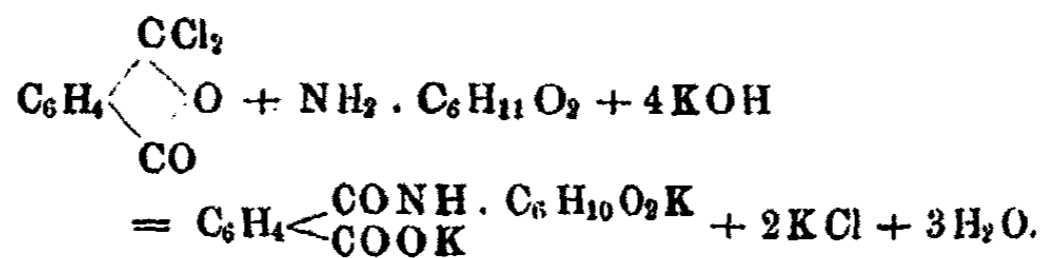
<sup>1)</sup> P. Raikow, diese Berichte XX. 3396.<sup>2)</sup> Kutscherow, diese Berichte XVII, 13.

der Fettreihe dargestellten Allylenverbindung durchaus analog und liefert beim Erhitzen mit Salzsäure nicht unverändertes Phenylallylen, sondern ein Additionsproduct desselben mit Wasser, das Phenyläthylketon  $C_6H_5C:CH_2 + H_2O = C_6H_5COCH_2CH_3$ .

42. Ludwig Reese: Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Leucinphthaloylsäure. Durch die Einwirkung von Alkalien auf Phtalyleucin, welches ich durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid und Leucin gewann, stellte ich die Leucinphthaloylsäure her<sup>1)</sup>. Ich erhielt dieselbe auch noch auf folgende Weise: Leucin wurde in siedendem absolutem Alkohol suspendirt und alkoholische Kalilauge zugefügt, bis dasselbe völlig gelöst war. Zur kochenden Flüssigkeit wurde dann Phtalylchlorid in wenig mehr, als der berechneten Menge zugegeben, worauf sich Chlorkalium sofort abschied. War die Reaction der Lösung nicht mehr alkalisch, so wurde noch alkoholische Kalilauge bis zum Eintritt derselben zugefügt. Die Flüssigkeit wurde dann ungefähr 1 Minute lang gekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich aus derselben concentrisch gruppirte feine Nadelchen des leucinphthaloylsauren Kalis, nur wenig mit phtalsaurem Salz verunreinigt, ab.



Die freie Säure stellte ich durch Abscheiden derselben aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether, nach dessen Verdunsten sie krystallinisch zurückblieb, dar. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus sehr wenig Aether erhielt ich sie rein.

0.3572 g gaben 15.8 com Stickstoff bei 12° und 750 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{17}NO_5$	Gefunden
N 5.02	5.17 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 17.

Die Säure zeigte die Löslichkeitsverhältnisse und den Schmelzpunkt  $132^{\circ}$  der  $\alpha$ -Leucinphthaloylsäure. Sie drehte in alkoholischer Lösung die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlösung schied sich das charakteristische gallertartige Natronsalz aus.

Phtalsäureanhydrid und Sarkosin condensiren sich beim Zusammenschmelzen unter Wasseraustritt zu Phtalydisarkosin,  $C_6H_4 \cdot C_2O_2 (N \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \cdot CO_2H)_2$ . Ich stellte die Verbindung her, indem ich in 5 Theile geschmolzenes Phtalsäureanhydrid 6 Theile Sarkosin allmählich eintrug und die Masse auf  $140$ — $150^{\circ}$  erhitze, bis das vom entweichenden Wasserdampfe herrührende Aufschäumen aufgehört hatte. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Schmelze löste sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, und beim Erkalten schieden sich schöne glänzende Nadeln ab. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt.

0.2608 g gaben 0.5230 g Kohlensäure und 0.1258 g Wasser.

0.2229 g lieferten 17.4 ccm Stickstoff bei  $15^{\circ}$  und 749 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_6$	Gefunden
C 54.55	54.69 pCt.
H 5.20	5.36 »
N 9.09	9.00 »

Der Körper schmilzt bei  $168^{\circ}$ . Er ist leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Aether und unlöslich in Chloroform und Ligroin. Seine Lösungen reagiren sauer. Ich habe ein Natronsalz des Körpers darzustellen versucht sowohl durch genaues Neutralisiren der wässrigen Lösung und Fällen derselben nach starkem Einengen mit absolutem Alkohol, als auch durch Lösen in absolutem Alkohol und Versetzen der Flüssigkeit mit einer Natriumäthylatlösung, welche durch Auflösen der zur Bildung des Salzes nöthigen Menge metallischen Natriums erhalten war. In beiden Fällen schieden sich Blättchen von phtalsäurem Natron ab. Die Verbindung war also unter Einwirkung des Alkalis sofort in Phtalsäure und Sarkosin zerfallen. Dieselbe Spaltung des Körpers fand statt, als ich ihn mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmte.

Die neben Phtalydisarkosin entstandenen, in Alkohol leicht löslichen Producte liessen sich schwer reinigen. Ich musste die Untersuchung derselben wegen Mangel an Material und Zeit aufgeben.

Leipzig, den 16. Januar 1888.

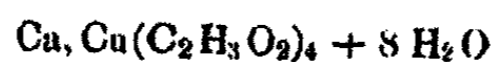
## 43. Fr. Rüdorff: Ueber das Calciumkupferacetat.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Gelegentlich einer Mittheilung über das optische Verhalten der Mineralien erwähnt Brewster<sup>1)</sup>, dass er aus ein und derselben Lösung einen grünen, mit blauen Krystallen umgebenen Grünspan erhalten habe, der den Umständen nach gleichmässig erschien, aber sich in optischer Beziehung verschieden verhielt. Eine auf Brewster's Veranlassung von Ure ausgeführte Analyse ergab, dass das blaue Salz eine Mischung von essigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Kupferoxydkalk sei. In reinem Zustande stellte die blauen Krystalle zuerst Ettlting<sup>2)</sup> dar. Nach ihm erhält man dieselben, wenn man 1 Aeq. neutrales essigsaures Kupferoxyd mit 1 Aeq. Aetzkalk und etwas Wasser zusammenreibt, das 6—8 fache Wasser hinzufügt, erwärmt und dann soviel Essigsäure hinzugibt, bis das entstandene Kupferoxydhydrat gelöst ist. Die dunkelgrüne Lösung liess er dann bei 25—37° verdunsten. Die Analyse der Krystalle ergab:

11.59 CaO	=	8.28 Ca
16.47 CuO	=	13.16 Cu
43.87 Essigs.	=	50.50 C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
30.64 Wasser	=	30.64 Wasser
102.57		102.58

aus welchen Zahlen die Formel



hergeleitet wurde.

Nach Messungen von Schabus<sup>3)</sup> sind die Krystalle quadratisch (P, oP, ∞ P, ∞ P ∞; a : c = 1 : 1.032). Obwohl dieses Doppelsalz seitdem wiederholt Gegenstand einer Untersuchung gewesen ist, so scheint doch nach Ettlting eine Analyse desselben nicht gemacht worden zu sein, denn selbst bis in die neueste Zeit<sup>4)</sup> wird die Verbindung als 8 Moleküle Wasser enthaltend angenommen.

Um das Verhalten des durch seine schön' blaue Farbe und hübsch ausgebildeten Krystalle ausgezeichneten Doppelsalzes auf sein Verhalten bei der Diffusion der Lösung zu untersuchen, war ich genöthigt, dasselbe im Zustandemöglichster Reinheit darzustellen und auf seine Reinheit zu untersuchen. Die mit ausgesuchten Krystallen von Hrn. W. Feld angestellten Analysen ergaben ein von Ettlting's Angaben nicht un-

<sup>1)</sup> Schweigger's Jahrb. der Chemie u. Phys. 33, 342 (1821).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1, 296 (1832).

<sup>3)</sup> Wien. Acad. Berichte 1850. Juni 59.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. I, 195 u. 221 (1887).

wesentlich abweichendes Resultat. Der Gehalt an Kupfer wurde auf elektrolytischem Wege bestimmt; 4 Versuche ergaben:

Cu	14.16	14.15	14.12	14.19	im Mittel	14.15
Ca	9.12	8.87	9.14	9.15	»	9.03
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	52.86	52.41			»	52.64

hiernach ist die Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet	
		für 6 H <sub>2</sub> O	für 8 H <sub>2</sub> O
Cu	14.15	14.16	13.10 pCt.
Ca	9.03	8.94	8.24 »
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	52.64	52.75	48.81 »
	75.81		
	100.00		
Wasser	24.19	24.15	29.80 »
		100.00	100.00

Aus diesen Ergebnissen der Analyse geht hervor, dass das Salz mit 6 und nicht mit 8 Molekülen Wasser krystallisiert, wie eine Vergleichung der mit beiden Wassergehalten berechneten Zusammensetzung sofort zeigt, also  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  ist.

In Bezug auf die Darstellung des Salzes möchte ich darauf aufmerksam machen, dass dasselbe zu den Doppelsalzen gehört, welche nur aus Lösungen krystallisieren, die den einen Bestandtheil im Ueberschuss enthalten. Wenn man das krystallisierte Salz aus heisser Lösung umzukrystallisieren sucht zum Zweck der Reindarstellung, so scheidet sich sowohl beim Abkühlen als auch bei freiwilliger Verdunstung zuerst entweder Kupferacetat allein oder im Gemisch mit dem Doppelsalz und dann erst das Doppelsalz allein aus. In letzterer Lösung fand ich das Verhältniss von Kupferacetat zu Calciumacetat annähernd = 1 : 3 Molekülen. Dieser Umstand ergab für die Darstellung des Doppelsalzes folgendes Verfahren als zweckmässig:

25 g (1 Molekül) Kupferacetat und 66 g (3 Moleküle) Calciumacetat (welches 6 pCt. Wasser enthielt) wurden unter mässigem Erwärmen in 350 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde filtrirt und der Abkühlung überlassen. Aus derselben schied sich nur das Doppelsalz in schönen Krystallen aus. Nach geringem Eindampfen der Mutterlauge erhielt ich einen zweiten Anschuss von Krystallen. Dampft man die Mutterlauge stärker ein, so scheidet sich neben den blauen Krystallen, zunächst am Rande des Gefässes, Calciumacetat aus. Dieses war der Fall, als der Gehalt an letzterem Salz so stark gestiegen war, dass in der Lösung auf 1 Molekül Kupferacetat 10 Moleküle Calciumacetat kamen.

Ein anderes Verfahren lieferte ein gleiches Resultat: 50 cem Essigsäure (Acet. conc.) wurden mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd neutralisirt. 150 cem derselben Essigsäure wurden mit Wasser verdünnt und mit Calciumcarbonat unter Erwärmen neutralisirt. Beide Lösungen wurden filtrirt und vermischt. Beim Abkühlen scheiden sich nur Krystalle des Doppelsalzes aus.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass, wenn man gleiche Moleküle der beiden Einzelsalze in warmem Wasser löst und die Lösung der Krystallisation überlässt, gerade wie beim Umkrystalliren des fertigen Doppelsalzes sich erst Kupferacetat und dann erst das Doppelsalz meist vermischt mit Kupferacetatkrystallen und schliesslich das Doppelsalz mit Calciumacetat ausscheidet. Die Krystalle des Doppelsalzes sind bei Zimmertemperatur luftbeständig, selbst über Chlorcalcium verlieren sie in 24—48 Stunden kein Wasser, aber schon bei 60° geht eine merkliche Menge Essigsäure und Wasser fort.

Charlottenburg, den 27. Januar 1888.

#### 44. Karl Seubert: Die Benzylester der chloresubstituirten Essigsäuren.

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

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

Die Benzylester der gechlorten Essigsäuren scheinen bisher noch nicht dargestellt oder doch noch nicht näher untersucht zu sein, wenigstens finden sich in der chemischen Litteratur keine Angaben hierüber.

Nach Vorversuchen hatte sich die Umsetzung zwischen Benzylchlorid und den Kaliumsalzen der betreffenden Säuren, analog dem von Cannizzaro<sup>1)</sup> zur Darstellung des Essigsäurebenzylesters eingeschlagenen Verfahren, hier nicht anwendbar erwiesen, weil die chloresubstituirten Acetate dabei anderweitige Zersetzungen erleiden. Dagegen lieferte die Einwirkung der Chloressigsäuren auf Benzylalkohol unter Einleiten von gasförmiger Salzsäure gute Resultate und wurde für alle drei Ester als Darstellungsmethode gewählt. Zu dem Gemisch von Alkohol und Säure in dem von der Theorie verlangten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 96, 246.

molecularen Verhältnisse wurde ein mässiger Ueberschuss von dem einen oder anderen der beiden Körper hinzugefügt, nach mehrtägiger Digestion Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, schliesslich unter Erwärmen auf dem Wasserbade, und das Reactionsproduct nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium, bei stark vermindertem Drucke der fractionirten Destillation unterworfen, da bei Atmosphärendruck das Sieden nur unter erheblicher Zersetzung der Substanz erfolgte. Die Fractionirung liess sich bei Anwendung der von Lothar Meyer<sup>1)</sup> kürzlich beschriebenen Vorlage bequem ausführen und lieferte einen schon annähernd constant siedenden Haupttheil, der durch Schütteln mit gefülltem Calciumcarbonat entsäuert und nochmals im Vacuum fractionirt wurde. Hierbei ging der grösste Theil der Flüssigkeit farblos über und zeigte nahezu festen Siedepunkt. Eine geringe Zersetzung fand gleichwohl auch hier statt, wie sich aus der Bräunung des Rückstandes im Siedekölbchen und dem Auftreten des Geruches nach Benzylchlorid und Salzsäure erkennen liess.

Die so erhaltenen Ester sind wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, etwas dickflüssig, schwerer als Wasser und unlöslich in diesem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der anscheinend schwache Geruch wird stark aromatisch und lange haftend, wenn ein Tropfen auf Papier gebracht oder zwischen den Händen zerrieben wird.

Die Analyse der Ester wurde auf die Chlorbestimmung beschränkt und diese nach der Carius'schen Methode durch etwa achtstündiges Erhitzen auf 170–180° ausgeführt.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes diente ein U-förmiges Sprengel'sches Pyknometer von 2.2029 ccm Inhalt und zwar wurden alle Bestimmungen, da die Lufttemperatur des betreffenden Tages fast constant 4° betrug, bei dieser Temperatur ausgeführt, die Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt und auf Wasser von 4° bezogen.

Der Brechungsindex  $n$  wurde für die Fraunhofer'sche Linie D mittelst eines Abbé'schen grossen Refractometers mit Doppelprisma bestimmt, ebenso die Dispersion  $\delta n$ ; letzterer Werth ist aus den erhaltenen Ablesungen mit Hilfe der für das Instrument berechneten Dispersionstabelle abgeleitet.

#### I. Monochloressigsäurebenzylester, $C_2H_2ClO_2 \cdot C_7H_7$ .

Dieser Ester wurde nach dem oben angegebenen Verfahren aus 27 g Benzylalkohol und 27 g Monochloressigsäure (statt der berechneten 23.6 g) erhalten. Er stellt eine farblose dickliche Flüssigkeit von angenehmem, an Hyacinthen erinnerndem Geruch dar, die bei einem Druck von 9 mm Quecksilber bei 147.5° siedet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1833.



Chlorbestimmung. 0.3157 g Substanz gaben 0.2398 g Chlorsilber. Ein zweites, wiederholt fractionirtes Präparat lieferte aus 0.1928 g Substanz 0.1457 g Chlorsilber.

Berechnet für $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COO}(\text{C}_7\text{H}_7)$	Gefunden	
	I.	II.
Cl 19.22	18.73	18.69 pCt.

Specificisches Gewicht. 2.2029 ccm wiegen bei  $4^\circ$  2.6932 g; hieraus berechnet sich  $s_4^4 = 1.2223$ .

Optisches Verhalten. Der Brechungscoefficient  $n_D$  bei  $18^\circ$  ist (wenn Wasser = 1.3330) 1.5246, der Dispersionscoefficient  $\delta n = 0.010272$ . Hieraus berechnet sich nach der älteren empirischen Formel  $\frac{n-1}{d}$  das spezifische Brechungsvermögen zu 0.6326 und das Molecularbrechungsvermögen  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$  zu 78.98.

### II. Dichloressigsäurebenzylester, $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

Angewendet wurden 25 g Dichloressigsäure und 30 g Benzylalkohol. Farblose dicke Flüssigkeit von Orangengeruch, unter einem Druck von 60 mm Quecksilber bei  $179^\circ$  siedend.

Chlorbestimmung. 0.1803 g Substanz ergaben 0.2330 g Chlorsilber.

Ber. für $\text{CHCl}_2 \cdot \text{COO}(\text{C}_7\text{H}_7)$	Gefunden
Cl 32.39	31.96 pCt.

Specificisches Gewicht. 2.2029 ccm wiegen bei  $4.1^\circ$  2.8932 g. Hieraus berechnet sich  $s_4^4 = 1.3130$ .

Optisches Verhalten. Brechungscoefficient  $n_D$  bei  $17.7^\circ = 1.5268$ , Dispersionscoefficient  $\delta n = 0.010275$ . Das spezifische Brechungsvermögen  $\frac{n-1}{d}$  berechnet sich hieraus zu 0.6034, das Molecularbrechungsvermögen  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$  zu 87.62.

### III. Trichloressigsäurebenzylester, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

Auf 32.5 g Trichloressigsäure wurden statt der theoretisch erforderlichen 21.6 g nahezu 30 g Benzylalkohol angewendet. Farblose dicke Flüssigkeit vom Siedepunkt  $178.5^\circ$  bei 50 mm Quecksilberdruck. Der erst beim Zerreiben eines Tropfens zwischen den Händen und nach einiger Zeit hervortretende Geruch ist aromatisch und schwach orangeähnlich.

Chlorbestimmung. 0.2926 g Substanz lieferten 0.4887 g Chlorsilber.

Ber. für $\text{CCl}_3 \cdot \text{COO}(\text{C}_7\text{H}_7)$	Gefunden
Cl 41.98	41.30 pCt.

Specificisches Gewicht. 2.2029 com wiegen bei 4.2° 3.0602 g. Hieraus berechnet sich  $s_4^* = 1.3887$ .

Optisches Verhalten. Brechungscoefficient  $n_D$  bei 18.8° = 1.5288, Dispersionscoefficient  $\delta_n = 0.010191$ . Hieraus berechnet sich das spezifische Brechungsvermögen  $\frac{n-1}{d}$  zu 0.5807, das Molecularbrechungsvermögen  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$  zu 96.25.

Die nach der Persoz'schen Regel (Siedepunkt des Esters gleich der Summe der Siedepunkte des Alkohols und der Säure minus 122° für das austretende Wasser) berechneten Siedepunkte der drei Ester sind für gewöhnlichen Druck 269.5°, 275.5° und 279.5°.

Wenn auch nach den Ergebnissen der Analyse die erhaltenen Ester nicht als völlig rein gelten konnten, so erschien die Bestimmung der optischen Konstanten doch zu näherer Charakterisirung derselben von Interesse. Für das hieraus abzuleitende spezifische und moleculare Brechungsvermögen konnten die älteren, empirischen Formeln  $\frac{n-1}{d}$  und  $M \left( \frac{n-1}{d} \right)$  als hinreichend genau gelten, ebenso die Refractionsäquivalente C = 5, H = 1.3, O = 3.0, Cl = 9.9; für die drei Doppelbindungen im Benzolkerne wurden 6 Einheiten zugerechnet. Bei Anwendung der neueren, theoretisch begründeten Formel  $\frac{M}{d} \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right)$  und der von Brühl <sup>1)</sup> gegenwärtig für die Atomrefraction der betreffenden Elemente angenommenen Zahlenwerthe sind die Differenzen zwischen den aus den Beobachtungen abgeleiteten und den theoretisch berechneten Werthen etwas grösser als bei Zugrundelegung der älteren Formel. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die Elemente und Ergebnisse dieser Rechnung; der Kürze halber sind der Mono-, Di- und Trichloressigsäurebenzylester in dieser Reihenfolge mit I., II. und III. bezeichnet.

Ester	$n_D$	d	M	$\frac{n-1}{d}$	$M \left( \frac{n-1}{d} \right)$		$\frac{M}{d} \left( \frac{n^2-1}{n^2+2} \right)$	
					Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
I.	1.5246	1.2223	184.02	0.6326	78.98	78.6	45.85	46.96
Differenz	0.0022	0.0907	34.37	0.0292	8.64	8.6	5.27	4.98
II.	1.5268	1.3130	218.39	0.6034	87.62	87.2	51.12	51.94
Differenz	0.0020	0.0757	34.37	0.0227	8.63	8.6	5.00	4.98
III.	1.5288	1.3887	252.76	0.5807	96.25	95.8	56.12	56.92

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. I, 311.

Die Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Beobachtung und jenen der Theorie ist eine befriedigende, wenn man in Betracht zieht, dass die untersuchten Substanzen nicht völlig rein waren und dass die Werthe für  $n$  und  $d$  nicht bei den jetzt als Norm angenommenen Bedingungen, also für die Sonnenlinie C und die Temperatur  $20^{\circ}$ , bestimmt wurden. Eine nochmalige Destillation der Ester wäre zwecklos gewesen, denn sie lieferte, wie die Analyse II des Monochloressigsäurebenzylesters beweist, kein reineres Product, weil eben eine Zersetzung hierbei nicht völlig zu vermeiden war.

Zwei Beziehungen ergeben sich auch aus den etwas rohen Werthen der Tabelle deutlich. Der Zuwachs der Molecularrefraction bei der Substitution von einem Wasserstoffatom durch ein Chloratom berechnet sich nach den älteren Atomrefraktionenwerthen zu 8.6 ( $\text{Cl} - \text{H} = 9.9 - 1.3$ ), nach den neueren zu 4.98 ( $\text{Cl} - \text{H} = 6.02 - 1.04$ ); die beobachteten Zunahmen der Molecularrefractionen stimmen damit sehr nahe überein. Sodann ist der Einfluss des Benzolkernes in diesen Estern auf ihr Refraktionsvermögen unverkennbar und zwar in der von Brühl zuerst beobachteten Weise durch einen Zuwachs der Molecularrefraction von 6 bzw. 5.34 Einheiten, entsprechend drei Doppel- oder Aethylenbindungen des Kohlenstoffs.

Es ist neuerdings mehrfach hervorgehoben worden und auch die Resultate dieser Untersuchung sprechen dafür, dass die Bestimmung der optischen Constanten sowohl zur Charakterisirung der Körper als auch namentlich zur Entscheidung von Constitutionsfragen mehr herangezogen zu werden verdient, als dies thatsächlich bis jetzt der Fall ist.

#### 45. A. Ladenburg: Ueber $\gamma$ -Picolin und $\gamma$ -Pipicolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Neuerdings kommt von der Actienfabrik für Theerdestillation ein Lutidin in den Handel, welches ich einer näheren Untersuchung unterworfen habe, in der Hoffnung, darin ein neues Lutidin zu finden.

Die Rohbase siedet etwa von  $143-160^{\circ}$ . Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in der üblichen Weise konnte ich nur Nicotinsäure isoliren. Sie enthält daher wahrscheinlich  $\beta$ -Picolin.

Die Base wurde nun einer mehrfachen Fractionirung unterworfen und so in folgende Theile zerlegt:

$143-147^{\circ}$ ,  $147-151^{\circ}$ ,  $151-155^{\circ}$  und  $155-160^{\circ}$ .

Kleine Mengen gingen ausserdem unter  $143^{\circ}$  und höher als  $160^{\circ}$  über.

In der Fraction 155— $160^{\circ}$  musste ich das von Roth und mir isolirte  $\alpha\gamma$ -Lutidin vermuthen<sup>1)</sup>, und es ward auch unschwer nach der früher angegebenen Methode daraus isolirt: Die Base wurde in verdünnter und stark salzsaurer Lösung in das Quecksilberdoppelsalz verwandelt, welches daraus langsam in Nadeln auskrystallisirte. Dieses wurde von der Mutterlauge abgesaugt und aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure umkrystallisirt.

Das so erhaltene homogen aussehende Quecksilberdoppelsalz zeigte nach dem Trocknen den Schmelzpunkt  $132^{\circ}$ , der sich durch Umkrystallisiren nicht mehr änderte.

Es lieferte durch Zerlegung mit Kali eine constant bei  $157^{\circ}$  siedende Base, deren Analyse auf die Formel eines Lutidins stimmt:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9N$
C	78.30	78.50 pCt.
H	8.60	8.41 »

Früher war für den Siedepunkt des  $\alpha\gamma$ -Lutidins  $157^{\circ}$ , für den Schmelzpunkt des Quecksilbersalzes  $130^{\circ}$  angegeben worden. An der Identität der Base mit  $\alpha\gamma$ -Lutidin kann also kein Zweifel bleiben.

Ein anderes Lutidin konnte bisher aus dem Basengemisch nicht gewonnen werden, dagegen gelang es, freilich erst nach vielen Bemühungen.  $\gamma$ -Picolin daraus zu isoliren, dessen Eigenschaften noch immer nicht genau bekannt sind und dessen Reindarstellung mir seiner Reduction wegen wünschenswerth war.

Schulze (diese Berichte XX, 409) hat einige kurze Angaben über die Darstellung von  $\gamma$ -Picolin aus Theer gemacht. Er scheint mit Hilfe des Quecksilbersalzes diese Base annähernd rein erhalten zu haben. Mir ist dies nicht gelungen, wahrscheinlich weil meine Rohbase sehr viel  $\beta$ -Picolin enthielt, das in dem Rohproduct von Schulze nicht vorhanden gewesen zu sein scheint.

Zur Isolirung des  $\gamma$ -Picolins wurde hauptsächlich die niedrigst siedende Fraction  $143$ — $147^{\circ}$  benutzt. Diese wurde in concentrirter Lösung in Platindoppelsalz verwandelt, das nach kurzer Zeit auskrystallisirte Salz abgesaugt und mit Aetheralkohol von überschüssigem Platinchlorid und Salzsäure befreit. Es wurde dann in soviel Wasser gelöst, dass eine 3-procentige Lösung entstand und diese mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei scheiden sich die Platinsalze des  $\beta$ - und  $\gamma$ -Picolins als in Wasser schwerlösliche gelbe, in Nadeln krystallisirende, Salze ab, während das Doppelsalz des Lutidins,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 913.

wie es scheint, nicht verändert wird. Man setzt das Kochen so lange fort, bis keine neue Ausscheidung mehr stattfindet, lässt erkalten und saugt die Platinverbindung ab.

Um sie wieder in Platinchloriddoppelsalz zu verwandeln, wird sie mit concentrirter Salzsäure übergossen und einige Zeit im Salzsäurestrom gekocht, bis sie vollständig in Lösung gegangen ist und sich auch beim Erkalten nichts mehr ausscheidet. Beim Eindampfen wird daraus ein Doppelsalz gewonnen, das ich für ein Gemenge von  $\beta$  und  $\gamma$ -Picolinplatinchlorid zu halten geneigt bin und das bei etwa  $190^\circ$  schmilzt. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren gewinnt man daraus nahezu reines  $\gamma$ -Picolinplatin vom Schmelzpunkt  $228^\circ$ <sup>1)</sup>.

Dieses habe ich zur Darstellung der Base benutzt. Das Platin wurde in schwach erwärmter und stark saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und aus dem Filtrat die Base durch Destillation mit Kali abgeschieden.

Ueber die Eigenschaften des  $\gamma$ -Picolins sind bisher nur wenige Angaben gemacht worden, und zwar ausser von Schulze (s. o.) von Behrmann und Hofmann<sup>2)</sup> und von Lange<sup>3)</sup>. Ich kann diese Mittheilungen theils ergänzen, theils berichtigen.

Das  $\gamma$ -Picolin siedet bei  $142.5\text{--}144.5^\circ$  (corr.) (Behrmann und Hofmann gaben  $142\text{--}144^\circ$ , Lange  $145^\circ$ , Schulze  $144.5^\circ$  an). Das Platindoppelsalz schmilzt bei  $231^\circ$  unter Zersetzung, (nach Lange bei  $225\text{--}226^\circ$ ); das Goldsalz bildet sehr schön glänzende Prismen und zeigt den von Lange angegebenen Schmelzpunkt von  $205^\circ$ ; das Pikrat schmilzt bei  $167^\circ$  (nach Lange bei  $157^\circ$ ); das Quecksilberdoppelsalz bei  $128\text{--}129^\circ$  (nach Lange bei  $136^\circ$ ). Das specifische Gewicht der Base wurde bei  $0^\circ$  zu 0.9742 gefunden (Lange giebt 0.9708 an).

Die Analyse der Base gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7N$
C	77.45	77.42 pCt.
H	7.83	7.52 „

Eine Platinbestimmung des Doppelsalzes gab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_7NHCl)_2PtCl$
Pt	32.67	32.68 pCt.

Bei der Oxydation, die nach Weidel mit Kaliumpermanganat ausgeführt wurde, entstand nur Isonicotinsäure.

<sup>1)</sup> Ich habe umsomehr darauf verzichtet, das  $\beta$ -Picolin aus den Laugen zu isoliren, da Stöhr sich die Darstellung des  $\beta$ -Picolins aus Thieröl vorbehalten hat.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2698.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 3439.

Da das  $\gamma$ -Pipicolin bislang unbekannt war, so wurde die Hauptmenge der erhaltenen Base zur Gewinnung der zugehörigen Piperidinbase benutzt.

Die Reduction nach meiner Methode mittelst Natrium und Alkohol gelingt sehr gut, wenn man in kochender Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Natrium arbeitet. Man erhält direct ein gut krystallisirtes Chlorhydrat, das nach dem Pressen ganz farblos und hart ist und nur wenig hygroskopisch zu sein scheint. Die daraus abgeschiedene Base, das  $\gamma$ -Pipicolin siedet fast vollständig bei 126.5—129° (corr). Die Analyse gab mit der Theorie gut stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}N$
C	72.90	72.73 pCt.
H	13.23	13.14 »

Die Base bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, die sehr hygroskopisch ist, an der Luft raucht, in Wasser leicht löslich ist und einen an Piperidin erinnernden Geruch besitzt. Die Dichtigkeit bei 0° ward zu 0.8674 gefunden. Daraus berechnet sich das Molecularvolum zu 114,1, während das Molecularvolum der entsprechenden Pyridinbase nach oben zu 95.4 gefunden wurde. Die Differenz ist 18.7, was der Horstmann'schen Regel <sup>1)</sup>, wonach für die Aufnahme von  $H_2$  im Kern das Molecularvolum eine Zunahme von etwa 6 zeigt, ziemlich genau entspricht <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 766.

<sup>2)</sup> Auch in einigen andern im hiesigen Institut untersuchten Fällen findet die Horstmann'sche Regel annähernde Bestätigung, wie sich aus folgenden von Horstmann noch nicht berücksichtigten Beispielen ergibt:

1. Molecularvolum von  $\alpha$ -Picolin: 96.3 }  
    »      von  $\alpha$ -Pipicolin: 115.1 } Diff. 18.8 für  $3H_2$ .
2. Molecularvolum von  $\alpha$ -Aethylpyridin: 112.0 }  
    »      von  $\alpha$ -Aethylpiperidin: 130.3 } Diff. 18.3 für  $3H_2$ .
3. Molecularvolum von  $\gamma$ -Aethylpyridin: 112.4 }  
    »      von  $\gamma$ -Aethylpiperidin: 129.0 } Diff. 16.6 für  $3H_2$ .
4. Molecularvolum von  $\alpha$ -Isopropylpyridin: 129.5 }  
    »      von  $\alpha$ -Isopropylpiperidin: 146.5 } Diff. 17.0 für  $3H_2$ .
5. Molecularvolum von  $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin: 112.6 }  
    »      von  $\alpha\gamma$ -Dimethylpiperidin: 131.1 } Diff. 18.5 für  $3H_2$ .
6. Molecularvolum von  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin: 113.5 }  
    »      von  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpiperidin: 133.0 } Diff. 19.5 für  $3H_2$ .
7. Molecularvol. von  $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -Aethylpyridin: 128.9 }  
    »      von  $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -Aethylpiperidin: 146.8 } Diff. 17.9 für  $3H_2$ .
8. Molecularvol. von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethylpyridin: 129.3 }  
    »      von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -Aethylpiperidin: 148.5 } Diff. 19.2 für  $3H_2$ .
9. Molecularvol. von  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Aethylpyridin: 129.4 }  
    »      von  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Aethylpiperidin: 149.2 } Diff. 19.8 für  $3H_2$ .

Das Chlorhydrat des  $\gamma$ -Pipicolins ist in Wasser sehr leicht löslich, lässt sich aber vollständig lufttrocken erhalten.

Das Platindoppelsalz  $C_6H_{13}NPtCl_6H_2$  ist in Wasser nur mässig löslich, so dass es aus nicht zu verdünnten Lösungen des Chlorhydrats durch Platinchlorid sofort krystallinisch ausfällt. Beim Umkrystallisiren erhält man es in schönen glänzenden Prismen, die bei  $203^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Die Platinbestimmung des nicht umkrystallisirten Salzes gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
Pt	31.98	32.36 pCt.

Das Goldsalz ist in Wasser schwer löslich, fällt sofort krystallinisch aus und wird nach dem Umkrystallisiren in gelben glanzlosen Nadeln erhalten, die bei  $125-127^\circ$  schmelzen.

Das Jodcadmiumdoppelsalz fällt ölig und krystallisirt erst nach einiger Zeit. Beim Umkrystallisiren wird es in weissen Blättern, die bei  $135^\circ$  schmelzen, aber schon einige Grade vorher zusammensintern, erhalten.

Sehr charakteristisch ist das Jodwismuthsalz, das sehr schwer löslich ist, ölig ausfällt, aber sehr rasch zu schönen, rothen, gut ausgebildeten Krystallen erstarrt. Zur näheren Untersuchung ist es seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht geeignet.

Das Perjodid fällt ölig, Pikrat und Quecksilberdoppelsalz krystallisiren aus verdünnten Lösungen langsam aus.

Auch bei dieser Arbeit wurde ich von meinem Assistenten Dr. Elbel unterstützt, dem ich hierfür meinen besten Dank ausspreche.

10. Molecularvolum von  $\alpha$ -Picolein  $C_6H_{11}N$ : 110.2 }  
 » von  $\alpha$ -Picolin  $C_6H_7N$ : 96.3 } Diff. 13.9 für  $2H_2$
11. Molecularvolum von  $\alpha$ -Isopropylpyridin  $C_8H_{13}N$ : 139.5 }  
 » von  $\alpha$ -Isopropylpyridin  $C_8H_{11}N$ : 129.5 } Diff. 10 f.  $2H_2$ .

Ich habe neuerdings auch das specifische Gewicht von reinem, aus dem Quecksilbersalz abgeschiedenen Pyridin bestimmt, und dieses bei  $0^\circ$  gleich 1.0033 gefunden. Dadurch stellt sich die Differenz der Molecularvoluma zwischen Pyridin und Piperidin zu 17.8 und stimmt also weit besser als früher mit den sonst beobachteten Zahlen.

## 46. Friedrich O. Petersen: Ueber das Pyrrolidin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Das Pyrrolidin,  $C_4H_8NH$ , wurde zuerst von Ciamician und Magnaghi<sup>1)</sup> aus dem Pyrrolin durch Reduction mit rothem Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure erhalten, und sein Siedepunkt zu 82–83° bestimmt.

Synthetisch erhielt es Ladenburg<sup>2)</sup>, nachdem er durch Reduction des Aethylencyanids mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung Tetramethyldiamin dargestellt hatte, aus dessen salzsaurem Salz durch Erhitzen, wobei es sich in Chlorammonium und Tetramethyleniminchlorhydrat — salzsaures Pyrrolidin — spaltet.

Das Platinsalz dieser Base erwies sich nach dem Umkrystallisiren als analysenrein, nicht dagegen die mit Kali abgeschiedene freie Base, die vermuthlich noch etwas Tetramethyldiamin enthalten hat. Ladenburg fand einen Siedepunkt von 85–88°.

Ich habe nun, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg, durch Ueberführung des rohen salzsauren Pyrrolidins in sein Jodwismuthdoppelsalz und Zerlegen des letzteren die Base rein darstellen können, habe sie auf ihre Eigenschaften untersucht und einige ihrer Salze dargestellt.

Die Reduction des Cyanids, die keine befriedigende Ausbeute liefert, vollzieht sich am besten in der Weise, dass man 5 g Cyanid in 300 g absoluten Alkohols mit 25 g Natrium unter schwachem Kochen allmählich reducirt, nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und den Alkohol abdestillirt. Dieser enthält ausser reichlichen Mengen Ammoniak auch Spuren von Pyrrolidin, dessen Abscheidung sich jedoch nicht verlohnt. Das in der wässrigen Lösung verbleibende Tetramethyldiamin wird mit überhitzten Wasserdämpfen destillirt und nach genauem Neutralisiren seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure als ein hellbraunes Salz erhalten. Es resultirten aus 5 g Cyanid ca. 2 g salzsaures Tetramethyldiamin (20 pCt. der theoretischen Ausbeute).

Dieses wurde in Portionen von je 3 g in kleinen Rundkolben erhitzt, wobei es unter Ausstossen weisser Dämpfe fast vollständig sublimirte, — nur wenige Tropfen gingen als Destillat über, — der Kolbeninhalt in wenig salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und die Base mit Jodwismuthjodkaliumlösung gefällt. Der entstehende Niederschlag war von schöner dunkelorange-rother Farbe, er

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2079.<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 442.



konnte nur aus Pyrrolidinsalz bestehen, da das Tetramethyldiamin mit dem genannten Reagenz keine Fällung giebt. Durch Absaugen und Auswaschen liess er sich von dem in der Mutterlauge gelösten Salmiak gut befreien. Die Ausbeute war gering, 3 g salzsaures Tetramethyldiamin gaben meist nicht mehr wie 7—8 g Wismuthdoppelsalz.

Die Analyse zeigte seine Reinheit:

- I. 0.3562 g Substanz gaben 0.1038 g Kohlensäure und 0.0616 g Wasser.  
 II. 0.3114 g Substanz gaben 0.0825 g  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

	Gefunden	Ber. für $3\text{C}_4\text{H}_9\text{NHJ}$ , $2\text{BiJ}_3$
C	7.95	8.14 pCt.
H	1.92	1.69 »
Bi	23.79	23.46 »

Ich stellte mir nun zunächst eine grössere Menge dieses Salzes dar und zersetzte es dann durch Destillation mit Natronlauge. Die Base war vollständig in den ersten Antheilen des Destillats enthalten und sie wurde hieraus mit festem Kali abgeschieden. Nach dem Trocknen über festem Kali wurde sie destillirt, wobei der bei weitem grösste Theil zwischen  $86.5$  und  $88^\circ$  überging.

Das so dargestellte Pyrrolidin zeigt genau die von Ladenburg angegebenen Eigenschaften: es ist farblos, raucht an der Luft und besitzt einen intensiven Piperidingeruch.

Die Analyse ergab folgende Daten:

- 1) 0.1422 g Substanz gaben 0.3492 g Kohlensäure und 0.1625 g Wasser.  
 2) 0.1443 g Substanz gaben 0.3560 g Kohlensäure und 0.1691 g Wasser.  
 3) 0.0978 g Substanz gaben 16.20 ccm Stickstoff bei  $13^\circ$  und 756 mm Druck.

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$
	I.	II.	III.	
C	67.02	67.29	—	67.60 pCt.
H	12.73	12.75	—	12.68 »
N	—	—	19.52	19.72 »

Bei der Dampfdichtebestimmung nach der Victor Meyer'schen Methode ergaben 0.0590 g Substanz bei  $15.5^\circ$  und 753 mm Druck 19.65 ccm Dampf. Sie berechnet sich demnach auf 2.52 (Luft = 1), theoretisch auf 2.46.

Das specifische Gewicht ist bei  $0^\circ$ : 0.879; bei  $10^\circ$ : 0.871.

Von besonderem Interesse war die Bestimmung des specifischen Gewichts des Pyrrolidins nach dem Erscheinen der Abhandlung von Horstmann<sup>1)</sup> »Ueber den Einfluss der doppelten und ringförmigen Bindung auf das Molecularvolum.«

Horstmann weist in dieser Arbeit nach, dass das Molecularvolum von Kohlenstoffverbindungen bei  $0^\circ$  sich um eine ziemlich con-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 766.

stante Zahl vergrössert, wenn in dieselben 2 Wasserstoffatome eintreten. Es trifft dies jedoch nur zu bei Verbindungen mit offener Kohlenstoffatomkette, die beim Wasserstoff-Eintritt nur ihre doppelte Bindung lösen oder bei Verbindungen mit ringförmiger Bindung, die auch nach dem Wasserstoff-Eintritt ihre ringförmige Bindung beibehalten. Für Stickstoffverbindungen mit geschlossener Kette findet Horstmann einen Zuwachs des Molecularvolums von durchschnittlich 6 für je zwei eintretende H-Atome, und daraus schliesst er, da das Pyrrol ein Molecularvolum von 67.9 zeigt, dass das Pyrrolidin ein solches von  $67.9 + (2 \times 6) = 79.9$  besitzen muss.

Und in dieser Annahme hat Horstmann sich nicht getäuscht, denn das Mol.-Vol. dieser Base beträgt bei 0°: 80.77.

Eine Bestätigung dieser Horstmann'schen Theorie in Bezug auf diesen Punkt herbeizuführen, war einer der Hauptgründe, die Hrn. Prof. Ladenburg veranlassten, diese Arbeit ausführen zu lassen.

Aus der reinen Base wurde die Nitrosoverbindung in schwach salzsaurer Lösung mit überschüssigem Kaliumnitrit unter gelindem Erwärmen hergestellt. Leicht löslich in Wasser, muss sie ihrer Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers bleibt ein öliges gelbes Liquidum, das unter Zurücklassen einer nicht unbedeutenden Menge Kohle einen constanten Siedepunkt bei 214° zeigt.

I. 0.2002 g Substanz gaben 0.3563 Kohlensäure und 0.1523 Wasser.

II. 0.1185 g Substanz gaben 28.80 ccm Stickstoff bei 13.5° und 754 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_8N_2O$
	I.	II.	
C	48.60	—	48.00 pCt.
H	8.44	—	8.00 „
N	—	28.52	28.00 „

Die chlor-, brom- und jodwasserstoffsäuren Salze zeigen grosse Aehnlichkeit. Sie liefern alle eine krystallinische, sehr hygroskopische Salzmasse, die sich zur Analyse nicht eignet.

Das letztere Salz kann man ausserdem nur durch Concentriren seiner Lösung im Vacuum über Schwefelsäure unzersetzt erhalten, da es sich beim Abdampfen auf dem Wasserbade durch frei werdendes Jod intensiv braun färbt.

Das Perjodid fällt ölig aus und erstarrt auch nach längerer Zeit noch nicht.

Jodkadmium-Jodkaliumlösung erzeugt in nicht zu verdünnten salzsäuren Pyrrolidin-Lösungen einen weissen Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser schöne, wasserhelle, tafelförmige Krystalle liefert.

förmige Blättchen liefert, die einen Schmelzpunkt von 200—202° zeigen, und denen nach der Analyse die Formel  $2 C_4 H_9 N H J, Cd J_2$  zukommt.

I. 0.3374 g Substanz gaben 0.0640 CdS.

II. 0.3551 g Substanz gaben 0.1654 Kohlensäure und 0.0923 Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_8 H_{20} N_2 J_4 Cd$
C	12.70	12.57 pCt.
H	2.90	2.62 „
Cd	14.76	14.68 „

#### 47. F. Bachér: Ueber $\beta$ -Picolin.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.)

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

Durch Destillation von Strychnin mit Kalk erhielt Stoehr  $\beta$ -Picolin, welches gereinigt bei 148—149° sott.<sup>1)</sup> Es besitzt demnach einen ca. 6° höheren Siedepunkt als die gleiche von Hesekeil aus Glycerin und Acetamid gewonnene Base.<sup>2)</sup>

Da mir gerade eine grössere Menge dieses auf letzterem Wege dargestellten  $\beta$ -Picolins zur Verfügung stand, so versuchte ich dieselbe weiter zu reinigen. Zu diesem Zweck wurde die Rohbase zur Vertreibung des in ihr gelösten freien Ammoniaks in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt und dann in das Quecksilbersalz übergeführt. Dieses Salz krystallisirte aus heisser neutraler wässriger Lösung beim Erkalten ganz in der von Stoehr angegebenen Weise aus.

Nach einmaligem Umkrystallisiren des Salzes wurde das  $\beta$ -Picolin regenerirt, gut getrocknet und destillirt. Wider Erwarten hatte sich der Siedepunkt nicht erhöht, vielmehr sott die Base zumeist (ca. 10 g) zwischen 140—142° (corr. 142—144°), während ein kleiner Theil schon bei 137—140° übergegangen war.

Letztere Menge wurde in das Platindoppelsalz verwandelt und der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die verschiedenen Fractionen schmolzen, ohne umkrystallisirt zu sein, bei 190—191°, 189—190°, 187—188° und 189—190°. Das Salz besass die von Stoehr angegebenen charakteristischen Merkmale.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2727.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3091.

Mit Ausnahme des Schmelzpunktes des Platinsalzes, den Hese-kiel, wie Stoehr schon hervorhob, irrthümlich angab, indem er den Schmelzpunkt der Platino- statt der Platini-Verbindung bestimmte, kann ich daher Hesekiel's Angaben, namentlich bezüglich des Siedepunkts des  $\beta$ -Picolins bestätigen.

Die Constanz dieses Siedepunktes, sowie diejenige des Schmelzpunktes des Platinsalzes scheint die Reinheit des vorliegenden  $\beta$ -Picolins zu verbürgen. Immerhin hat auch Stoehr seine Base so genau untersucht und charakterisirt, dass schwer an eine Unreinheit derselben gedacht werden kann. Späteren Untersuchungen muss daher diese eigenthümliche Differenz aufzuklären, vorbehalten bleiben.

Kiel, November 1887.

#### 48. E. Dürkopf und M. Schlaugk: Die Constitution des Aldehydcollidins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 17. Januar.)

In einer vorläufigen Notiz theilten wir <sup>1)</sup> kürzlich mit, dass es gelungen sei, die durch Oxydation des Aldehydcollidins gewonnene Methylpyridincarbonsäure durch Destillation mit gelöschtem Kalk in  $\alpha$ -Picolin und Kohlensäure zu spalten. Dass wirklich  $\alpha$ -Picolin vorlag, konnten wir durch den Siedepunkt der Base sowie durch das specifische Gewicht derselben bestimmen; auch das Quecksilbersalz, welches die für  $\alpha$ -Picolin charakteristischen Formen besitzt, zeigte den für diese Doppelverbindung verlangten Schmelzpunkt von 154°. Durch diese Resultate war festgestellt, dass sich die Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung befand. Zur Feststellung der vollständigen Constitutionformel des Aldehydcollidins war also nur noch die Stellung der Aethylgruppe zu ermitteln. —

In der bereits erwähnten vorläufigen Mittheilung war schon darauf aufmerksam gemacht, dass nach den Eigenschaften der früher schon beschriebenen Dicarbonsäure <sup>2)</sup> jetzt nur die  $\alpha\gamma$ - bzw. die  $\alpha\beta$ -Säure in Betracht kommen konnten.

Die Darstellung der Dicarbonsäure geschah nach der früher angegebenen Methode, sowohl aus dem Collidin direct, wie auch aus

<sup>1)</sup> Dürkopf und M. Schlaugk, diese Berichte XX, 1660.

<sup>2)</sup> Dürkopf, diese Berichte XVIII, 3434.

dem durch Oxydation erhaltenen Zwischenproduct, der  $\alpha$ -Methylpyridincarbonsäure. Zu bemerken ist, dass die Trennung des Kalisalzes der Dicarbonsäure von dem Kaliumsulfat, welches durch Neutralisation des Kaliumhydroxyds aus dem Kaliumpermanganat resultirt, nur in alkoholischer wässriger Lösung ausgeführt werden darf, da ersteres in starkem Alkohol ebenfalls nicht löslich ist.

Die Mittheilungen, welche der eine von uns seiner Zeit über das Verhalten und die Eigenschaften dieser Pyridindicarbonsäure gemacht hat, sind durch folgende Angaben zu berichtigen bzw. zu ergänzen. Der Schmelzpunkt liegt nicht bei 254—256°, sondern bei 236°; ausserdem enthält die Säure 1 Molekül Krystallwasser, wie die folgende Bestimmung zeigt:

Ber. für $C_6H_5N \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix} + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 9.73	10.7 pCt.

Auf Grund dieser Resultate sind wir zu der Annahme berechtigt, dass wir Isocinchomeronsäure in den Händen hatten, die von Weidel und Herzig <sup>1)</sup> folgendermaassen beschrieben wird.

Die Isocinchomeronsäure bildet ein weisses, glanzloses Pulver, welches aus mikroskopischen, zu Drüsen verwachsenen Blättchen besteht; sie ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich und verliert bei 100° 1 bzw. 1½ Molekül Krystallwasser. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 236°. Wird eine Lösung der Säure, welche mit essigsaurem Kupfer versetzt ist, anhaltend im Sieden erhalten, so scheidet sich allmählich ein undeutlich krystallinischer, blauvioletter Niederschlag ab, der einmal gebildet, selbst in grossen Quantitäten Wasser unlöslich ist. Mit diesen Beobachtungen decken sich nach Berücksichtigung der bereits erwähnten Ergänzung und Berichtigung die früher gemachten Angaben vollständig.

Der letzte Zweifel, ob wirklich Isocinchomeronsäure vorlag, wurde beseitigt, wenn es uns gelang, unsere Dicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in Nicotinsäure überzuführen. — Weidel und Herzig, denen dies bei der Isocinchomeronsäure gelungen war, haben die Abspaltung von Kohlensäure in der Weise ausgeführt, dass sie die Isocinchomeronsäure mit der 10fachen Menge Eisessig, dem einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt waren, erhitzten. Dementsprechend verfahren auch wir; nach mehrstündigem Erhitzen auf 220 bis 230° hatte sich die Säure perlchnurartig am Boden der Röhre abgesetzt.

Nach dem Verdampfen der Essigsäure wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen, indem derselbe sich durch Erwärmen fast vollständig löste. Nachdem der Alkohol abgedunstet war, wurde die Säure durch Kochen mit Wasser und Thierkohle entfärbt. Darauf

<sup>1)</sup> Weidel und Herzig, Monatshefte I, 1880, 5 und 7.

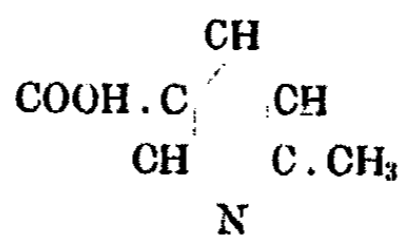
wurde filtrirt; aus der eingeeengten Lösung krystallisirte die Säure in Warzen aus, welche nach dem Trocknen bei 100° den Schmelzpunkt 229—230° zeigten. Demnach besass die neue Säure denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften, die Weidel und Herzig<sup>1)</sup> für Nicotinsäure angeben.

Die Elementaranalyse bestätigte ausserdem die Ansicht, dass eine Säure von der Zusammensetzung  $C_5H_4NCOOH$  vorlag:

	Ber. für $C_5H_4NCOOH$	Gefunden	
		I.	II.
C	58.53	57.93	57.95 pCt.
H	4.06	4.14	4.29 "

Damit ist der entscheidende Beweis gebracht, dass die Dicarbonsäure, welche wir durch Oxydation des Aldehydcollidins gewonnen haben, wirklich Isocinchomeronsäure ist. Da in der letztgenannten Säure die Carboxylgruppen in  $\alpha\beta'$ -Stellung sich befinden, so müssen auch im Aldehydcollidin die Alkylgruppen diese Stellungen einnehmen. Nun steht aber, wie wir gezeigt haben, die Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung, es bleibt demnach für die Aethylgruppe nur die  $\beta'$ -Stellung übrig; das Aldehydcollidin ist auf Grund dieser Thatsachen als  $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -Aethylpyridin aufzufassen.

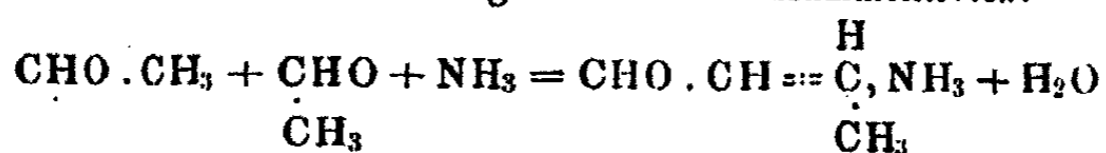
Hieran ist noch anzuschliessen, dass das erste Oxydationsproduct dieser Base, die  $\alpha$ -Methylpyridincarbonsäure, dementsprechend als  $\alpha$ -Methylnicotinsäure aufzufassen ist und derselben die folgende Structurformel zukommt:



Ogleich die Synthese dieses Collidins aus Aldehydammoniak und Aldehyd glatt verläuft, so lässt sich die Entstehung eines  $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -Aethylpyridins aus dem genannten Ausgangsmaterial nur schwierig erklären, da weder im Aldehyd noch im Aldehydammoniak eine Aethylgruppe vorhanden ist. Um trotzdem deren Entstehung zu veranschaulichen, muss man annehmen, dass zunächst zwei Moleküle Aldehyd unter Wasseraustritt sich zu Crotonaldehyd condensiren:

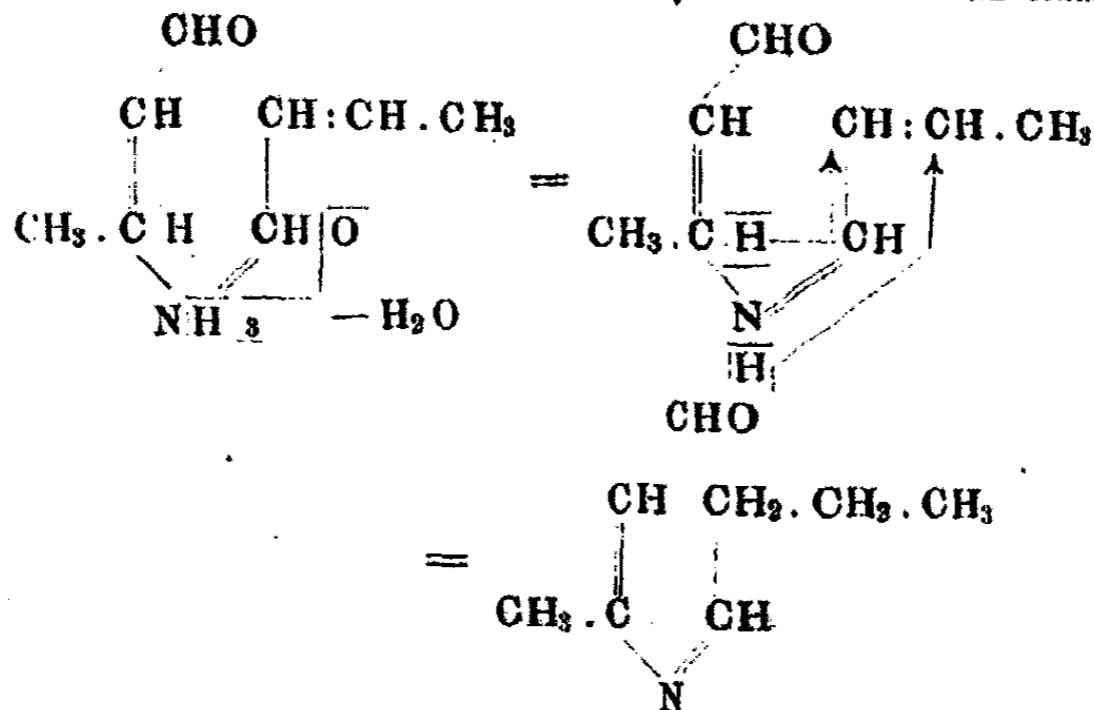


dass ferner ein Molekül Aldehyd und ein Molekül Aldehydammoniak unter Wasseraustritt in der folgenden Weise zusammentreten:

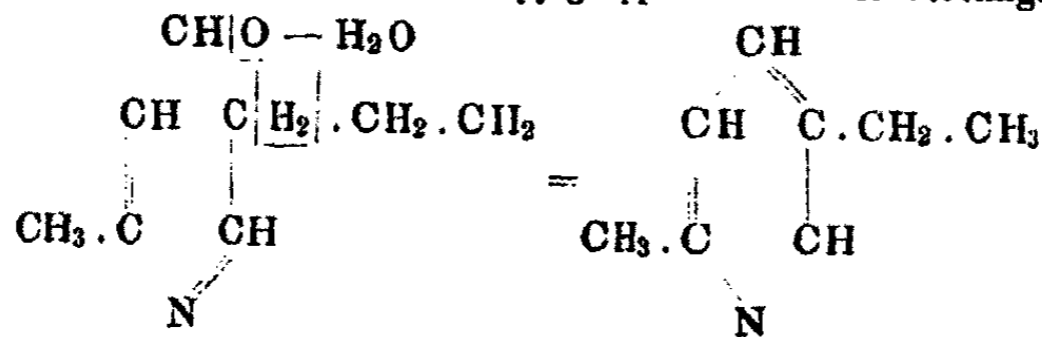


<sup>1)</sup> Weidel und Herzig, Monatshefte VI, 983.

Diese neugebildeten Moleküle treten jetzt in Reaction zu einander,



und zwar in der Weise, dass zunächst doppelte Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Aldehydkohlenstoffatom unter Wasseraustritt stattfindet. Alsdann wandern der Imidwasserstoff und das Wasserstoffatom der einen CH-Gruppe an das Alkyl, wo sich alsdann die doppelte Bindung löst, während gleichzeitig die freigewordenen Valenzen sich gegenseitig sättigen. Nun erst tritt die Pyridinringbildung ein, indem das Sauerstoffatom der letzten Aldehydgruppe sich mit 2 Atomen Wasserstoff der Propylgruppe zu Wasser vereinigt:



Zum Schluss wollen wir noch über unsere Versuche berichten, welche in der Absicht angestellt wurden, aus dem bei der Condensation von Aldehydammoniak mit Aldehyd entstehenden Basengemisch  $\alpha$ -Methyl- und  $\beta$ -Aethylpyridin zu isoliren. — Aus den niederen Fractionen konnten wir durch Destillation eine verhältnissmässig ganz beträchtliche Menge einer Base abscheiden, welche glatt zwischen 129—131° übergang. Die ausgeführten Untersuchungen bestätigten die Vermuthung, dass reines  $\alpha$ -Picolin vorlag. Das spec. Gewicht betrug 0.9641, bezogen auf Wasser von +4° C., während wir 0.9647 für reines  $\alpha$ -Picolin (aus  $\alpha$ -Methylnicotinsäure durch Destillation mit gelöschtem Kalk erhalten) gefunden haben<sup>1)</sup>. Ein Theil

<sup>1)</sup> Dürkopf und Schlaugk, diese Berichte XX, 1660.

der Base wurde in das charakteristische Quecksilbersalz verwandelt, das nach zweimaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt  $154^{\circ}$  hatte. Eine Quecksilberbestimmung bestätigte die Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
	für $C_8H_7NHCl, 2HgCl_2$	
Hg	59.61	59.54 pCt.

Auch die Eigenschaften des Platinsalzes stimmten mit den für  $\alpha$ -Picolin geforderten überein; der Schmelzpunkt war derselbe den Lange<sup>1)</sup> für dieses Salz angiebt, nämlich  $178^{\circ}$ . Dagegen war es uns nicht möglich,  $\beta$ -Aethylpyridin mit Sicherheit nachzuweisen; zwar gelang es uns, bei  $160-165^{\circ}$  eine geringe Menge von Base abzuscheiden, die ins Platinsalz verwandelt wurde. Eine Platinbestimmung ergab, dass ein Doppelsalz von der Formel  $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$  vorlag.

	Berechnet	Gefunden
	für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$	
Pt	31.24	31.29 pCt.

Zu weiteren Versuchen reichte jedoch das Material nicht aus.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit werden augenscheinlicher wenn man sie mit den Basen in der Chinolinreihe vergleicht, die von Doebner und v. Miller, sowie von deren Schülern nach der bekannten Darstellungsmethode gewonnen wurden.

Doebner und v. Miller<sup>2)</sup> erhielten das  $\alpha$ -Methylchinolin, das Chinaldin, durch Einwirkung von Paraldehyd auf Anilin in Gegenwart von Salzsäure. Nach derselben Methode erhielt Kugler<sup>3)</sup>, als er anstatt des Paraldehyds Propionaldehyd anwandte, das  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylchinolin. Kahn<sup>4)</sup>, der den Paraldehyd durch den normalen Butylaldehyd ersetzte, gewann das  $\alpha$ -Normalpropyl  $\beta$ -Aethylchinolin, und Spady<sup>5)</sup>, der vom Anilin und Isovalerialdehyd ausging, erhielt dem entsprechend  $\alpha$ -Isobutyl- $\beta$ -Isopropylchinolin.

Aus dem Verlauf der Reaction bei Anwendung homologer Aldehyde geht hervor, dass die höhere Alkylgruppe stets die  $\alpha$ -, die niedere dagegen die  $\beta$ -Stellung einnimmt.

Die Homologen des Pyridins, die nach einer, der Doebner und v. Miller'schen ähnlichen Reaction, nämlich durch Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak gewonnen werden, lassen eine gewisse Analogie in Bezug auf die Stellung der Alkylgruppen zu den entsprechenden Chinolinbasen deutlich hervortreten.

<sup>1)</sup> Lange, Dissertation 31.

<sup>2)</sup> Doebner und v. Miller, diese Berichte XVI, 165.

<sup>3)</sup> Kugler, diese Berichte XVII, 1716.

<sup>4)</sup> Kahn, diese Berichte XVIII, 3361.

<sup>5)</sup> Spady, diese Berichte XVIII, 3373.



Baeyer <sup>1)</sup> erhielt durch Erhitzen von Acroläinammoniak  $\beta$ -Methylpyridin. Acroläinammoniak ist bekanntlich eine Doppelverbindung von Acroläinammoniak mit Acroläin. Aldehydcollidin gewinnt man mit grosser Leichtigkeit durch Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak. Bei dieser Reaction muss man annehmen, dass der Aldehyd durch Wasserabspaltung zunächst in Crotonaldehyd übergeht, der alsdann auf den Aldehydammoniak einwirkt. Nun ist aber, wie aus den vorstehenden Versuchen hervorgeht, das Aldehydcollidin als  $\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -Aethylpyridin aufzufassen. Demnach tritt in der Pyridinreihe das umgekehrte Verhältniss ein; die höhere Alkylgruppe nimmt die  $\alpha$ -, die niedere die  $\beta'$ -Stellung ein, wie dies die folgende Uebersicht veranschaulicht:

Pyridinreihe.	Chinolinreihe.
$\beta$ -Methylpyridin.	$\alpha$ -Methylchinolin.
$\alpha$ -Methyl- $\beta'$ -Aethylpyridin.	$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylchinolin.
	$\alpha$ -Normalpropyl- $\beta$ -Aethylchinolin.
	$\alpha$ -Isobutyl- $\beta$ -Isopropylechinolin.

Ob die nach der obigen Reaction noch darzustellenden höheren Homologen des Pyridins eine dem entsprechende Constitution zeigen werden, müssen spätere Versuche entscheiden.

**49. L. Rügheimer und C. G. Schramm: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin und äthylmalonsaures *o*-Toluidin.**

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Wir haben über einen Theil unserer Arbeiten, veranlasst durch den Umstand, dass dieselben auf längere Zeit unterbrochen werden mussten, bereits früher kurz berichtet <sup>2)</sup>, ehe diese Untersuchungen noch vollständig zum Abschluss gediehen waren. Indem wir auf unsere damaligen Mittheilungen verweisen, gestatten wir uns heute, dieselben im Nachfolgenden zu ergänzen.

<sup>1)</sup> Baeyer, Annalen 155, 283.

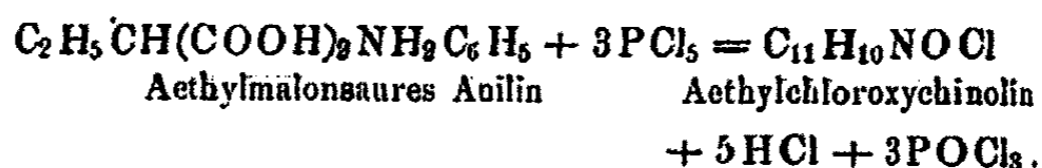
<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1235.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -oxychinolin,  $C_6H_4 \cdot C_2N \cdot Cl \cdot C_2H_5 \cdot OH$ .

Die Darstellung des äthylmalonsauren Anilins geschah durch Zusammenreiben von 1 Mol. Äthylmalonsäure und 1 Mol. Anilin in alkoholfreiem Aether. Nachdem Salzbildung stattgefunden hatte, liessen wir den Aether verdunsten und trockneten das Zurückbleibende im Vacuum über Schwefelsäure.

Je 5 g dieses Salzes wurden in einem durch Chlorcalciumrohr verschliessbaren Kolben mit 50 g trockenem Benzol überschichtet und sodann nach und nach mit 14 g Phosphorpentachlorid versetzt.

Diese Mengen entsprechen der Gleichung:



Auch wenn man 1 Mol. Phosphorpentachlorid mehr anwendet, erhält man das gleiche Chinolinderivat, wenn auch in etwas geringerer Ausbeute.

War die Einwirkung, so weit sie bei gew. Temperatur stattfand, nach mehrstündigem Stehen beendet, so wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung zu Ende war. Es hinterblieb eine gelbgefärbte Flüssigkeit. Dieselbe wurde vom Benzol durch Destillation aus dem Wasserbade befreit und zur Zersetzung der Chloride des Phosphors in Wasser eingetragen. Sodann machten wir mit kohlen-saurem Natron alkalisch und concentrirten die Flüssigkeit durch Destillation. Dabei ging ausser etwas noch vorhandenem Benzol eine kleine Menge eines öligen, später krystallinisch erstarrenden Körpers über, den wir nicht weiter untersucht haben. Meist tritt bei dieser Destillation der Geruch nach Isonitrilen auf.

Die alkalische Lösung im Destillationsgefäss enthält das Äthylchloroxychinolin, während ein anderer in kohlen-saurem Natron unlöslicher Körper, auf welchen wir unten zurückkommen werden, als gelbbraune, schmierige Masse zurückbleibt. Filtrirt man nach dem Erkalten, so fällt aus dem Filtrat auf Zusatz von Salzsäure das genannte Chinolinderivat in farblosen Flocken aus. Die Ausbeute ist gering. Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, schmolz dasselbe bei  $248^\circ$  unter Braunfärbung und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

Ber. für $C_{11}H_{10}NOCl$	Gefunden
C 63.64	63.38 pCt.
H 4.82	4.93 »

Das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -oxychinolin ist in Alkohol sehr leicht löslich. Es verhält sich wie eine Säure, denn es ist leicht löslich in kohlen-

saurem Natron, besitzt indess auch sehr schwach basische Eigenschaften. Concentrirte Salzsäure nimmt es auf, lässt es jedoch auf Wasserzusatz wieder fallen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.



Wie das  $\alpha$ -Chlorchinolin leicht in Carbostryl übergeführt werden kann<sup>1)</sup>, so auch das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -oxychinolin in  $\beta$ -Aethyl- $\gamma$ -oxycarbostryl. Wir erhitzen zu dem Behufe den gechlorten Körper  $5\frac{1}{2}$  Stunden mit verdünnter Salzsäure auf  $165^\circ$ . Das Product, welches sich beim Erkalten zum Theil in nadelförmigen Krystallen abgeschieden hatte, wurde abfiltrirt, zur Reinigung in kohlensaurem Natron gelöst und aus der filtrirten alkalischen Lösung durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt. Nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen lösten wir in wenig Eisessig und liessen das Lösungsmittel über Kalk im Exsiccator verdunsten. Dabei krystallisirte der Körper in gut ausgebildeten, stark glänzenden Säulen, die aber beim Liegen an der Luft ihren Glanz vollständig verloren.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

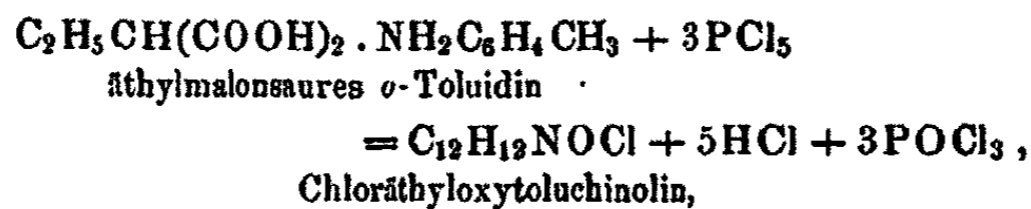
	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	69.84	69.69 pCt.
H	5.82	6.16 „

Das  $\beta$ -Aethyl- $\gamma$ -oxycarbostryl ist in Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich. Seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgelbe, schwach in's Röthliche spielende Färbung.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -oxy-*o*-toluchinolin,



Behandelt man je 5 g wie äthylmalonsaures Anilin bereitetes äthylmalonsaures *o*-Toluidin in der für das Anilinsalz angegebenen Weise mit 13 g Phosphorpentachlorid, entsprechend der Gleichung



so beobachtet man auch ganz dieselben Erscheinungen. Man erhält das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -oxy-*o*-toluchinolin als in kohlensaurem Natron löslichen Körper neben einem anderen darin unlöslichen, welcher, wie das entsprechende aus dem Anilinsalz entstehende Product, nach der

<sup>1)</sup> Friedländer und Ostermaier, diese Ber. XV, 335.

Destillation mit überschüssigem kohlensaurem Natron als schmierige Masse bleibt. Die Ausbeute an dem Chinolinabkömmling ist auch hier gering.

Das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -oxy-*o*-toluchinolin krystallisirt aus Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 225—225.5°.

Analyse:

	Ber. für $C_{12}H_{12}NOCl$	Gefunden
C	65.04	64.85 pCt.
H	5.42	5.83 »

$\beta$ -Aethyl- $\gamma$ -oxy-*o*-tolucarbostyryl,



Erhitzt man  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -oxy-*o*-toluchinolin mit verdünnter Salzsäure 4 Stunden lang auf 165°, so erhält man das Carbostyryl in Form schwach roth gefärbter Nadeln. Es ist in Eisessig und in Aceton leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Nadeln. Der Körper schmilzt bei 217.5—220° unter Braunfärbung. In unserer früheren Mittheilung ist der Schmelzpunkt irrthümlicherweise als bei 222—223.5° liegend angegeben. Uebergiesst man den Körper mit einer kleinen Menge einer wässerigen Lösung von Eisenchlorid, so tritt keine Veränderung ein, offenbar weil er ganz unlöslich in Wasser ist, denn versetzt man noch mit einigen Tropfen Alkohol, so erhält man eine gelbe, sehr rasch in's Gelbrothe übergehende Färbung.

Analyse:

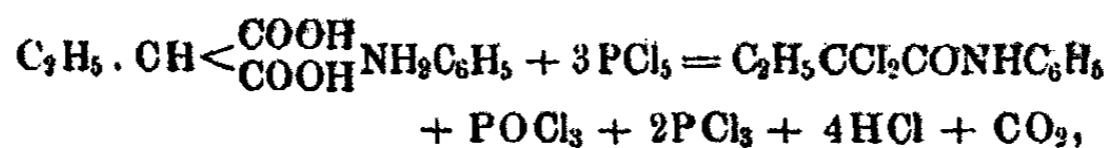
	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	70.94	70.91 pCt.
H	6.40	6.69 »

$\alpha$ -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin,  $C_{17}H_{17}N_2O_2Cl$ .

Wie oben erwähnt wurde, bleibt beim Behandeln des Productes der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin mit kohlensaurem Natron ein Körper in öligem Zustand zurück. Trennt man denselben durch Filtration durch ein benetztes Filter, löst ihn in Alkohol und versetzt die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheidet er sich in Form eines Oeles ab, das nach und nach erstarrt. Er kann durch Krystallisation aus heissem Alkohol oder besser aus heissem Ligroin vollständig gereinigt werden. Er bildet bei 101.5 bis 104.5° schmelzende Nadeln und besitzt, wie nachfolgende Analyse zeigt, die Zusammensetzung  $C_{17}H_{17}N_2O_2Cl$ .

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl		Gefunden
C	64.47	64.91 pCt.
H	5.37	5.50 »
N	8.85	9.16 »
Cl	11.19	11.29 »

Rügheimer und R. Hoffmann<sup>1)</sup> hatten gefunden, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die malonsauren Salze von Anilin und den isomeren Toluidinen neben dem Process der Bildung von Chinolinabkömmlingen derjenige der Entstehung von Dichloracetanilid resp. Dichloracetoluiden vor sich geht. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin ein analoger Verlauf zur Bildung von  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid im Sinne der Gleichung

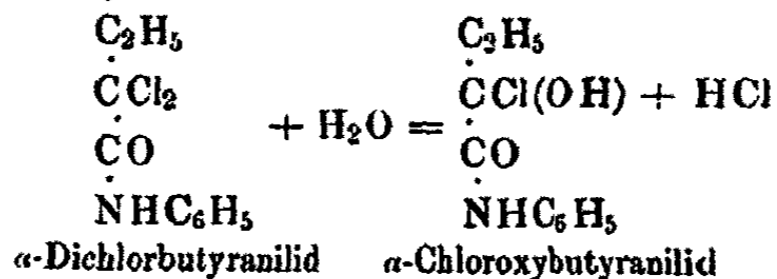


Veranlassung giebt und dass das  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid die Muttersubstanz des in Rede stehenden Körpers C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl sei.

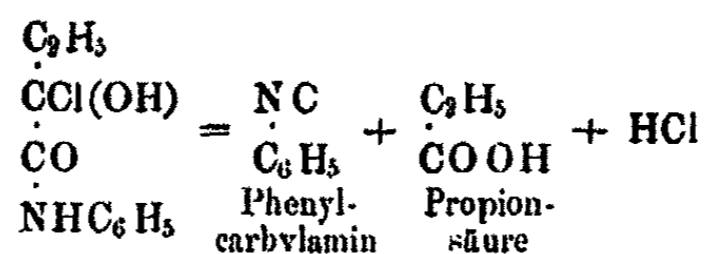
Wir konnten in der That aus den Producten der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin Dichlorbutyranilid isoliren und nachweisen, dass es bei längerem Kochen mit kohlensaurem Natron in den fraglichen Körper übergeht.

Erwägt man nun, dass beim Behandeln der Einwirkungsproducte von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin und auf äthylmalonsaures *o*-Toluidin mit kohlensaurem Natron meist das Auftreten von Isonitrilen beobachtet wurde und dass auch bei der Zersetzung von  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid mit kohlensaurem Natron deutlich Carbylamingeruch wahrgenommen werden konnte, so kommt man zu dem Schluss, dass der Körper C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl wohl ein Additionsproduct von  $\alpha$ -Chloroxybutyranilid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CCl(OH)CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und Phenylcarbylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NC sei. Einem solchen Additionsproduct würde die Formel C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl zukommen, und sowohl die Bildung von  $\alpha$ -Chloroxybutyranilid als die von Phenylcarbylamin aus  $\alpha'$ -Dichlorbutyranilid ist leicht erklärlich.

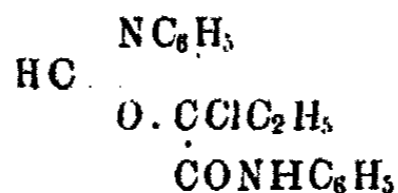
$\alpha$ -Chloroxybutyranilid ist wohl das erste Product der Einwirkung von kohlensaurem Natron auf  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid und sodann bildet sich Phenylcarbylamin.



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2978, 2979.



Was die Verkettung der Moleküle der beiden genannten Körper betrifft, so ist wohl die Annahme die nächstliegende, dass dieselbe einerseits durch den Sauerstoff der Hydroxylgruppe und andererseits durch das zu Additionen sehr geneigte Kohlenstoffatom der Isocyanogruppe bewirkt werde. Man gelangt sonach für den Körper  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$  zu folgender Constitutionsformel:



Danach gehört er zur Klasse der von Pinner und Fr. Klein entdeckten Imidoäther und zwar speciell zu den Formimidoäthern.

Das  $\alpha$ -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin, wie wir den Körper nennen wollen, ist sehr leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Ligroin. Es ist gegen Säuren ziemlich beständig; bei dreistündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf  $170-180^\circ$  wird es nicht verändert. Dagegen zersetzt es sich beim Kochen mit concentrirter wässriger Kalilauge unter Bildung von Phenylcarbylamin.

#### $\alpha$ -Dichlorbutyranilid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CCl}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$ .

Zur Isolirung dieses Körpers benutzt man am besten die Eigenschaft desselben, kohlensauen Alkalien gegenüber sich wie eine Säure zu verhalten. Das von Benzol befreite Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin wird in Wasser eingetragen und, nachdem die Chloride des Phosphors sich zersetzt haben, die Lösung mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht. Man dampft nun vorsichtig auf dem Wasserbade etwas ein und filtrirt nach dem Erkalten. Das alkalische Filtrat enthält neben Chloräthoxychinolin  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid, welche beide durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt werden. Zur Trennung wird das Gemenge mit concentrirter Salzsäure behandelt. Man lässt dasselbe unter häufigem Umschütteln mit etwas concentrirter Salzsäure einen Tag stehen, entfernt sodann die Säure, ersetzt sie durch neue und lässt wieder längere Zeit stehen und wiederholt diese Procedur noch mehrere Male. Dabei entzieht die concentrirte Salzsäure dem Gemisch das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -Oxychinolin vollständig und lässt das  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid zurück. Zur vollständigen Reinigung des letzteren hat man nur noch nöthig,

es schliesslich durch Abwaschen mit Wasser von Salzsäure zu befreien, sodann in kohlensaurem Natron zu lösen, die alkalische Lösung, falls etwas ungelöst bleibt, zu filtriren, und mit Salzsäure zu übersättigen. Das  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid fällt als farbloser Niederschlag und ist nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen rein.

Analyse:

Ber. für $C_{10}H_{11}NOCl_2$		Gefunden	
C	51.76	51.73	pCt.
H	4.74	4.92	"

In unserer ersten Mittheilung haben wir den Schmelzpunkt dieses Körpers zu  $185-189.5^\circ$  angegeben, haben aber damals darauf hingewiesen, dass wir ihn noch nicht rein in Händen hatten. In reinem Zustand schmilzt er bei  $199-200^\circ$ . Ein geeignetes Krystallisationsmittel für denselben zu finden, gelang uns nicht.

Wie oben auseinander gesetzt wurde, ist das Auftreten von  $\alpha$ -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin auf das Vorhandensein von  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid unter den Producten der Reaction von Phosphor-pentachlorid auf äthylmalonsaures Anilin zurückzuführen. In der That gelingt der Nachweis sehr leicht, dass  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid durch kohlensaures Natron in  $\alpha$ -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin übergeführt wird. Wir stellten zu dem Behufe eine Lösung von  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid in kohlensaurem Natron her und concentrirten dieselbe durch Destillation. Nachdem wir bis auf einen kleinen Rest abdestillirt hatten, gossen wir das Destillat in das Destillationsgefäss zurück und destillirten von Neuem und wiederholten diese Operation mehrere Male. Nach einiger Zeit trat deutlicher Isonitrilgeruch auf und zugleich begann im Destillationsgefäss die Abscheidung eines festen Körpers, der sich nach und nach vermehrte. Durch Filtration getrennt und aus Ligroin umkrystallisirt, zeigte er den Schmp.  $102$  bis  $104.5^\circ$ , also den Schmelzpunkt von  $\alpha$ -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin.

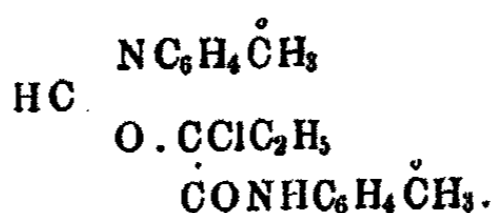
$\alpha$ -Chloroxybutyr-*o*-toluid-*o*-Tolylcarbylamin,  $C_{19}H_{21}N_2O_2Cl$ , erhält man beim Zersetzen der Producte der Reaction von Phosphor-pentachlorid auf äthylmalonsaures *o*-Toluidin mit kohlensaurem Natron neben  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -oxy-*o*-toluchinolin. Es kann wie der entsprechende Körper in der Anilinreihe isolirt und auch wie dieser durch Krystallisation aus Ligroin oder Alkohol gereinigt werden. Der Körper schmilzt bei  $105-107^\circ$ .

Analyse:

Ber. für $C_{19}H_{21}N_2O_2Cl$		Gefunden	
C	66.20	66.39	66.35 pCt.
H	6.10	6.70	6.08 "
N	8.13	8.04	— "

Das  $\alpha$ -Chloroxybutyr-*o*-toluid-*o*-Tolylcarbylamin gleicht dem  $\alpha$ -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamin vollständig. Es ist wie dieses in Alkohol leicht, in Ligroin schwieriger löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in Nadeln. Bei längerem Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler, beim Erhitzen mit 90procentiger Essigsäure auf 130° wird es nicht oder doch nur zum sehr kleinen Theil verändert. Nach dem Erhitzen mit kohlensaurem Natron auf 130° im geschlossenen Rohr gewährte man zwar deutlichen Isonitrilgeruch, aber weitaus der grösste Theil war unverändert geblieben. In stärkerem Grade tritt der Carbylamingeruch beim Kochen des Körpers mit concentrirter wässriger Kalilauge auf.

Auf Grund der oben angestellten Betrachtungen über die Constitution des  $\alpha$ -Chloroxybutyranilid-Phenylcarbylamins geben wir dem in Rede stehenden Körper die Constitutionsformel



Es kann nicht zweifelhaft sein, dass die Muttersubstanz desselben  $\alpha$ -Dichlorbutyr-*o*-toluid ist, welches sich bei der Einwirkung von Phosphonpentachlorid auf äthylmalonsaures *o*-Toluidin bildet.

Der Eine von uns <sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass beim Behandeln von saurem malonsaurem Anilin mit Phosphonpentachlorid Dichloracetanilid,  $\text{CCl}_2\text{HCONHC}_6\text{H}_5$ , entsteht, sowie in Gemeinschaft mit Hoffmann <sup>2)</sup>, dass auf demselben Wege aus den malonsauren Salzen der drei isomeren Toluidine Dichloracettoluide,  $\text{CCl}_2\text{HCONHC}_6\text{H}_4\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}_3$ , erhalten werden. Aus dem Obigen geht hervor, dass auch äthylmalonsaures Anilin und *o*-Toluidin die analoge Umwandlung in  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid, resp.  $\alpha$ -Dichlorbutyrotoluid erleiden. Ferner hat Cech <sup>3)</sup> gezeigt, dass Dichloracetanilid und Dichloracet-*p*-toluid durch Alkalien unter Bildung von Isonitrilen zersetzt werden; Rügheimer und Hoffmann konnten die gleiche Reaction beim Dichloracet-*m*-toluid und Dichlor-*o*-toluid beobachten; auch  $\alpha$ -Dichlorbutyranilid und  $\alpha$ -Dichlorbutyr-*o*-toluid, also Amide, welche sich von gechlorten Säuren mit längerer Kohlenstoffkette ableiten, liefern beim Behandeln mit Alkalien in letzter Linie Isonitrile. Man darf daher wohl schliessen, dass, wenigstens in der aromatischen Reihe, allgemein die sauren

<sup>1)</sup> Rügheimer, diese Berichte XVIII, 2978.

<sup>2)</sup> Rügheimer und Hoffmann, diese Berichte XVIII, 2979.

<sup>3)</sup> Cech, diese Berichte IX, 339; X, 879.



malonsauren und alkylmalonsauren Salze von Aminbasen beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid Amide der Form  $X.NHCOCCl_2.Y$  liefern werden und dass diese befähigt sein werden, unter dem Einfluss von Alkalien in Isonitrile überzugehen. Dass die gleichen Reactionen auch in der Fettsäurereihe stattfanden, ist sehr wahrscheinlich.

Kiel, im Januar 1888.

50. Carl Friedheim: Zur Frage der Existenz des v. d. Pfordten'schen  $Ag_4O$  und über die Einwirkung des  $KMnO_4$  auf Silber.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Anschluss an meine im Juli v. J. <sup>1)</sup> mitgetheilte Notiz: »Ist v. d. Pfordten's  $Ag_4O$  eine chemische Verbindung« giebt Herr v. d. Pfordten jetzt <sup>2)</sup> eine zweite Mittheilung »Ueber die niedrigste Verbindungstufe des Silbers«, welche lediglich eine Kritik meiner früher geäußerten Ansichten enthält.

Meine Entgegnung auf seine Einwände — die Ausführlichkeit der folgenden Mittheilung ist durch den Wunsch, von meiner Seite die Polemik mit derselben zu beschliessen, veranlasst — beginne ich mit der Wiedergabe der am Schlusse meiner vorigen Arbeit ausgesprochenen Ansicht, welche dahinging, dass das  $Ag_4O$  v. d. Pfordten's nur mit mehr oder weniger Silberoxyd oder organischer Substanz verunreinigtes fein vertheiltes Silber sei. — Wenn nun Hr. v. d. Pfordten aus seiner jetzigen Arbeit das Resumé zieht, »dass er es durch dieselbe als bewiesen erachte, dass der fragliche Körper nicht metallisches Silber ist«, so beweist er, statt seine in der ersten Arbeit aufgestellte Behauptung, dass der fragliche Körper Silberoxydal von der Zusammensetzung  $Ag_4O$  sei, zu bekräftigen, nur, dass er eben nicht Silber ist. Dies habe ich ja, wie aus der oben citirten Stelle hervorgeht, auch durchaus nicht behauptet.

Zu der von mir geäußerten Ansicht führte mich einmal die von mir aufgefundene Thatsache, dass metallisches Silber — gleichgültig in welcher Form — durch mit Schwefelsäure angesäuertes Kaliumpermanganat oxydirt werde, dass also in der Oxydation des sog.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2544.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3375.

Ag<sub>2</sub>O durch dieses Gemenge keine Entscheidung dafür erblickt werden könne, ob man es mit einem Gemenge von Silberoxyd mit Silber oder einem einheitlichen chemischen Individuum zu thun habe, dann aber ferner das Verhalten des nach v. d. Pfordten dargestellten Präparates, welches, in seinen äusseren Eigenschaften mit den angegebenen übereinstimmend, bei der Titration stets annähernd das Verhältniss: Ag : O = 2 : 1 ergab, also fast reines Silber sein musste, eine Thatsache, die durch mittelst Glühen im Kohlensäurestrom ausgeführter directer Sauerstoffbestimmungen bestätigt wurde und in dem Zurückbleiben von Kohle nach dem Lösen des geglühten Materials in Salpetersäure eine Stütze fand.

Hr. v. d. Pfordten hat meine zuerst aufgeführten Versuche wiederholt, wenn er als Facit seine dabei gemachten Beobachtungen mittheilt »dass nur bei heftigem Umschütteln im Probirrohre oder Umrühren in einer Schale eine Einwirkung des Permanganats auf das Silber constatirt werden konnte«, so bestätigt er eben dadurch nur meine eigenen Angaben, welche lauteten (S. 2544): »Rührt man fein vertheiltes Silber in mit Schwefelsäure versetztem Wasser auf und lässt Permanganat hinzufliessen, so verschwindet u. s. w.«

Stimmen wir also in diesem Punkte vollständig überein, so doch nicht in der Auffassung des Begriffes eines Controllversuches: Hr. v. d. Pfordten sagt (S. 3376): »Ich hatte in meiner ersten Abhandlung über diesen Punkt angegeben: »die charakteristische Eigenschaft des Oxyduls ist, dass es von einem Gemenge von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure vollständig gelöst und in Oxydsalt verwandelt werde«, gewiss hat er dies gesagt, aber er fährt fort — und dieser Passus fehlt unbegreiflicher Weise in seiner jetzigen Abhandlung, obgleich er in verschiedener Hinsicht von Bedeutung ist, —: »Man trägt daher eine Portion Oxydul unter Umrühren in eine Mischung eines Ueberschusses der betr. Körper ein«, woraus man logisch folgern musste, dass der Controllversuch mit Metall in ganz analoger Weise ausgeführt worden sei.

Dem ist jedoch nicht so! denn es heisst jetzt: »Ich hatte den Controllversuch mehrfach angestellt, so besonders auch das Oxydulpräparat zuerst mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und nur einen Tropfen Permanganat zugesetzt<sup>1)</sup>; da bei halbtägigem Stehen eine

<sup>1)</sup> Da dies nicht ohne Weiteres verständlich sein wird, erläutere ich den Satz dahin, dass das Oxydulpräparat sich mit Schwefelsäure in Metall verwandelt, ohne dass Silber in Lösung geht. Zu so dargestelltem Silber wurde also KMnO<sub>4</sub> gesetzt! Nun entwickelt sich aber beim Uebergiessen des Oxydulpräparates mit Schwefelsäure nach v. d. Pfordten Sauerstoff! — Er untersucht also, bei Gegenwart von nascirendem Sauerstoff die Permanganatlösung auf ihre Reduction!

Entfärbung nicht eintrat, erachtete ich diese Thatsache (sic!) für bewiesen«.

Also nicht unter gleichen, sondern ganz verschiedenen Versuchsbedingungen ist das Verhalten von metallischem Silber und Silberoxydul studirt worden; hätte Hr. v. d. Pfordten den Controllversuch richtig bes. unter Umrühren anstellt, so müsste er bereits die Einwirkung des Permanganats auf Silber vor mir bemerkt haben.

Jetzt ist er nur in der Lage, die Richtigkeit meiner Beobachtungen zu bestätigen, zuzugeben, dass es ihm vorläufig nicht gelungen sei, ein Silber herzustellen, welches von Permanganat nicht angegriffen werde — ich bezweifle dies auch für die Zukunft — nur constatirt er, dass sein Präparat, sofort, im Gegensatz zum Metall, gelöst werde.

Wiederholt wird von ihm im Laufe seiner Arbeiten auf diesen Unterschied hingewiesen und dies als Beweismittel dafür angezogen, dass sein ganzer Körper etwas anderes — nach ihm Silberoxydul — als fein vertheiltes Silber sein müsse! Ist dies aber in chemischem Sinne angängig? Doch wohl kaum; wissen wir doch, dass ein und derselbe Körper je nach der Darstellungsmethode ganz verschiedene Eigenschaften besitzen kann! Man denke an das bei gelinder Temperatur durch Reduction im Wasserstoffstrom und das durch starkes Glühen in demselben dargestellte Eisen; ersteres ist pyrophorisch, letzteres nicht; an die verschieden leichte Löslichkeit des durch Reduction seiner Salze mittelst Zinks erhaltene schwammförmigen Zinns in Salzsäure im Gegensatz zu der des geschmolzenen, an die ungleich leichte Oxydirbarkeit natürlich vorkommender und durch Schmelzen aus ihren Componenten hergestellten Schwefelverbindungen, Beispiele die sich ins hundertfache vermehren lassen, und man wird doch nicht anstehen, zuzugeben, dass darin, ob ein Körper momentan oder langsam oxydirt werde, kein Beweis, ja nicht einmal ein Anhaltspunkt für seine wirkliche Zusammensetzung erblickt werden kann. Wissen wir doch gerade vom Silber, dass es ja nach der Darstellung weiss, grau, matt dunkelgrau oder schwarz aussehen kann<sup>1)</sup>. Ob die Reaction mit Permanganat schnell oder langsam eintritt, beweist an sich gar nichts, oder sollte etwa das pyrophorische Eisen etwas anderes sein, als das, welches diese Eigenschaft nicht theilt? Auch hier liegt ja der ganze Unterschied nur in einer verschieden leichten Oxydirbarkeit.

Hr. v. d. Pfordten musste also auf Grund seiner eigenen Ergebnisse auf dem Punkte gestanden haben, mit mir in der Permanganatreaction kein strictes Beweismittel in dem ursprünglich von ihm angenommenen Sinne zu erblicken, als ihm eine Mittheilung des Hrn. Stass, welche besagt, dass met. Silber von Schwefelsäure bei

<sup>1)</sup> S. darüber Gmelin-Kraut, Handbuch, Bd. III, 904.

Luftzutritt gelöst werde, Veranlassung giebt, die Sache in anderer Hinsicht in Angriff zu nehmen.

Er wird es hoffentlich nicht als »Anzweiflung der Autorität« des gefeierten Forschers, welche ja für alle Zeiten unbestritten dasteht, auffassen, wenn ich erkläre, durch diese Mittheilung nicht so »überrascht worden« zu sein, wie er. Weiss man doch längst, dass gewisse Metalle, die an und für sich durch bestimmte Säuren nicht angegriffen werden, diese Eigenschaft bei Luftzutritt verlieren; so verhält sich z. B. Kupfer gegen Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure und hat doch nach Veröffentlichung meiner ersten Notiz Le Chatellier<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass fein vertheiltes Silber durch den aus Kaliumpermanganat entwickelten Sauerstoff bei 300° und 15 Atmosphärendruck auf trockenem Wege oxydirt werde.

Er wird es wohl auch ferner nicht als solche ansehen, wenn ich auch heute noch nicht zugebe, dass es »ein Irrthum« von mir sei, wenn ich sagte, »dass gleichzeitig angestellte Versuche bei Anwendung derselben Mengen Schwefelsäure und Silbers keine Lösung desselben ergaben«. In derselben Versuchsdauer wurde in der That kein Silber gelöst, wenigstens war dasselbe nicht durch die bisher gebräuchlichen Reagentien nachweisbar; dies sage ich auch noch heute, da ich glaube, dass die Lösung des Silbers durch Schwefelsäure und Luft wohl nur unter geeigneten Versuchsbedingungen bei längerer Einwirkung der letzteren vor sich gehen wird<sup>2)</sup>.

Die Beobachtung von Stass lässt nun Hrn. v. d. Pfordten auf die Vermuthung kommen, »dass die so ungemein träge und mit den sonstigen energischen<sup>3)</sup> Permanganatreactionen schwer in Einklang zu bringende« Reaction auf Silber von dem »Luft«sauerstoff der Reagenzien herrührt.

Um dies zu beweisen, stellt er folgenden Versuch an:

»In einem Kölbchen wurde ein Gemenge von Permanganat, Wasser und verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom ausgekocht und

<sup>1)</sup> Bulletin de la société chimique de Paris XLVIII, S. 342.

<sup>2)</sup> Der Controllversuch war von mir selbstverständlich nicht angestellt worden, weil ich glaubte, die Schwefelsäure löst das Silber, sondern um einem eventuellen Einwande, dieselbe habe fremde, die Lösung verursachende, Körper enthalten, vorzubeugen.

Es ist mir selbstverständlich ferner bekannt, dass Stass sich zweier Methoden zur Herstellung reinen Silbers bedient hat. Ich bezeichne jedoch, entgegen der Annahme Hrn. v. d. Pfordten's, die auf der Anwendung von ammoniakalischer Kupferlösung und schwefliger Säure beruhende als speciell Stass'sche und habe auch diese angewendet, weil die, bei der die Reduction durch Milchzucker bewirkt ist, nach älteren Vorschriften modificirt worden ist.

<sup>3)</sup> Es giebt auch andere nicht energische Permanganatwirkungen, z. B. die Einwirkung desselben auf  $K_4FeC_6$  und verschiedene organische Säuren.

wieder erkalten gelassen, indem fortwährend Kohlensäure durchstrich.«  
 Durch eine Fallvorrichtung hineingeworfenes Silber konnte stundenlang unter wiederholtem heftigen Schütteln mit dem Permanganat in Berührung sein, ohne dass Lösung eintrat. Von unter gleichen Bedingungen bei Luftzutritt geschütteltem Silber ging eine beträchtliche Menge unter entsprechender Entfärbung der Permanganatlösung in Lösung.«

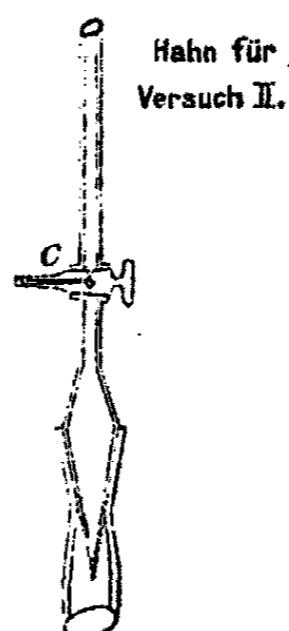
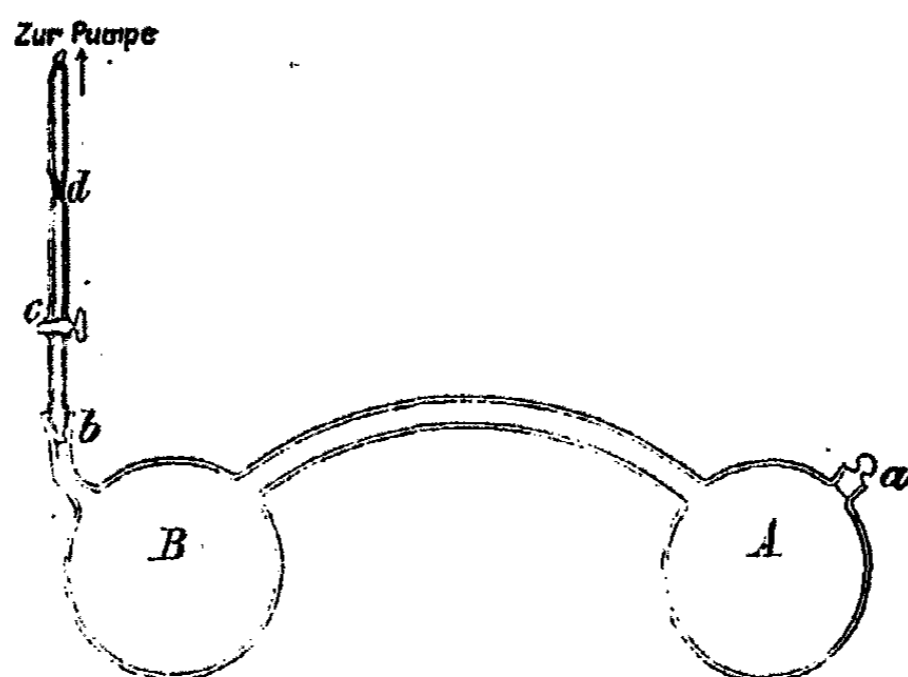
Aus diesen Versuchen, deren Richtigkeit bis auf weiteres angenommen werden möge, folgerte nun Hr. v. d. Pfordten, dass es einzig und allein der Sauerstoff der Luft sei, welcher die Lösung des Silbers durch Permanganat veranlasse bez. einleite; es liege hier eine sog. Inductionserscheinung vor<sup>1)</sup>. Er hält seine Ansicht, »dass die Permanganatreaction eine neue Reaction sei, welche keinem der Gemengtheile des ev. Silberoxyduls zukomme«, aufrecht und verwirft meine Versuche als nicht stichhaltig, da bei denselben die Luft nicht ausgeschlossen worden sei, während bei den seinigen »diese Bedingungen nicht vorhanden« gewesen wären, sie also als maassgebend anzusehen wären.

Mir ist dies absolut unverständlich, denn, wie oben citirt, trägt ja Hr. v. d. Pfordten seinen fraglichen Körper »unter Umrühren« in das Permanganat ein! Heisst dies etwa die Luft ausschliessen? Ich denke, eher das Gegentheil, und Hr. v. d. Pfordten darf nicht eher die Behauptung aufstellen, dass seine Ansicht, »dass unter den Umständen, unter denen die Titration des Oxyduls mit Permanganat statt hat, Silber nicht oxydirt werde, keine durchaus irrthümliche sei«, wie ich früher behauptet habe, bis er seine Versuche bei Luftabschluss wiederholt und für seine Körper dieselben Werthe erhält wie bei seinen früheren bei Luftzutritt angestellten Versuchen. Dies ergibt sich mit logischer Consequenz aus seinen jetzt mitgetheilten Beobachtungen und den früheren Mittheilungen! —

Lässt sich somit schon durch einfaches Zusammenhalten der früheren und jetzigen Mittheilungen Hrn. v. d. Pfordten's nachweisen, dass er den strengen Beweis für die Richtigkeit seiner Permanganatreaction nach wie vor schuldig geblieben ist und dass seine neuen Versuche den Stand der Streitfrage auch nicht um Haaresbreite verschoben haben, so soll im Folgenden der Nachweis geführt werden, dass sein Versuch, der das Ergebniss hatte, dass bei ausgeschlossnem

<sup>1)</sup> Nach meiner Auffassung ist der Begriff der »Inductions«erscheinungen nur ein Nothbehelf für eine nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen nicht zu erklärende Reaction. Man denke nur an die Geschichte des Aetherbildungsprocesses bis zu dessen Aufklärung durch Williamson.

Luftzutritt Silber nicht oxydirt werde, durch irgend welche Bedingungen in der That nicht das Resultat ergibt, welches Hr. v. d. Pfordten uns mittheilt, und woraus er, von der »Theorie der Inductionswirkung des Sauerstoffs« ausgehend, seinen einzigen effectiven Beweis für die Unrichtigkeit meiner früher mitgetheilten Ansicht herleitet!



In erster Linie vermisst man jedenfalls in der oben gegebenen Schilderung seines Versuches die Angabe, wie denn überhaupt von ihm nachgewiesen worden ist, dass kein Silber in Lösung gegangen sei. Ist dies etwa nur durch Ausbleiben der »entsprechenden Entfärbung«, welche bei Luftzutritt stattfand, also durch subjective Wahrnehmung constatirt? Nur Zahlen beweisen!

Dieses Fehlen jeder Angabe und ein anderer Grund, auf den ich weiter unten zurückkomme, veranlassten mich, den Versuch zu wieder-

holen, nur mit der Modification, dass nicht, wie Hr. v. d. Pfordten verfährt, im Kohlensäurestrome ausgekocht, — der Grund folgt nach — sondern im Vacuum gearbeitet wurde.

Ich bediente mich hierzu des auf Seite 312 skizzirten Apparates. Die Kugel *A* wird durch Oeffnung *a* mit einer Versilberungsflüssigkeit (weinsaures Silber mit zur Lösung unzureichendem Ammoniak) gefüllt, in ein Wasserbad gesenkt, und durch langsames Erwärmen desselben ein Silberspiegel erzeugt. Nach sorgfältiger Reinigung desselben wird *B* durch *b* mit angesäuerter Permanganatlösung gefüllt und nachdem der Hahnstopfen *c* an das Endtheil einer Töpler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpe angeblasen worden war, beide Stopfen geschlossen, *A* und *B* in Wasserbäder gesenkt und das *A* umgebende zum Sieden gebracht, das nun *B* auf 40—50° erwärmt.

Nach vollständiger Evacuierung blieb der Apparat 4—5 Stunden mit der Pumpe in Verbindung, worauf durch Wiederholung der Operation das Vorhandensein des Vacuums constatirt wurde.

Der Hahn wurde nach dem vollständigen Erkalten der Lösung geschlossen, bei *d* abgesprengt und nun durch Neigen des Apparates das Permanganat zum Silber gebracht.

Stets wird momentan oder im Bruchtheile einer Minute sämmtliches Silber gelöst, wovon man sich durch vorsichtiges Entfärben der Lösung mittels schwefliger Säure und Zugabe von Chlorwasserstoffsäure überzeugen kann.

Resultate:

	Angewendet:		Zurück- geblieben in B	Gelöstes Ag
	KMnO <sub>4</sub> 5.84 g im Liter	H <sub>2</sub> O		
	ccm	ccm	ccm	gr
1)	25	25	—	0.0134
2)	25	50	—	0.0172
3)	20	75	80	0.0186
4)	10	80	50	0.0284
5)	25	25	—	0.3224

Der letzte Versuch wurde mit gefälltem schwammförmigen Silber ausgeführt, dabei wurde das Permanganat vollständig verbraucht und es blieben 0.1570 g Silber unangegriffen zurück.

Bei Versuch 1—4 wurde ein Ueberschuss des Permanganats angewendet.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Hr. v. d. Pfordten giebt nirgends Näheres über die Concentration der von ihm angewendeten Lösung; aus diesem Grunde die verschiedenen Lösungen bei den meinigen.

Auch im möglichst vollkommenen Vacuum wird also Silber durch Kaliumpermanganat und Schwefelsäure glatt oxydirt und die v. d. Pfordten'sche Hypothese über die Inductionswirkung des Sauerstoffes und die daraus gezogenen Schlüsse bleibt eben seine Hypothese.

Wie nun aber das entgegengesetzte Resultat Hr. v. d. Pfordten's erklären, welches er bei Anwendung von Kohlensäure erhielt?

Zunächst muss ich auf einen Umstand hinweisen, der, von ihm nicht beachtet, für mich der Grund war nicht im Kohlensäurestrom und unter Auskochen zu arbeiten!

Verdünnte Permanganatlösungen und Schwefelsäure zersetzen sich nämlich beim Kochen und dies muss bekanntlich, um eine Flüssigkeit luftfrei zu erhalten, recht andauernd geschehen.

Die gebildete freie Uebermangansäure zerfällt nun hierbei unter Abscheidung von, je nach der Concentration der Lösung, ockergelb bis schwarz gefärbter Oxyde des Mangans<sup>1)</sup> und selbst beim Arbeiten im Vacuum und bei Temperaturen von 40—50° kann man bei sorgfältiger Beobachtung der zur Ruhe gekommenen Flüssigkeit diese Zersetzung, wenn auch in viel geringerem Maasse, beobachten.

Bei folgenden Verhältnissen wurde beobachtet und eine Zersetzung, bei Versuch 7 nur eine Veränderung in der Farbe constatirt.

	KMnO <sub>4</sub> im Liter 5.84 g ccm	H <sub>2</sub> O ccm	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:5 ccm
1)	25	25	50
2)	25	50	25
3)	20	75	25
4)	10	80	10
5)	25	25	25
6)	5	100	25
7)	5	—	250
8)	20	—	180
9)	10	—	190

Durch entsprechendes Entfärben, wie Hr. v. d. Pfordten sagt, lässt sich also gar nichts constatiren; färben sich doch die Lösungen für sich beim Kochen schon anders.

Um aber doch den Versuch in einer Kohlensäureatmosphäre bei Luftabschluss, also nach seiner Angabe vorzunehmen, modificirte ich meinen Versuch im Vacuum. Zu diesem Zwecke wurde das Verbindungsrohr beider Kugeln weiter gewählt und der Hahnstopfen c durch einen anderen ersetzt, der in seinem unteren Ende capillar aus-

<sup>1)</sup> Mit der Untersuchung dieser Oxyde bin ich z. Z. noch beschäftigt.



gezogen, zwei Durchbohrungen hatte — ein sogen. Winkler'scher Hahn. Durch die eine communicirte das Innere des Apparates mit der äusseren Luft, die andere durch die Spitze des Hahnkörpers gehend, konnte das Rohrende oberhalb  $\sigma$  mit derselben in Verbindung setzen.

Nach vollständiger, in oben beschriebener Weise, vorgenommener Evacuirung wurde geschlossen und der Apparat mit einer, bereits mehrere Stunden in Gang befindlichen, Vorrichtung zur Entwicklung reiner luftfreier Kohlensäure, wie sie Zimmermann für die Atomgewichtsbestimmungen des Urans angewendet hat<sup>1)</sup>, verbunden.

Man verdrängte nun zuerst den geringen Rest Luft in dem oberen Hahnrohrende unter betr. Stellung des Hahnes, überzeugte sich durch Absorption im Eudiometer, dass dieser Fall eingetreten und öffnet nun so allmählich den Hahn zum Inneren, dass der Gang der Entwicklung im Kohlensäureapparat nur wenig beschleunigt wird und man die einzelnen Blasen bequem zählen kann; die capillare Spitze erleichtert dies; nachdem der Apparat ganz mit Kohlensäure gefüllt, die Entwicklung also aufgehört hat, lässt man noch etwas unter Druck stehen, um die Lösung mit Kohlensäure zu sättigen, schliesst und beobachtet nun beim Ueberfüllen der Lösung in die versilberte Kugel, dass der Spiegel sofort verschwindet, dass also auch bei Anwendung von Kohlensäure und Ausschluss der Luft das Silber gelöst wird.

Versuch I 15 ccm  $\text{KMnO}_4$  50  $\text{H}_2\text{O}$  15 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.042 g Ag in Lösung.  
 » II 15 » » 50 » 25 » » 0.015 g » » »

Auf Grund dieser Versuche spreche ich die Ansicht aus, dass Hr. v. d. Pfordten sich geirrt hat, und dass durchaus nicht, wie er sagte, »durch seine Versuche die Frage nach der Einwirkung des Permanganats auf metallisches Silber als erledigt zu betrachten ist<sup>2)</sup>.«

Die in dem dritten Theile seiner Arbeit gemachten Einwände können von mir, nach dem oben gewonnenen Ergebnisse, soweit sie rein speculativer Natur, sich auf »ev. verschiedene Modificationen des Silbers« oder auf den »inducirenden Einfluss supponirter organischer

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 232, 306.

<sup>2)</sup> Ich glaube, dass sich der beschriebene Apparat auch vortheilhaft zu anderen, z. B. Destillations- und Trockenversuchen im Vacuum verwerthen lassen wird. Besonders, wenn man das Verbindungsrohr der beiden Kugeln in der Mitte durchschneidet, die Rohrenden mit auf einanderpassenden Schliffen und Stopfen versieht, wird man durch Wägen der Apparthälften den Verlauf manches Processes im Vacuum quantitativ verfolgen können.

Beimengungen<sup>1</sup> erstrecken, übergangen werden, sind mir auch zum Theil unverständlich, wo es sich aber um Thatsachen handelt, lassen sich ebenfalls die Ansichten Hrn. v. d. Pfordten's bestreiten.

Zunächst ist zu bemerken, dass meine Behauptung, der fragliche Körper enthalte organische Substanz auf Grund des Zurückbleibens von Kohle nach dem Lösen des geglühten Materials in Salpetersäure gemacht worden war; sagt jetzt Hr. v. d. Pfordten, seine Präparate lösten sich ohne Rückstand in Salpetersäure, so geht er nicht auf das von mir gesagte ein<sup>1</sup>): organische Substanz kann sich ja sehr gut in Salpetersäure ohne Kohleabscheidung lösen!

Des Weiteren wird mir von ihm der Vorwurf gemacht, dass ich das von ihm erwähnte Verhalten des Quecksilbers, welche ohne Amalgamationswirkung auf den betr. Körper sei, verschwiegen habe.

Aber ich kann in diesem Umstande des nicht Eintretens der Amalgamation eben keinen strikten Beweis im v. d. Pfordten'schen Sinne erblicken, denn er sagt ja selbst, dass »in einem innigen Gemenge die Reactionen verdeckt sein können«, und dass man daher um zu entscheiden, ob ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge vorliegt, »andere Reactionen, als den ev. Gemengtheilen zukommen, heranziehen müsse«. Jetzt thut er das Gegentheil und weicht somit von den im Eingang seiner ersten Arbeit aufgestellten Grundprincipien ab!

Aber, wenn er des Weiteren noch anführt, dass kein Fall bekannt sei, wo Verunreinigungen des Silbers im Stande wären, dessen Amalgamation zu verhindern, so möchte ich darauf hinweisen, dass man meines Wissens bei der Amalgamation mit einem Silberverluste in den Fässern rechnet, ohne, soweit mir bekannt, durch Versuche im Kleinen die Gründe dafür ermittelt zu haben.

Es ist mir nun in der That gelungen, ein inniges Gemenge von Silber mit einem anderen Körper herzustellen, aus dem durch Quecksilber nicht alles Metall zu extrahiren war.

Trägt man nämlich in in Wasser ganz fein aufgerührte gebrannte Magnesia eine neutrale Silbernitratlösung ein, so schlägt sich das Silberoxyd auf der Magnesia fein vertheilt nieder<sup>2</sup>) und man erhält nach dem Absaugen, Trocknen und Glühen des Productes ein äusserst inniges Gemenge von Metall und Magnesia.

<sup>1</sup>) Warum geht denn Hr. v. d. Pfordten ferner garnicht darauf ein, dass ich bei nach seinen Angaben dargestellten Präparaten, welche die von ihm beschriebenen Eigenschaften hatten, durch Titration nach seiner Methode stets  $\text{Ag}:\text{O} = 2:1$  und nicht  $= 4:1$  fand?

<sup>2</sup>) Der in der interessanten Arbeit M. Müller's »Ueber den Goldpurpur« (Journ. f. pr. Chemie [2] 30, 252) enthaltenen Vorschrift zur Darstellung fein vertheilten Goldes nachgebildet.

Dieses wurde mit überschüssigem Quecksilber, 8 Stunden an das Schwungrad einer Dampfmaschine, welche 60 Touren pro Minute machte, angebunden, zu amalgamiren versucht und dennoch ergab die mikroskopische Untersuchung des feinen Pulvers deutlich neben den feinen Quecksilberkugeln das Vorhandensein metallischen Silbers, und als nach dem Absaugen und -pressen des Amalgams durch Leder beide Theile auf ihren Silbergehalt geprüft wurden, zeigte sich, dass 1.149 g Silber gelöst, aber noch 0.8322 g im Rückstande waren!<sup>1)</sup>

Also auch diese Stütze Hrn. v. d. Pfordten's ist nicht unbedingt einwandfrei! —

Ich möchte des Weiteren auf eine Thatsache aufmerksam machen, die Hrn. v. d. Pfordten dem Anschein nach entgangen, für die hier vorliegende Frage gewiss von Interesse ist!

Er weist jetzt und früher darauf hin, dass das schwarze Präparat sich beim Umrühren mit Schwefelsäure oder indifferenten Salzlösungen in graues Metall verwandele.

Nun findet sich in den Berliner Akademieberichten<sup>2)</sup> eine von Rose mitgetheilte Arbeit H. W. Vogel's »Ueber die Zustände, in denen das Silber bei der Reduction seiner Salze auf nassem Wege auftritt«, die in allen Details von grossem Interesse, folgende hier besonders beachtenswerthe Angabe enthält:

Fällt man eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber durch Zink, so erhält man, ebenso beim Fällen neutraler Lösungen durch andere Metalle oder durch den Strom, das Silber schwarz und schwammförmig, welches unter dem Mikroskop als Haufwerk feiner Nadeln erscheinend, sich beim Berühren mit dem Glasstabe oder beim Uebergiessen mit Säuren u. s. w. sofort grau färbt; diese Eigenschaften decken sich doch merkwürdig mit den von Hrn. v. d. Pfordten an seinem Präparate beobachteten!

Am Schlusse meiner Mittheilung angelangt, präcisire ich nochmals meine Auffassung dahin, dass ich das v. d. Pfordten'sche Präparat für mit mehr oder weniger Silberoxyd bez. organischer Substanz verunreinigtes fein vertheiltes Silber und die Permanganatreaction nicht als ausschlaggebend erachte, ob ein Gemenge oder nicht vorliege, ohne irgendwie dadurch die Existenz des Silberoxyduls bestreiten zu wollen.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Sowohl das so dargestellte fein vertheilte Silber als auch das feuchte Silberoxydpräparat lassen sich vielleicht mit Vortheil bei manchen z. B. organischen Arbeiten verwenden.

<sup>2)</sup> 1862, S. 289.

<sup>3)</sup> In der erwähnten Arbeit Vogel's finden sich sehr beachtenswerthe Hinweise auf die Existenz des Silberoxyduls.

Auch Hr. v. d. Pfordten scheint nicht mehr auf dem bei Abfassung seiner ersten Arbeit eingenommenen Standpunkte zu stehen, sagt er doch jetzt »er lasse es einstweilen dahingestellt, ob der fragliche Körper  $Ag_4O$  sei« und »hoffe er baldigst weitere Mittheilungen über seine wahre Zusammensetzung und Eigenschaften bringen zu können«. Sollten meine Mittheilungen hierzu beigetragen haben, so wird mich dies im Interesse der Sache mit aufrichtiger Freude und Genugthuung erfüllen.

Berlin, 21. Januar 1888. II. chemisches Institut der Universität.

51. S. Levy und K. Jedlička: Zur Kenntniss des vierfach gechlorten Diacetyls.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Genf.)

(Eingegangen am 26. Januar.)

Bei der Fortsetzung unserer Versuche<sup>1)</sup> »Ueber die Einwirkung der Halogene auf Chlor- und Bromanilsäure«, die demnächst ausführlicher an anderer Stelle besprochen werden sollen, sind wir in ganz unerwarteter Weise auf eine prächtig krystallisirte Substanz gestossen, die ihrem Verhalten nach höchst wahrscheinlich ein Substitutionsproduct des vor kurzem fast gleichzeitig und auf verschiedene Weise von v. Pechmann<sup>2)</sup> und Fittig<sup>3)</sup> entdeckten Diacetyls ist und zwar das Tetrachlordiacetyl. Ausgehend von einer aromatischen Verbindung, der Chloranilsäure, wurde dasselbe daher auf einem Wege erhalten, verschieden von demjenigen, welcher bisher zum Diacetyl oder dessen Derivaten geführt hat.

Stenhouse<sup>4)</sup> hat im Jahre 1872 die Beobachtung gemacht, dass Chloranilsäure, in Wasser suspendirt, durch Chlorgas bei Gegenwart von Jod in ein, in seinem Geruch sehr an Chlorpikrin erinnerndes, öliges Product übergeführt wird. Nach unseren Versuchen ist dieses Product wohl nichts anderes als »Pentachloraceton«.

Wir haben nun auch die Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Chloranilsäure studirt und dabei neben nicht unbeträcht-

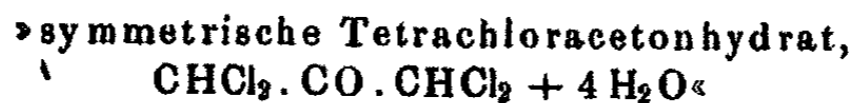
<sup>1)</sup> S. Levy und K. Jedlička, Diese Berichte XX, 2318.

<sup>2)</sup> v. Pechmann, Diese Berichte XX, 3162.

<sup>3)</sup> Fittig, Diese Berichte XX, 3148.

<sup>4)</sup> Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, 17.

lichen Mengen von »Oxalsäure« ein bräunlichgelb gefärbtes Liquidum von neutraler Beschaffenheit erhalten. Der Destillation unterworfen geht dasselbe unter partieller Zersetzung zum grössten Theil zwischen 180—196° als intensiv gelb gefärbtes, an der Luft rauchendes Oel über und besteht, wie wir gefunden haben, aus einem Gemenge zweier Körper. Das Hauptproduct ist flüssig und enthält den zweiten Körper in Lösung, aus welcher er beim Stehen in schönen gelben Blättchen krystallisirt eventuell durch Ausfrierenlassen gewonnen werden kann. Aus der von den Krystallen durch Absaugen befreiten, immer noch gelben Mutterlauge isolirt man den flüssigen Bestandtheil, indem man seine Fähigkeit benutzt, mit Wasser zu einer in farblosen Blättchen krystallisirenden Verbindung zu erstarren. Dieselbe lässt sich am besten durch Krystallisation aus warmem Wasser reinigen und bildet dann wasserklare, mitunter zolllange prismatische Säulen, deren krystallographische Bestimmung Hr. Dr. A. Fock unternommen hat. Für dieses bei 48—49° ganz glatt schmelzende Product hat die Analyse auf die Formel  $C_3H_2Cl_4O + 4H_2O$  gut stimmende Zahlen ergeben, wonach es als Tetrachloracetonhydrat aufgefasst werden konnte, und wir glauben Grund zu haben, es als das bisher noch nicht bekannte



ansprechen zu sollen. Gleich dem von C. Bischoff<sup>1)</sup> ausführlich untersuchten asymmetrischen Tetrachloracetonhydrat des Schmelzpunkts 38—39° und dem Hydrat des Dichlordibromacetons,  $CH_2Cl \cdot CO \cdot CClBr_2 + 4H_2O$  (Schmelzpunkt 55—56°), welches Wolff<sup>2)</sup> und Carius<sup>3)</sup> zuerst unter Händen gehabt haben, enthält auch unser Tetrachloracetonhydrat 4 Moleküle Wasser, die es bei der Destillation abgibt. Doch geht mit den Wasserdämpfen schon etwas Keton über und bildet in der Vorlage wieder Krystalle des Hydrats, dann destillirt das »Anhydrid«, welches ein schwach gelb gefärbtes Oel darstellt und bei einem Druck von 725 mm unter geringer Zersetzung zwischen 179—181° siedet.

Die bei weitem interessantere Verbindung ist der oben erwähnte feste Körper von intensiv gelber Farbe, der nach den bis jetzt von uns inne gehaltenen Versuchsbedingungen den quantitativ geringeren Antheil des Reactionsproducts ausmacht. Behufs seiner Reinigung wurde er aus Aether, worin er ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt und beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen Tafeln von gelber Farbe erhalten; dieselben sind vortrefflich ausge-

<sup>1)</sup> C. Bischoff, diese Berichte VIII, 1341.

<sup>2)</sup> J. G. Wolff, Ann. Chem. Pharm. 150, 32.

<sup>3)</sup> Carius, Ann. Chem. Pharm. 155, 39.

bildet, durchsichtig und schmelzen bei 83 – 84°. Die Analyse ergab Zahlen,

Ber. für $C_4H_2Cl_4O$	Gefunden		pCt.
	I. (Mittel)	II.	
C 21.42	21.09	—	
H 0.89	1.18	—	»
Cl 63.39	—	63.81	»
O 14.30	—	—	»
100.00			

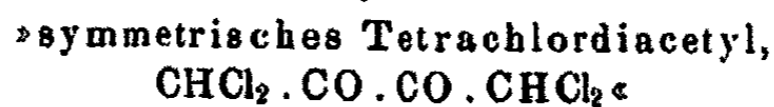
welche zu der Formel  $C_4H_2Cl_4O_2$  führten und die auch durch eine Dampfdichtebestimmung bestätigt gefunden wurde.

Ber. für $C_4H_2Cl_4O_2$	Gefunden
D 7.75	7.62 pCt.

Von den übrigen Eigenschaften dieser Verbindung sei vor Allem ihres stechenden Geruchs und der gelbgrünen Farbe ihres Dampfes gedacht. In Wasser (besonders warmem), Alkohol und Aether ist sie löslich. Ihr Siedepunkt liegt bei 740 mm Druck zwischen 201 bis 203° (uncorr. unter schwacher Zersetzung). Von Natronlauge wird sie besonders in der Wärme unter Braunfärbung verändert, und eine ähnliche Färbung bringt auch wässriges Ammoniak hervor. Beim Erwärmen mit durch Ammoniak neutralisierter Silberlösung bildet sich ein Niederschlag, der aber wesentlich aus Chlorsilber besteht. In mit schwefliger Säure entfärbter Fuchsinlösung erzeugt sie auch nicht einmal spurenweise Rothfärbung.

Ausserordentlich charakteristisch ist das Verhalten der neuen Verbindung gegen Phenylhydrazin und mittelst dieses Reagents lassen sich noch sehr geringe Mengen derselben sicher nachweisen. Man hat nur nöthig, die Lösung der Verbindung in Alkohol einige Minuten mit in Alkohol gelöstem Phenylhydrazin aufzukochen, um fast sofort beim Schütteln der noch warmen Lösung das »Phenylhydrazin-derivat« in Gestalt feiner wolliger Nadelchen von rothoranger Farbe ausfallen zu sehen. Dieselben sind in Alkohol sehr schwer löslich und lassen sich am besten aus siedendem Benzol krystallisiren. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur bräunen sie sich bei etwa 181°, schmelzen bei 186° zu einer rothbraunen Flüssigkeit und gleichzeitig tritt hierbei Zersetzung ein.

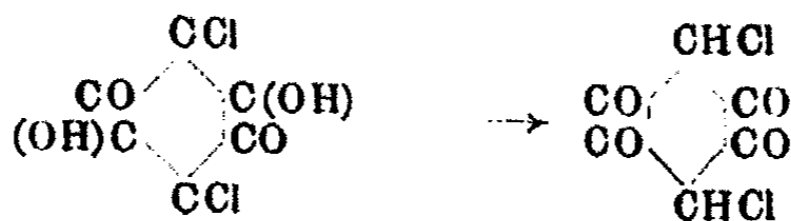
Nach dem Mitgetheilten verbindet sich der in Rede stehende Körper mit Phenylhydrazin, liefert aber keine Aldehydreaction und besitzt ferner wie das Diacetyl eine gelbe Farbe; wir glauben daher ihn mit Recht als Tetrachlordiacetyl und zwar seiner Bildung wegen als



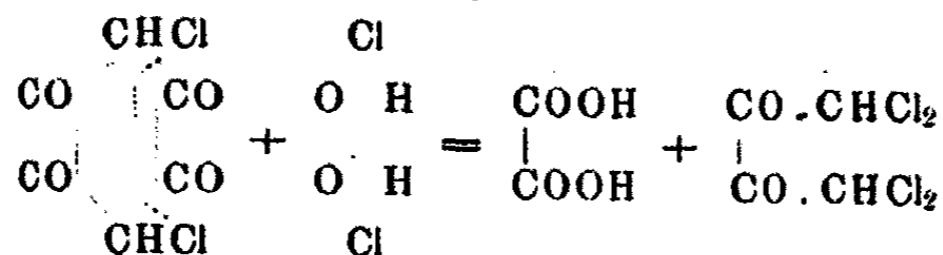
ansprechen zu sollen.

Die Bildung eines derartigen Körpers aus der Chloranilsäure lässt sich in verschiedener Weise interpretiren.

Zu der wohl einfachsten Vorstellung gelangt man, wenn man annehmen würde, die Chloranilsäure ginge vorher in *p*-Dichlortetraketo-hexamethylen über,



welches dann bei der Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Wasser in Oxalsäure und Tetrachlordiacetyl zerfällt:



Doch ist es wohl wahrscheinlicher, dass diese Umlagerung der Wasserstoffatome erst beim Zerfall des Moleküls selbst eintritt und gleichzeitig die Addition der beiden Chloratome erfolgt. — Ob das Tetrachloracetone ein Spaltungsproduct des Tetrachlordiacetyls ist, wie es nicht unwahrscheinlich, soll specieller noch ermittelt werden.<sup>1)</sup>

Genf, den 16. Januar 1888.

## 52. Otto N. Witt: Ueber Derivate des $\alpha$ -Naphtols.

(Eingegangen am 30. Januar.)

In Nachfolgendem erlaube ich mir einige Beobachtungen mitzutheilen, auf welche ich durch einen Zufall hingelenkt wurde.

§ Bei dem Versuche,  $\alpha$ -Naphtol in essigsaurer Lösung zu sulfoniren, fiel es mir auf, dass neben der gesuchten Sulfosäure (deren Studium ich mir vorbehalten möchte) stets eine gewisse Menge eines in Wasser unlöslichen Productes erhalten wurde, welches in Alkalien löslich war und bei 94° schmolz, und daher von mir zunächst für unverändertes  $\alpha$ -Naphtol gehalten wurde. Es fiel mir indessen auf, dass dieser Körper

<sup>1)</sup> Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten der Bromanilsäure und einiger Succinylbernsteinsäurederivate gegen chlorsaures Kali und Salzsäure zu studiren.

Levy.

in Nadeln krystallisirte, während die Naphtole bekanntlich stets in Form von Blättchen erhalten werden. Bei oft wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol blieb diese Nadelform erhalten, während der Schmelzpunkt allmählich auf 99 — 100° und schliesslich, bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, auf 103° stieg. Die aus Benzol erhaltenen Krystalle waren schöne, sechseckige Prismen. Ihre Farbe war nicht weiss, wie die des Naphtols, sondern ein gleichmässiges, sehr blasses Grün. Nur die feingepulverte Substanz erscheint vollkommen weiss. Der vorliegende Körper war zweifellos vom  $\alpha$ -Naphtol, aus dem er entstanden war, verschieden und im reinen Zustande nicht mit demselben zu verwechseln.

Bei der Analyse zeigte er sich frei von Schwefel. Dagegen war er reicher an Sauerstoff als das  $\alpha$ -Naphtol. Die erhaltenen Zahlen stimmen zu der Formel  $C_{12}H_{10}O_2$ :

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_2$	Gefunden
C	77.42	77.24 pCt.
H	5.38	5.84 >
O	17.20	—
	100.00 pCt.	

Da der neue Körper ein ausgesprochenes Phenol ist, so konnte obige Formel nur auf ein Oxynaphtylmethylketon bezogen werden. Als solches hat sich die Substanz, wie aus nachfolgenden Versuchen hervorgeht, in der That erwiesen.

#### $\alpha$ -Oxynaphtylmethylketon ( $\alpha$ -Acetonaphtol).

Ausser den bereits angeführten Eigenschaften sind noch die nachfolgenden beobachtet worden.

Die neue Substanz löst sich mit orangegelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser unverändert gefällt. Alkalien lösen mit rein gelber Farbe. Beim Erkalten der Lösung krystallisiren die entsprechenden Alkalisalze in langen citronengelben Nadeln. Kochsalzlösung fällt selbst aus heissen, alkalischen Lösungen die Salze fast völlig aus. Die Alkalisalze der Naphtole werden durch Kochsalz nicht gefällt. Kohlensäure zersetzt die Salze des Acetonaphtols. Die alkalischen Lösungen des Acetonaphtols verändern sich nicht an der Luft und können selbst zur Trockne verdampft werden, ohne sich zu zersetzen. Ferridcyankalium wirkt nicht oxydirend auf dieselben. Beim Zusatz von Paradiaminen tritt weder an der Luft noch bei Gegenwart oxydirender Mittel eine Indophenolbildung ein. Auch Nitrosodimethylanilin wirkt weder in alkalischer, noch in essigsaurer Lösung auf Acetonaphtol.

Das freie Acetonaphtol ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. In Benzol ist es ganz ausserordentlich löslich. In



geschmolzenem Zustande ist es, ebenso wie in festem, blassgrün gefärbt. Bei hoher Temperatur versiedet es unter starker Zersetzung.

Acetonaphtol giebt eine charakteristische Farbenreaction: versetzt man seine warme, alkalische Lösung mit Orthonitrobenzaldehyd, so färbt sie sich intensiv rothbraun. Beim Ansäuern fallen schöne, orange-gelbe Flocken eines neuen Körpers nieder.

#### Einwirkung von Hydroxylamin.

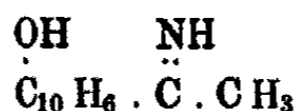
Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf eine alkoholische Acetonaphtol-lösung nicht ein. Versetzt man dagegen eine alkalische Lösung dieses Körpers mit einem Ueberschuss einer Hydroxylaminlösung in der Kälte, so entsteht zunächst ein weisser Niederschlag, der sich indessen bald wieder auflöst. Aus der klaren Lösung fällt Essigsäure einen Körper, welcher aus verdünntem Alkohol in langen, blassgelblich-weißen Nadeln krystallisirt und unter Zersetzung bei 168—170° schmilzt.

Offenbar ist ein Ketoxim entstanden. Da an der Verschiedenheit von dem bei 103° schmelzenden Ausgangsproduct nicht zu zweifeln war, so wurde das Product nicht analysirt.

#### Einwirkung von Ammoniak.

Acetonaphtol wurde mit 12 procentigem alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 180—200° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt das Rohr gelbe Krystalle in einer braunen Mutterlauge.

Die Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt und bildeten dann goldgelbe, lange Spiesse, welche bei 180° sich bräunen, bei 203° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist stickstoffhaltig. Sie hält selbst bei sehr langem Trocknen hartnäckig Alkohol zurück und ergiebt daher constant zu hohe Wasserstoffzahlen. Trotzdem lässt die Analyse keinen Zweifel, dass hier das Oxynaphtylmethylketimid



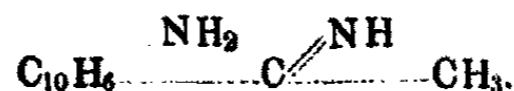
vorliegt.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO	Gefunden	
		I.	II.
C	77.84	77.54	— pCt.
H	5.95	6.95	— >
N	7.57	—	8.16 >
O	8.64	—	— >
	100.00 pCt.		

Dieses Ketimid ist ein wenig beständiger Körper. Seine Phenol-natur documentirt sich nur noch durch eine etwas leichtere Löslich-

keit in alkalischem als in reinem Alkohol. Mit alkoholischer sowie mit wässriger Natronlauge entwickelt es Ammoniak beim Kochen. Aus der erkaltenden Lösung krystallisirt das Natriumsalz des Acetonaphtols. Noch leichter wird es von Salzsäure unter Rückbildung von Acetonaphtol verseift. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit strohgelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser tritt Verseifung ein.

Die vom rohen Ketimid abfiltrirte Mutterlauge enthielt geringe Mengen einer starken Base, deren Reindarstellung mir nicht gelungen ist. Vermuthlich ist dieselbe das Methylketimido- $\alpha$ -Naphtylamin



Die Bildung des Acetonaphtols aus Eisessig und  $\alpha$ -Naphtol unter dem Einfluss der wasserentziehenden Schwefelsäure ist nicht ohne Analogie. Eine solche liegt vielmehr vor in den schönen Untersuchungen von Nencki und Sieber<sup>1)</sup>, welche aus Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol durch Einwirkung von Eisessig und Chlorzink die entsprechenden substituirten Acetophenone erhielten.

Es lag nahe, die Nencki'sche Methode auch bei  $\alpha$ -Naphtol zu versuchen. Es wurden daher gleiche Theile  $\alpha$ -Naphtol, Eisessig und Chlorzink zum Sieden erhitzt, der Eisessig soweit möglich abdestillirt, der Rückstand in heisses Wasser gegossen und alsdann in Natronlauge aufgenommen. Dabei blieb eine grosse Menge eines theerigen, in Alkohol mit violetter Farbe löslichen, durch Säuren sich gelb färbenden Farbstoffes zurück, welcher wohl dem Resacetein Nencki's entsprechen dürfte. Aus der alkalischen Lösung fiel beim Ansäuern ein Niederschlag heraus, welcher sich durch oft wiederholte Krystallisation aus Alkohol in seine Bestandtheile — unverändertes  $\alpha$ -Naphtol und gebildetes Acetonaphtol — zerlegen liess. Die Ausbeute an Acetonaphtol beträgt indessen kaum 30 pCt. des angewandten Naphtols.

$\beta$ -Naphtol, in gleicher Weise behandelt, liefert grosse Mengen eines in Alkalien unlöslichen Körpers, aber kein dem  $\alpha$ -Acetonaphtol ähnliches Product.

#### Beziehungen des Acetonaphtols zu den Farbstoffen.

Das Acetonaphtol ist ein zwar schwach aber deutlich gefärbter Körper. Die intensive Farbe seiner Alkalisalze sowie seiner Schwefelsäurelösung und seines Ketimides beweisen, dass das Methylnaphtylketon durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in die Reihe der Farb-

<sup>1)</sup> Nencki und Sieber, Journ. für prakt. Chem. (2) 23, 147; s. a. Nencki und Schmidt, ebenda, 546.

stoffe eingetreten ist. Aehnliche Beobachtungen sind vor kurzem von Graebe am Tetramethyldiamidobenzophenon gemacht worden. Die Ketogruppe, — CO —, wird daher den chromophoren Gruppen zuzurechnen sein, deren Vorhandensein das Molekül prädisponirt, durch den Eintritt von Amido- oder Hydroxylgruppen (>auxochromen-Gruppen) zum Farbstoff zu werden.

Es schien mir von Interesse, zu sehen, in welcher Weise das Vorhandensein der Acetogruppe die Nuance der vom  $\alpha$ -Naphthol sich ableitenden Farbstoffe beeinflussen würde: Ich habe daher verschiedene Diazoverbindungen auf Acetonaphthol einwirken lassen und die erhaltenen Farbstoffe mit den entsprechenden Azoderivaten des  $\alpha$ -Naphthols verglichen. Die Aehnlichkeit war in allen Fällen eine grosse, nur waren die Acetonaphtholfarbstoffe constant weit gelber in der Nuance als die  $\alpha$ -Naphtholderivate. Es summirt sich hier offenbar die gelbe Nuance des Acetonaphtholsalzes zu der mehr oder weniger rothen des Azokörpers.

Diazobenzolsulfonsäure reagirt auf Acetonaphthol bei Gegenwart von Natriumacetat sehr leicht. Der entstandene Farbstoff färbt gelb-orange. Seine alkalische Lösung ist scharlachroth (die des entsprechenden  $\alpha$ -Naphtholderivates [Tropaeolin 000] ist carminroth), die schwefelsaure Lösung violettroth; beim Verdünnen fallen gelbbraune Flocken nieder.

Auch das Ketimid reagirt mit Diazoverbindungen. Die entstehenden Farbstoffe sind den entsprechenden Derivaten des  $\alpha$ -Naphthols noch ähnlicher als die des Acetonaphthols.

Die Aehnlichkeit der Azoderivate des Acetonaphthols mit den Paraazoderivaten des  $\alpha$ -Naphthols spricht dafür, dass die Acetogruppe in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe in das  $\alpha$ -Naphthol eingetreten ist. Die Unfähigkeit des Acetonaphthols, Indophenole zu bilden, spricht indessen gegen diese Annahme.

Die relative Stellung der Seitenketten im Acetonaphthol muss daher vorläufig unentschieden bleiben.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

53. J. Messinger und C. Engels: Ueber die Entwicklung von gasförmigem Phosphorwasserstoff und dessen Einwirkung auf Aldehyde und Ketonensäuren.

[I. Mittheilung.]

[Aus dem anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Bei der Darstellung der Phosphorverbindungen der aliphatischen und aromatischen Reihe sind hauptsächlich Jodphosphonium und Phosphortrichlorid in Anwendung gebracht worden. Wenn man in Betracht zieht, mit welcher Leichtigkeit Ammoniak auf verschiedene organische Verbindungen einwirkt — wir erinnern hier nur an Aldehydammoniak und Oxamid — liegt der Gedanke nahe, mit gasförmigem Phosphorwasserstoff Versuche anzustellen, um zu den dem Ammoniak correspondirenden Verbindungen zu gelangen. Wenn dies bis jetzt nicht geschehen ist, so liegt der Grund wohl darin, dass es bisher an einer Methode fehlte, gasförmigen Phosphorwasserstoff in langsamem und constantem Strome zu entwickeln. Es ist uns gelungen eine solche Methode ausfindig zu machen, die allen Wünschen der Bequemlichkeit und Einfachheit entspricht.

Die von A. W. Hofmann angegebene Vorschrift <sup>1)</sup>, concentrirte Kalilauge auf Jodphosphonium, mit Glasscherben vermengt, tropfenweise einwirken zu lassen, leistet uns nicht genügende Dienste, da beim Zufließen eines jeden Tropfens Lauge, eine momentane, hastige Entwicklung stattfindet, in Folge dessen ein grosser Theil des Phosphorwasserstoffes nicht zur Einwirkung gelangt. Die Ausführung bedarf ausserdem noch besonderer Vorsicht, um das Zurücksteigen der Flüssigkeit, welche mit dem genannten Gase behandelt werden soll, zu verhindern. Es lag der Gedanke nahe, dass die Zersetzung des Jodphosphoniums langsamer und regelmässiger vor sich gehen würde, wenn man Kalilauge oder Wasser in feiner Vertheilung auf dasselbe einwirken lässt; wir benutzten gewissermassen als Verdünnungsmittel für Wasser absoluten Aether. Uebergiesst man Jodphosphonium in einem kleinen Kolben mit absolutem Aether, so findet keine Gasentwicklung statt; spritzt man aber zu dem Aether nur wenige Tropfen Wasser, so entwickelt sich ein ganz regelmässiger Strom von Phosphorwasserstoff. Je nachdem man denselben schneller oder langsamer wünscht, fügt man mehr oder weniger Wasser dem Aether hinzu. Gewöhnlich benutzten wir den Aether des Handels, der hinreichend wasserhaltig ist, um mit etwa 5 g Jodphosphonium eine stundenlange Entwicklung

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 202.

hervorzurufen; mit Mengen von etwa 10—15 g Jodphosphonium, mit Aether von nicht zu hohem Wassergehalte übergossen, gelingt es 8—10 Stunden lang eine regelmässige Gasentwicklung zu unterhalten. Sobald die Feuchtigkeit des Aethers abnimmt; verlangsamt der Strom um bald aufzuhören; durch Hinzuthun eines Tropfen Wassers beginnt die Entwicklung von neuem. Die Entwicklung lässt sich auch in einem kleinen Kipp'schen Apparate vornehmen. Wir machten indess von demselben weniger Gebrauch, weil die Entwicklung in kleinem Kölbchen ganz mühelos ausführbar ist; man leitet, um Verlust an Jodphosphonium zu umgehen, die Zersetzung mit geringen Mengen von Substanz ein und fügt eventuell nach und nach frisches Jodphosphonium hinzu. Besondere Vortheile bietet ein zu diesem Zwecke verfertigter, kleiner Kipp'scher Apparat zu Vorlesungsversuchen, da der Experimentator es in der Gewalt hat, beliebig zu reguliren.

Der Jodwasserstoff, der sich bei der Zersetzung des Jodphosphoniums bildet, wird quantitativ vom Aether zurückgehalten unter Bildung einer im Aether unlöslichen Flüssigkeit, die sich am Boden des Gefässes absetzt. Nach stundenlangem Durchleiten des sich entwickelnden Gases durch Silbernitratlösung, lässt sich keine Spur von Jod nachweisen. Das in Aether unlösliche Oel ist bei Anwendung von reinem Jodphosphonium nahezu farblos; in Berührung mit Luft färbt es sich bald unter Ausscheidung von Jod. Die Flüssigkeit lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren; zum Zwecke der Analyse wurde daher ein Teil mit dem Scheidetrichter abgehoben und der Aether im Vacuum entfernt. Hierbei verringert sich das Volumen der Flüssigkeit beinahe um die Hälfte, nimmt aber beim Zusammenbringen mit Aether wieder um ein gleiches zu. Wie die Untersuchung erwies, bildet die gereinigte Substanz ein Additionsprodukt von zwei Molekülen Aethyläther mit einem Moleküle Jodwasserstoff. Die Theorie verlangt für die Formel  $[(C_2H_5)_2O]_2HJ$ , 46.02 pCt. Jod; das Mittel mehrerer Analysen ist 47 pCt. Jod. Das Plus an Jod gegenüber der theoretischen Menge erklärt sich durch Anwesenheit von freiem Jod in der Substanz. Ein Beweis, dass die Substanz ein Additionsproduct der beiden genannten Körper bildet, geht daraus hervor, dass dieselbe mit Kalilauge behandelt, Aether und Jodkalium liefert. Beim Behandeln der Flüssigkeit mit Wasser spaltet sich Aether vom Jodwasserstoff ab; letzterer wirkt nun zersetzend auf den Aether ein unter Bildung von Aethyljodid, welches am Geruche leicht zu erkennen ist. Analyse und Siedepunktbestimmung bestätigten vollständig die Natur des Aethyljodids.

Unterwirft man das Additionsproduct der Destillation, so geht in erster Reihe Aether über, dann Aethyljodid, mit kleinen Antheilen von Wasser, schliesslich geht eine farblose Flüssigkeit über, welche constant bei  $125^\circ$  siedet. Die Eigenschaften dieser Flüssigkeit, sowie

Analyse derselben, bewiesen dass die Flüssigkeit Jodwasserstoffsäure, von der Zusammensetzung  $2 \text{HJ} + 11 \text{H}_2\text{O}$  ist.

Die Daten der Analysen sind folgende:

f. d. Formel	Berechnet	Gefunden		
	$2 \text{HJ} + 11 \text{H}_2\text{O}$	I.	II.	III.
H	5.28	5.26	5.36	5.26 pCt.
J	55.95	56.34	56.72	— »

Der Vorgang bei der Destillation ist ähnlich, wie der beim Schütteln des Additionsproductes mit Wasser; es spaltet sich in Aether und Jodwasserstoff; ein Theil Aether entweicht, ein anderer wird vom Jodwasserstoff, unter Wasseraustritt in Aethyljodid zerlegt. Das Wasser giebt mit Jodwasserstoff, die bei  $125^\circ$  siedende Jodwasserstoffsäure. Auffallend erscheint, dass die Verbindung  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_2\text{HJ}$  nicht schon früher beobachtet wurde. Sylva<sup>1)</sup>, der die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aether untersuchte, berichtet nur, dass durch Jodwasserstoff eine Spaltung der Aether in Alkyljodide und Alkohole stattfindet; es scheint also, dass der Jodwasserstoff in dem Augenblicke, in welchem er sich von Jodphosphonium abspaltet, ein besonderes Verhalten zeige. Ein Versuch, den wir gelegentlich mit Bromwasserstoff machten, — dargestellt aus Phosphortribromid und Wasser — zeigte, dass auch beim Einleiten dieses Gases in Aether, ein in Aether unlösliches Oel sich absondert, welches sich auch als ein Additionsproduct von Bromwasserstoff und Aether erwies.

Der aus Jodphosphonium, bei Gegenwart von Aether und Wasser sich entwickelnde Phosphorwasserstoff besitzt alle Eigenschaften, welche A. W. Hofmann von dem durch Jodphosphonium und Kalilauge dargestellten Phosphorwasserstoff angiebt. Er ist nicht selbstentzündlich, entzündet aber sobald er mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure zusammengebracht wird; von Silbernitrat- oder Chlorkalklösung wird das Gas vollständig absorbiert, beim Durchleiten durch Salpetersäure, welche eine Spur salpetriger Säure enthält, wird der Phosphorwasserstoff selbst entzündlich; der unangenehme Geruch, den derselbe gewöhnlich besitzt, wird wenn man wie angegeben verfährt, infolge mitgerissener Aethertheilchen bedeutend gemindert. Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir die angebliche Giftigkeit des Gases, beim Einathmen desselben nicht erfahren haben.

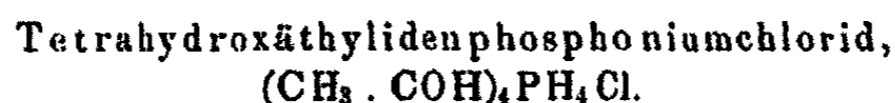
#### Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Aldehyde.

Die elegante Art der Darstellung von Aldehydammoniak bestimmte uns zunächst Phosphorwasserstoff auf Aldehyd einwirken zu lassen, in der Erwartung eine der obengenannten Verbindung ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 352.

sprechende Phosphorwasserstoffverbindung zu erhalten. Zur Untersuchung benutzten wir von der aliphatischen Reihe: Acetaldehyd, Propylaldehyd, Isobutylaldehyd, Acrolein; von der aromatischen Reihe: Benzaldehyd, dessen Nitroproduct, Zimmtaldehyd und Salicylaldehyd.

I. Acetaldehyd wurde in einen hohen Glascylinder gebracht und Phosphorwasserstoff längere Zeit in regelmässigem Strome durchgeleitet. Es fand jedoch nicht die geringste Absorption statt, gleichgültig ob die Einwirkung in der Kälte oder auf den im Sieden erhitzten Aldehyd oder durch Schütteln desselben in einem mit Phosphorwasserstoff gefüllten, grossen Kolben stattfand. Wurde aber mit dem Phosphorwasserstoff gleichzeitig Salzsäuregas in langsamen Strome eingeleitet, so entstand sofort eine Trübung, und nach kurzer Zeit war die ganze Flüssigkeit mit feinen, sternförmig, gruppirten Nadelchen durchsetzt. Neben dem festen Körper bildet sich, namentlich wenn mehr Salzsäure als Phosphorwasserstoff eingeleitet wurde, auch ein zähes Oel, welches sich am Boden des Cylinders absetzt. Bei Anwendung von reinem Aldehyd geht immer ein beträchtlicher Theil Phosphorwasserstoff unbenutzt verloren; die Absorption ist vollständiger, wenn man den Aldehyd mit dem vierfachen Volumen an Aether verdünnt. Wir stellten den Versuch auch in der Weise an, dass wir Aldehyd in einem Kolben mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzten und Phosphorwasserstoff und Salzsäure einleiteten. Hierbei setzten sich hauptsächlich im Kühler wohlausgebildete, quadratische Krystalle an, während sich im Kolben das Oel in reichlicher Menge bildete. Die Krystalle wurden mit Aether gewaschen, um dieselben von Aldehyd zu befreien und getrocknet. Die Analyse erwies eine ähnliche Verbindung, wie sie Girard durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Aldehyd erhalten hat <sup>1)</sup>. Er erhielt nämlich einen Körper von der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_4\text{PH}_4\text{J}$ , den er Tetrahydroxäthylidenphosphoniumjodid nannte und welcher den Oxyäthylidenbasen von Wurtz <sup>2)</sup> entsprach; vor uns lag das Chlorid, das



Dieser Körper ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und fällt aus demselben auf Zusatz von Aether in feinen weissen Prismen aus; das Chlorid ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem Chloroform, etwas löslich in heissem, aus welchem es beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Wasser zersetzt es, unter Bildung eines widrig riechenden Productes. Berührt man die Kryställchen des Chlorids mit der Hand, so hinterlassen dieselben einen sehr unan-

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [VII] II, 50.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 53, 338.

genehmen, lang andauernden Geruch. Die wässrige Lösung zeigt die Reaction von Phosphorwasserstoff und Salzsäure.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

- I. 0.1663 g Substanz gaben 0.2351 g Kohlendioxyd und 0.1223 g Wasser.  
 II. 0.1625 g Substanz lieferten 0.0699 g Magnesiumpyrophosphat und 0.3597 g Substanz = 0.1550 g Magnesiumpyrophosphat.  
 III. 0.3026 g Substanz ergaben 0.1807 g Chlorsilber und 0.2158 g Substanz = 0.1264 g Chlorsilber.

	Berechnet für $(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Cl}$	Gefunden	
		I.	II.
C	38.93	38.55	— pCt.
H	8.12	8.17	— „
P	12.57	12.02	12.04 „
Cl	14.43	14.76	14.50 „

Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei  $112^\circ$ . Durch Behandeln mit Kalilauge gelangt man zu dem Tetrahydroxäthylidenphosphin und dessen Hydrat, welches auch Girard aus seiner Jodwasserstoffverbindung erhalten hat, weshalb wir auf dessen nähere Beschreibung verzichten.

Das vorhin erwähnte Oel, welches sich neben dem festen Chlorid bildet, ist unlöslich in Aether und lässt sich durch Waschen mit Aether von anhaftendem Aldehyd befreien; in Alkohol ist es leicht löslich und kann aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt werden. In gereinigtem Zustande ist dasselbe geruchlos, bei längerem Stehen spaltet das Oel Salzsäure und Aldehyd ab, und es tritt derselbe widrige Geruch auf, welchen wir bei der Zersetzung des festen Chlorids beobachtet haben. Durch Destillation wird das Oel zersetzt. Die Analyse ergab 16.69 pCt. Chlor und 4.27 pCt. Phosphor. Unter dem Einflusse des starken Salzsäurestromes, scheint eine Polymerisation des Aldehyds zu erfolgen. Das Oel besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach die Zusammensetzung  $[(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_3 \text{HCl}]_3 \text{PH}_3$ .

Die der Salzsäure entsprechenden Bromwasserstoffverbindungen erhielten wir, durch Einwirkung von Bromwasserstoff, gleichzeitig mit Phosphorwasserstoff und zwar durch Einleiten in mit vielem Aether verdünnten Aldehyd. Die Bildung des festen Körpers erfolgt hierbei indess langsam, während das Oel in bedeutender Menge entsteht. Erst nach vielen Versuchen gelang es, des festen Körpers in grösserer Menge habhaft zu werden. Die Schwierigkeit scheint darin zu liegen, dass man die Regulirung des Bromwasserstoffstromes — wir liessen Wasser auf Phosphortribromid einwirken — nicht so genügend in der Gewalt hat, wie die der Salzsäure, welche wir nach der Neumannschen Methode <sup>1)</sup>, aus Carnallit und concentrirter Schwefelsäure, mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, Heft 2.



Hilfe des Kipp'schen Apparates entwickelten. Die Analyse des festen Körpers erwies, dass derselbe dem vorhin beschriebenen Chlorid entsprechend zusammengesetzt ist:

**Tetrahydroxäthylidenphosphoniumbromid,**  
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Br}$ .

Die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse des Bromids sind dieselben, wie beim Chlorid. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in wohlausgebildeten, quadratischen Krystallen, die beim langen Liegen an der Luft zerfliessen.

Die Analyse hatte folgendes Ergebniss:

0.2234 g Substanz lieferten 0.1438 g Wasser und 0.3191 g Substanz gaben 0.2073 g Bromsilber und 0.1150 g Magnesiumpyrophosphat.

Ber. für $(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Br}$	Gefunden
C 32.92	— pCt.
H 6.87	7.15 »
Br 27.48	27.64 »
P 10.64	10.08 »

Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei  $88^\circ$ , genau in der Mitte zwischen dem Schmelzpunkt des Jodids ( $64^\circ$ ) und dem des Chlorids ( $112^\circ$ ).

Neben dem festen Bromid, bildet sich, wie bereits erwähnt, in grosser Menge ein Oel, welches wie dasjenige beim Chlorid, unlöslich in Aether, hingegen leicht löslich in Alkohol ist. Das Oel wurde in derselben Weise gereinigt, die Analysen bestätigen die Auffassung der Zusammensetzung des oben erwähnten.

0.9976 g Substanz lieferten 0.1593 g Magnesiumpyrophosphat und 0.8139 g Bromsilber.

Berechnet für $[(\text{CH}_3 \cdot \text{COH})_3 \text{HBr}]_2 \text{PH}_2$	Gefunden
P 4.60	4.46 pCt.
Br 35.36	34.71 »

II. Propylaldehyd wurde mit dem vierfachen Volumen Aether verdünnt und ein Gemenge von Phosphorwasserstoff und Salzsäure eingeleitet. Es schieden sich sofort kleine Kryställchen in reichlicher Menge aus, welche sich laut Analyse als

**Tetrahydroxpropylidenphosphoniumchlorid,**  
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_3 \cdot \text{HCl}$

erwiesen. Die Verbindung ist unlöslich in Aether, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem Chloroform, besser löslich in heissem Chloroform, leicht löslich in Alkohol. Mit Wasser zersetzt sich das Chlorid. Die Kryställchen besitzen einen höchst unangenehmen Ge-

ruch, welcher tagelang den Händen anhaftet. Die Resultate der Analyse sind folgende:

	Berechnet (für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Cl}$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	11.75	12.18	12.22 pCt.
P	10.23	10.33	10.47 »

Der Schmelzpunkt des Chlorids liegt bei  $128^\circ$ .

**Tetrahydropropylidenphosphoniumbromid,**  
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Br}$ .

Dasselbe wurde durch gleichzeitiges Einleiten von Phosphorwasserstoff und Bromwasserstoff in mit Aether verdünnten Propylaldehyd erhalten. Das Bromid scheidet sich in feinen Nadelchen am Boden des Gefässes ab; in seinen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet es sich kaum von dem vorherbeschriebenen Chlorid. Die Analysen stimmen für die Formel  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Br}$ .

0.1900 g der Substanz lieferten 0.1022 g Bromsilber, 0.2570 g der Substanz ergaben 0.0800 g Magnesiumpyrophosphat.

	Berechnet für $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Br}$	Gefunden
P	8.92	8.70 »

Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei  $105-106^\circ$ , nahe in der Mitte zwischen den Schmelzpunkten des Chlorids ( $128^\circ$ ) und des Jodids ( $95-96^\circ$ ).

III. Isobutylaldehyd absorbirte mit grösster Begierde Phosphorwasserstoff und Salzsäure, es resultirte jedoch kein fester Körper, sondern eine syrupöse, butterartige Masse; dieselbe ist löslich in Aether und bleibt nach dem Verdunsten des Aethers in demselben Zustande zurück. Eine weitere Untersuchung dieses Körpers wurde nicht vorgenommen.

IV. Acrolein zeigte ebenfalls Aufnahme von Phosphorwasserstoff; es gelang aber nicht, einen reinen analysirbaren Körper zu isoliren.

V. Benzaldehyd — etwa 10 g — wurde in einen grossen Cylinder gebracht, mit Aether gefüllt und ein Gasgemenge aus Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Gase wurden vollständig absorbirt, und es schied sich ein in Aether nahezu unlöslicher, weisser, krystallinischer Körper aus. Derselbe wurde zur Analyse vielfach mit Aether gewaschen und getrocknet, wobei sich ein schwacher Geruch von Benzaldehyd bemerkbar machte. Der Körper krystallisirt in feinen Nadelchen, die den Schmelzpunkt  $153^\circ$  besitzen;

er löst sich leicht in heissem Alkohol und Chloroform, ist in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich; in heissem Wasser löst er sich nur schwer und fällt beim Erkalten in kleinen Nadeln aus.

Das Benzaldehydproduct enthält im Gegensatz zu den Verbindungen des Phosphorwasserstoffes mit den Aldehyden der Fettreihe keine Salzsäure, demungeachtet ist die Einleitung von Salzsäure zur Bildung des Körpers erforderlich. Er setzt sich zusammen aus vier Molekülen Benzaldehyd und einem Molekül Phosphorwasserstoff, wie folgende Analysen darthun:

0.3787 g Substanz lieferten 1.0088 g Kohlendioxyd und 0.1901 g Wasser.

0.2077 g Substanz ergaben 0.0482 g Magnesiumpyrophosphat.

0.5658 g Substanz = 0.1310 g Magnesiumpyrophosphat.

	Ber. für $(C_6H_5COH)_4PtH_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	73.27	72.98	—	
H	5.89	5.57	—	»
P	6.76	6.47	6.49	»

VI. Metanitrobenzaldehyd liefert mit Phosphorwasserstoff und Salzsäure einen pulverigen Körper, dessen Zusammensetzung dem vorher erwähnten ganz analog ist. Das Reactionsproduct ist unlöslich in Alkohol, dasselbe wurde von beigemengtem, unangegriffenem Metanitrobenzaldehyd durch Auswaschen mit heissem Alkohol, in welchem der Körper schmilzt, gereinigt. Auch in diesem Körper sind vier Moleküle Aldehyd mit einem Molekül Phosphorwasserstoff in Verbindung getreten.

0.2077 g Substanz lieferten 16 ccm feuchten Stickstoff bei 740 mm und 12° und 0.1539 g Substanz ergaben 12.1 ccm feuchten Stickstoff bei 759 mm und 20°.

	Ber. für $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagdown \\ COH \end{smallmatrix})_4PH_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
N	8.77	8.90	8.98	

VII. Zimmtaldehyd absorbirt Phosphorwasserstoff und Salzsäure gleich stark wie Benzaldehyd; in diesem Falle ist eine äusserst starke Verdünnung unbedingt erforderlich, da man sonst nur eine Schmiere erhält. Es scheidet sich ein in Aether unlöslicher, schwach gelb gefärbter Körper in grosser Menge aus. Sobald die Reaction einmal eingeleitet ist, entweicht keine Spur von Phosphorwasserstoff. Der Körper löst sich bei gelindem Erwärmen in Alkohol, krystallisirt jedoch aus dieser Lösung nicht aus. Das Product wurde mit Aether gewaschen, auf Thonteller getrocknet und der Analyse unterworfen. Die Resultate mehrerer Analysen bewiesen, dass kein einheitlicher Körper entstanden war. Offenbar lag ein Gemenge eines Reactionsproductes von Zimmtaldehyd und Salzsäure einerseits und Zimmt-

aldehyd und Phosphorwasserstoff andererseits vor, hierfür spricht noch, dass sich beim Behandeln mit Wasser Salzsäure abspaltet und der Geruch von Zimtaldehyd auftritt. Durch Reiben mit Wasser gelingt es nicht, die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen.

VIII. Salicylaldehyd nimmt Phosphorwasserstoff und Salzsäure auf; es entsteht eine syrupartige Masse, die zur weiteren Untersuchung nicht geeignet erscheint.

Um die Resultate unserer Untersuchungen mit den Aldehyden kurz zusammenzufassen, erwähnen wir

1. Phosphorwasserstoff wirkt auf Aldehyde nicht ein, wird aber von diesen absorbiert, wenn zu gleicher Zeit ein Halogenwasserstoff eingeleitet wird. Die Absorption geht vollständiger vor sich, wenn die betreffenden Aldehyde sich in stark ätherischer Verdünnung befinden.

2. Die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich mit einem Molekül Phosphorwasserstoff und einem Molekül Halogenwasserstoff, die der aromatischen Reihe haben, wie es scheint, zu ihrer Bildung neben Phosphorwasserstoff die gleichzeitige Einleitung eines Halogenwasserstoffes nöthig, addiren aber denselben nicht.

3. Die Phosphorverbindungen der aliphatischen Aldehyde besitzen einen widrigen Geruch und lösen sich in Wasser unter Zersetzung, die der aromatischen Reihe sind in Wasser nahezu unlöslich und besitzen gar keinen Geruch. Sämmtliche sind in Aether schwer löslich beziehungsweise unlöslich.

#### Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Ketonsäuren.

Unter den Ketonsäuren wählten wir zu unseren Versuchen zunächst eine  $\alpha$ -Ketonsäure, und zwar die am leichtesten zugängliche Brenztraubensäure. Während bei den Aldehyden eine blosse Anlage von Phosphorwasserstoff stattfindet, verläuft bei der Brenztraubensäure die Reaction in ganz anderer Weise, indem hier eine Condensation zwischen drei Molekülen der Ketonsäure und einem Moleküle Phosphorwasserstoff unter Austritt von drei Molekülen Wasser stattfindet. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Reine Brenztraubensäure wurde stark mit Aether verdünnt in einen Cylinder gebracht, Phosphorwasserstoff und ein starker Salzsäurestrom durchgeleitet. Sämmtlicher Phosphorwasserstoff wurde absorbiert und es schied sich ein sehr voluminöser, weisser Körper in

feinen, seidenglänzenden Nadeln ab. Da derselbe in Aether sehr wenig löslich ist, so wurde der Körper mit Aether gewaschen, getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

0.2117 g Substanz lieferten 0.3432 g Kohlendioxyd und 0.0780 g Wasser.

0.2531 g Substanz ergaben 0.1131 g Magnesiumpyrophosphat. 0.5252 g Substanz = 0.2348 g Magnesiumpyrophosphat, 0.4798 g Substanz = 0.2146 g Magnesiumpyrophosphat.

Ber. für $C_9H_9O_6P$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 44.26	44.21	—	—	
H 3.69	4.00	—	—	
P 12.69	12.49	12.50	12.50	

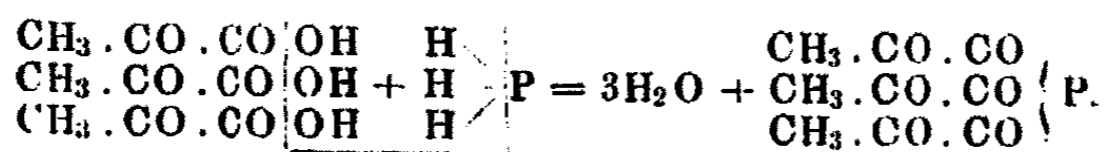
Der Körper ist fast unlöslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, löst sich indess leicht in Ammoniak und Natronlauge, scheidet sich jedoch unter Zusatz von Säuren nicht wieder aus. Die Lösung des Körpers in Ammoniak, aus welcher das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagt ist, giebt mit Metalloxyden keine Verbindungen, mit Silbernitrat fällt schwarzes Phosphorsilber aus. Bei vollkommener Verdunstung der ammoniakalischen Lösung hinterbleibt ein Syrup. Das Brenztraubensäureproduct widersteht der Oxydation mit salpetriger Säure, mit Kaliumpermanganat wird dasselbe vollkommen zerstört. Beim Erhitzen sublimirt der Körper ohne zu schmelzen. Das Sublimat besteht aus langen, dünnen Fäden und besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der ursprüngliche Körper, welches aus folgenden analytischen Daten ersichtlich ist.

I. 0.1043 g der sublimirten Substanz lieferten 0.0472 g Magnesiumpyrophosphat.

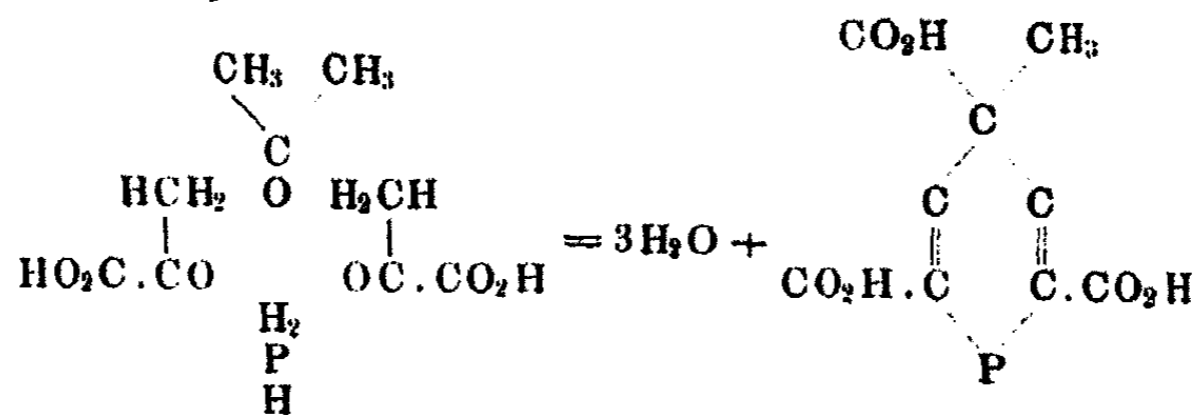
II. 0.1070 g der sublimirten Substanz ergaben 0.0490 g Magnesiumpyrophosphat.

Ber. für $C_9H_9O_6P$	Gefunden	
	I.	II.
P 12.69	12.64	12.80 pCt.

Mit der Frage der Constitution des Körpers sind wir noch beschäftigt und können zur Zeit noch nicht angeben, ob die Reaction in der Weise verlaufen ist, dass die drei Wasserstoffatome des Phosphorwasserstoffes sich mit drei Hydroxylen der Carboxylgruppen von drei Molekülen Brenztraubensäure vereinigt haben:



Oder ob eine Ringbildung eingetreten ist, wie es folgendes Schema zeigt:



Ausser der Brenztraubensäure beschäftigten wir uns auch mit der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Lävulinsäure. Hier findet die Einwirkung viel schwieriger statt; das Reactionsproduct ist ein Oel, welches unter Zersetzung destillirt und welches wir auch nicht näher untersucht haben.

Das Studium der Tribrombrenztraubensäure, der Phenylglyoxylsäure und anderer Ketonsäuren wird uns Aufschluss über die Constitution des Brenztraubensäureproductes geben.

Mit Ketonen und Carbonsäureäthern konnten wir keine positiven Resultate erzielen. Wir liessen Phosphorwasserstoff auf Aceton unter verschiedenen Bedingungen einwirken, in der Kälte, in der Wärme und unter Anwendung wasserentziehender Mittel, es war jedoch keine Absorption wahrnehmbar. Girard<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Aceton ein undestillirbares Oel erhalten, das er als ein Gemisch von  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3\text{PH}_4\text{J}$  und  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4\text{PH}_4\text{J}$  hinstellt. Auch Essigäther und Oxaläther zogen wir in den Kreis unserer Untersuchungen, ohne indessen eine Einwirkung von Phosphorwasserstoff beobachtet zu haben. Wir modificirten den Versuch auch in der Weise, dass wir die verschiedenen Säureester mit Jodphosphonium in zugeschmolzenem Rohre auf  $150^\circ$  erhitzen, in der Hoffnung, die Reaction würde uns zu den, den Säureamiden correspondirenden Phosphorverbindungen führen:



Beim Oeffnen der Röhre entwichen gewaltige Mengen von Phosphorwasserstoff, der Inhalt derselben bestand aus Aethyljodid und Essigsäure, resp. Oxalsäure.

Aachen, im Januar 1888.

<sup>1)</sup> A. chim. phys. s. VII. t. II, p. 50.

## 54. Henry Bergreen: Untersuchungen über das Thiophosgen.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Das bis vor Kurzem sehr schwer zu erhaltende Thiophosgen ist seit seiner Einführung in die Technik ein leicht zugänglicher Körper geworden.

Durch die Güte des Herrn Dr. Kern, Mitinhabers der Firma Kern & Sandoz in Basel, erhielt Herr Professor Victor Meyer bald nach der ersten fabrikmässigen Herstellung des Thiophosgens grössere Mengen dieses interessanten Körpers. Auf seine Veranlassung und in seinem Laboratorium in Göttingen habe ich nachstehende Untersuchung über dasselbe angestellt.

Das von der Firma Kern & Sandoz übersandte Thiophosgen ist eine rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die durch die Feuchtigkeit der Luft langsam zersetzt wird und deshalb beim Oeffnen des Gefässes stark raucht. Es besitzt einen die Schleimhäute sehr angreifenden, süsslichen Geruch. Der Siedepunkt desselben liegt bei 68 bis 74°, nur geringe Mengen gehen einige Grade höher über.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0.1405 g Substanz gaben 0.380 g Chlorsilber = 66.66 pCt. Chlor.

II. 0.0965 g Substanz gaben 0.263 g Chlorsilber = 67.14 pCt. Chlor.

Mittel = 66.9 pCt. Chlor.

I. 0.1405 g Substanz gaben 0.277 g Baryumsulfat = 27.87 pCt. Schwefel.

II. 0.0965 g Substanz gaben 0.176 g Baryumsulfat = 25.1 pCt. Schwefel.

III. 0.3545 g Substanz gaben 0.653 g Baryumsulfat = 25.3 pCt. Schwefel.

Mittel = 25.79 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	61.7	66.9 pCt.
S	27.82	25.79 »

Dem technischen Thiophosgen ist demnach noch Chlorkohlenstoff beigemengt, von dem es durch Destillation zu trennen wohl kaum möglich sein wird.

Um den Körper als wirkliches Thiophosgen zu charakterisiren, wurden etwa 5 g desselben in eine 20—30 cm lange Röhre eingeschlossen und den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt. Den Anfang einer Krystallisation konnte man schon nach wenigen Stunden bemerken. Nach einigen Tagen war fast die ganze Flüssigkeit in die von Rathke<sup>1)</sup> entdeckte, feste, polymere Modification des Thiophosgens übergegangen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 167, 195.

Die schön ausgebildeten Krystalle brauchten nur mittelst Filtrirpapier von dem anhängenden, flüssigen Thiophosgen befreit und über Schwefelsäure getrocknet zu werden; sie zeigten sogleich den von Rathke angegebenen Schmelzpunkt von 112.5°.

#### Einwirkung von Thiophosgen auf Wasser.

Während Phosgen von Wasser sofort zerstört wird, ist Sulfocarbonylchlorid gegen kaltes Wasser sehr beständig. Gänzlich wird es von demselben erst nach wochenlangem Stehen zersetzt. Kocht man es mit Wasser, so ist die Zersetzung auch erst nach einigen Stunden vollendet.

Als Zersetzungsproducte treten Salzsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auf. Das Thiophosgen reagirt also mit Wasser im Sinne folgender Gleichung:



#### Einwirkung von Thiophosgen auf Ammoniak.

Rathke<sup>1)</sup> giebt an, dass Thiophosgen von wässrigem Ammoniak in Rhodanammonium verwandelt wird. Die letzte Reaction ist auffallend, da die Bildung von Thioharnstoff zu erwarten war, und es erschien mir deshalb von Interesse, zu sehen, ob das Thiophosgen, in absolut reinem Aether gelöst, mit Ammoniakgas dieselbe Umwandlung erleiden, oder ob es, dem Phosgen analog, Thioharnstoff bilden würde.

Der Versuch hat in ersterem Sinne entschieden.

Thiophosgen wurde in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst und in diese Mischung sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas geleitet.

Es trat eine stürmische Reaction unter heftiger Wärmeentwicklung ein, so dass aller Aether nach der Reaction verdampft war. Ammoniakgas wurde bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, und das Reactionsproduct zur Entfernung des Salmiaks mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen. Ausser dem Salmiak blieb noch in geringer Menge ein vollständig unlöslicher, braungelber Körper zurück, den Rathke ebenfalls bei der Einwirkung von Ammoniak auf Perchlormethylmercaptan erhielt, und den er als identisch mit dem Pseudoschwefelcyan bezeichnet.

Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterblieb ein Körper, der mit Eisenchlorid die Rhodanreaction gab und sich als fast reines Rhodanammonium erwies.

Um nun zu sehen, ob das erhaltene Product allein aus Rhodanammonium bestand, wurde es mit feuchtem Silberoxyd verrieben,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 167, 195.



auf dem Wasserbad mehrere Stunden bis zur völligen Vertreibung des Ammoniaks erwärmt und der Niederschlag abfiltrirt.

Im Filtrat war eine Silberverbindung enthalten, die mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach Abfiltriren des Schwefelsilbers auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft wurde. Es hinterblieben weisse Kryställchen, deren wässrige Lösung mit Chlorbaryum einen in Wasser unlöslichen Niederschlag gab und mit Natronlaugens Ammoniak entwickelte. Auf eine weitere Untersuchung konnte leider wegen der äusserst geringen Menge, in welcher dieser Körper auftrat, nicht eingegangen werden. Ich bemerke indessen, dass man denselben Körper erhält, wenn man käufliches Rhodanammium in Wasser löst, die Lösung mit Silberoxyd zersetzt und das Filtrat eindampft.

Das Thiophosgen wird also durch Ammoniak im Sinne der Gleichung zersetzt:  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ | \\ \text{NH} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{NH} = 2\text{HCl} + \text{CSNH}$ .

Es ist indessen möglich, dass als Zwischenreaction die Umsetzung:  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + \text{NH}_3 = \text{HCl} + \text{CS} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  eintritt, und dass das so gebildete Thioharnstoffchlorid erst secundär im Sinne der Gleichung:  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} = \text{HCl} + \text{CSNH}$  gespalten wird.

Um die letztere Vermuthung zu prüfen, untersuchte ich die  
Einwirkung von Thiophosgen auf Salmiak,

um das hypothetische Thioharnstoffchlorid darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde das Thiophosgen, in der Erwartung, dass es sich ähnlich dem Phosgen verhalten würde, mit überschüssigem Salmiak in eine Röhre eingeschmolzen und einige Stunden auf 200° erhitzt. L. Gattermann<sup>1)</sup> und G. Schmidt haben bekanntlich gefunden, dass Phosgen, wenn es über auf 400° erhitzten Salmiak geleitet wird, Harnstoffchlorid,  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ , erzeugt.

Indessen verlief die Reaction nicht im erwarteten Sinne, sondern es bildete sich Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff. Es fand also eine Zersetzung des Sulfocarbonylchlorids nach folgender Gleichung statt:  $2\text{CSCl}_2 = \text{CS}_2 + \text{CCl}_4$ . Und zwar scheint hierbei der Salmiak katalytisch zu wirken, denn, wie ein späterer Versuch zeigte, fand, wenn man Thiophosgen allein in einer Röhre ebensolange auf 200° erhitzte, keine derartige Zersetzung statt.

P. Klason<sup>2)</sup> fand ebenfalls, dass Thiophosgen auf 200° erhitzt, nur in ganz geringen Mengen Zersetzung erleidet.

Nach der Erhitzung mit Salmiak war dieselbe eine vollständige.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 118.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2379.

### Einwirkung von Thiophosgen auf Diphenylamin.

Löst man Diphenylamin in Aether und lässt hierzu in Aether gelöstes Thiophosgen langsam fließen, versetzt mit Wasser und verdunstet die ätherische Schicht, so erhält man, auch wenn man die dazu erforderlichen Mengenverhältnisse gewählt hat, kein Harnstoffchlorid, sondern den tetrasubstituirten Harnstoff. Da zur gleichen Zeit, als ich mit dieser Reaction beschäftigt war, eine Arbeit über die Einwirkung von secundären Aminen auf Thiophosgen durch O. Billeter<sup>1)</sup> veröffentlicht wurde, sind von meiner Seite auf diesem Gebiete keine weiteren Versuche angestellt worden.

Der durch die Einwirkung von Thiophosgen auf Diphenylamin erhaltene Körper zeigt alle Eigenschaften des von Bernthsen und Friese<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Tetraphenylguanidin und Schwefelkohlenstoff dargestellten Tetraphenylthioharnstoffes. Sein Schmelzpunkt liegt bei 196°.

Die Analyse der glasglänzenden, kleinen Nadeln von schwachgelber Farbe bestätigte ebenfalls die Bildung des Harnstoffes.

0.141 g Substanz gaben 0.114 g Baryumsulfat = 8.18 pCt. Schwefel.

Berechnet für  $C_{25}H_{20}N_2$  waren 8.4 pCt. Schwefel.

Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

### Einwirkung von Thiophosgen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Da Sauerstoff und Schwefel meist völlige Analogie zeigen, so ist es immer das Bestreben der Chemiker gewesen, die den Sauerstoffverbindungen entsprechenden Schwefelverbindungen darzustellen.

Gelungen ist dies bisher nicht bei den Acetonen, denn sowohl Wislicenus<sup>3)</sup> als auch Claus<sup>4)</sup> erhielten bei ihren Versuchen, Thioacetone darzustellen, statt dessen Duplothioketone. Ersterer destillirte Aceton mit Schwefelphosphor, letzterer hoffte die Bildung von Thioacetone durch Oxydation des Isopropylmercaptans mit Chromsäure zu bewirken. Behr<sup>5)</sup> und Engler<sup>6)</sup> geben an, dass es ihnen gelungen ist, Thiobenzophenone darzustellen, doch sind die von ihnen dargestellten Körper, wie ich des weiteren unten beweisen werde, keine Thioketone. Mir erschien zur Darstellung dieser Körperklasse das Thiophosgen als der geeignete Ausgangspunkt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1629.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1530.

<sup>3)</sup> Zeitschrift für Chem. 1869, 324.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VIII, 532.

<sup>5)</sup> Diese Berichte V, 970.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XI, 923.

Je 5 g Thiocarbonylchlorid wurden in 25 g thiophenfreiem Benzol gelöst, und allmählich hierzu in ganz kleinen Portionen 8—10 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen; es ist rathsam, nach jedesmaligem Eintragen auf dem Wasserbade einige Augenblicke das Gemisch zu erwärmen und dann tüchtig umzuschütteln.

Die Salzsäureentwicklung ist eine mässige. Nachdem alles Aluminiumchlorid zugesetzt war, wurde noch ein bis anderthalb Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis nur noch in ganz geringem Maasse Salzsäure entwich. Hierauf wurde die Mischung mit Eis versetzt und mehrmals mit Aether umgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde einige Mal mit Soda, dann mit Wasser gewaschen und darauf über Chlorcalcium getrocknet. Nach Vertreibung des Aethers hinterblieb ein rothbraunes Oel, welches sich nicht destilliren liess, auch nicht im Vacuum. Bei der Destillation zersetzt es sich, ein Theil des übergehendes Oeles krystallisirt, doch enthalten diese Krystalle keinen Schwefel mehr.

Das nicht destillirte Oel wurde deshalb über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknet und dann eine Analyse ausgeführt.

0.149 g Substanz gaben 0.204 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{13}H_{10}S$	Gefunden
16.16	17.46 pCt.

Die Analyse dieses Oeles, welches leicht löslich in Aether, Benzol, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol ist, giebt also einen dem Thiobenzophenon ziemlich nahen Schwefelgehalt; die Möglichkeit, den Körper zu reinigen, ist indessen durch die Eigenschaft desselben ausgeschlossen. Während daher die Analyse keinen ganz bestimmten Ausschlag gab, konnte durch Behandlung des Körpers mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin der Beweis erbracht werden, dass in Wirklichkeit das erwartete Thiobenzophenon entstanden war.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf Thiobenzophenon.

1 g Thiobenzophenon wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit 2 g salzsauren Hydroxylamin und der äquivalenten Menge alkoholischem Kali versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaction, welche sofort eintritt und sich an dem Entweichen von Schwefelwasserstoff zu erkennen giebt, ist nach etwa einer halben Stunde vollendet. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde mit Wasser versetzt, wodurch nach einiger Zeit kleine, weisse Nadeln sich abschieden. Sie zeigten nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt  $137-138^{\circ}$  und erwiesen sich identisch mit dem Diphenylacetoxim.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.164 g Substanz gaben 10.5 ccm feuchten Stickstoff bei 19° Celsius und 741 mm Barometer.

Ber. für $C_{13}H_{11}NO$	Gefunden
7.10	7.17 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Thiobenzophenon.

1 g Thiobenzophenon wurde mit wenig Alkohol versetzt und mit frisch destillirtem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Es entwich sogleich Schwefelwasserstoff, dessen Entwicklung 24 Stunden andauerte. Auf Zusatz von Wasser schieden sich Krystalle ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Alkohol den Schmelzpunkt 137° besaßen. Dieser ist dem Phenylhydrazinderivat des Benzophenons eigen.

Eine Analyse bestätigte gleichfalls die Bildung des genannten Körpers.

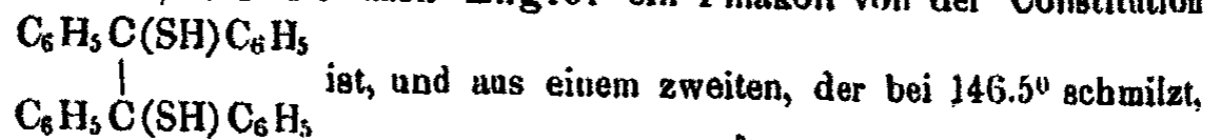
0.1575 g der Substanz gaben 14.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° Celsius und 747 mm Barometer.

Ber. für $C_{19}H_{16}N_2$	Gefunden
N 10.29	10.33 pCt.

Diese Reactionen beweisen unzweifelhaft, dass der erhaltene Körper ein wahres Thioketon ist.

Die erste Angabe, das Thiobenzophenon dargestellt zu haben, rührt von Arno Behr<sup>1)</sup> her. Derselbe liess Kaliumsulfhydrat auf Benzophenonchlorid einwirken und erhielt einen Körper, der bei 152—153° schmolz, und den er der Analyse nach für Thiobenzophenon hielt.

Mehrere Jahre später bewies Engler<sup>2)</sup>, dass dies Product aus einem Gemisch von zwei Körpern besteht; aus einem, der bei 151° schmilzt, und der nach Engler ein Pinakon von der Constitution



ist, und aus einem zweiten, der bei 146.5° schmilzt, und den er als das eigentliche Thiobenzophenon bezeichnet.

Da nun die beiden Engler'schen Körper wohl charakterisirt sind sowohl durch schöne Krystallisation als auch durch constante Schmelzpunkte, während mein als wirkliches Thiobenzophenon erwiesenes Product ein nicht krystallisirbares Oel ist, obgleich ich es länger als ein halbes Jahr über Schwefelsäure stehen liess, so erschien es mir nothwendig, das Verhalten jener beiden Engler'schen Körper gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin zu ihrer Charakterisirung zu unter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 970.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 923.

suchen. Erwähnt möge hier noch sein, dass ich auch versucht habe, eine Krystallisation meines Thiobenzophenons dadurch hervorzurufen, dass ich zwei Portionen desselben einige Krystalle von je einem der beiden Engler'schen Körper einimpfte. Aber auch dies blieb erfolglos.

Ich stellte mir also die beiden Engler'schen Körper genau nach dessen Vorschriften dar. Die erhaltenen Substanzen zeigten genau die von ihrem Entdecker beschriebenen Eigenschaften.

Zur Darstellung des Engler'schen Pinakons wurde eine alkoholische Lösung von Benzophenon mit einer gesättigten Lösung von Schwefelammonium vermischt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Letztere Operation wurde von acht zu acht Tagen sechs Wochen lang wiederholt, während welcher Zeit die wohl verschlossene Flasche an einem lauwarmen Ort aufbewahrt worden war. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedenen Nadeln durch Krystallisation gereinigt.

Um das Engler'sche sogenannte Thiobenzophenon darzustellen, wurde Benzophenonchlorid, das nach der Vorschrift von Kekulé und Franchimont<sup>1)</sup> dargestellt war, tropfenweise mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium zur Einwirkung gebracht, das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, und die auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende Masse mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Auf die so dargestellten Körper liess ich zu wiederholten Malen sowohl freies Phenylhydrazin, als auch salzsaures in alkoholischer und wässriger Lösung mit der entsprechenden Menge Natriumacetat, ebenso salzsaures Hydroxylamin mit dem äquivalenten Gewicht Kali in der Wärme wie in der Kälte einwirken. Es ist mir aber nicht gelungen ein stickstoffhaltiges Derivat derselben zu erhalten, sondern die Körper verharzten unter Schwefelwasserstoffentwicklung oder blieben unverändert. Aus diesem Verhalten der Engler'schen Körper geht hervor, dass keiner von beiden das einfache, eigentliche Thiobenzophenon ist, sondern der erstere, aus Benzophenon und Schwefelammonium dargestellte, ist, wie der Entdecker schon angiebt, ein pinakonartiger, während der zweite, bei der Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Schwefelkalium entstandene, sehr wahrscheinlich ein polymeres des Thiobenzophenons ist, welches dem Wislicenus'schen Thioduploaceton entspricht.

Somit ist der von mir dargestellte Körper das einzige bisher bekannte »Thiokeeton«. In Bezug auf das Tetramethyldiamidothiobenzophenon von Kern sei noch erwähnt, dass Hr. Prof. Dr. V. Meyer<sup>2)</sup> der schönen Färbung wegen, die diesem Körper eigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 908.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1732.

ist, denselben nicht für ein einfaches Keton hält, sondern das Bestehen einer desmotropen Form für wahrscheinlich erklärt hat. Da, wo die Substanz als Keton reagiert, geht die Bindung vorübergehend in die ketonartige über.

#### Einwirkung von Thiophosgen auf Zinkäthyl.

Um auch Thioketone der Fettreihe darzustellen, untersuchte ich die Einwirkung von Thiocarbonylchlorid auf Zinkäthyl.

Am besten führt man den Versuch aus, indem man in einen Fractionirkolben, dessen langes Abflussrohr nach oben gerichtet und mit einem Kühler versehen ist, Thiophosgen in wasser- und alkoholfreie, sehr verdünnter ätherischer Lösung bringt und auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann lässt man durch den Tubulus mittelst eines Tropftrichters langsam Zinkäthyl, welches ebenfalls mit reinem Aether stark verdünnt ist, zufließen.

Es findet eine stürmische Reaction statt; es ist deshalb nöthig, nach jedem Zugeben von Zinkäthyl ein wenig zu warten, bis der Aether wieder ruhig siedet. Nachdem alles Zinkäthyl verbraucht ist, wird wenig Wasser vorsichtig zugesetzt, alsdann das Zinkoxyd mit Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Zerstörung des eventuell noch vorhandenen Thiophosgens mit Ammoniak und dann mit Wasser behandelt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein röthliches, stark riechendes Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es wurde deshalb mit diesen übergetrieben und über Schwefelsäure getrocknet.

Eine Analyse desselben ergab statt 31.37 pCt. Schwefel, die sich für die Formel  $CS(C_2H_5)_2$  berechnen, 38.13 pCt.

$\frac{1}{2}$  g dieses Oeles wurde mit wenig absolutem Alkohol versetzt und mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin erwärmt. Es trat sofort Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Mit dem Erwärmen wurde fortgefahren, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Der Alkohol wurde dann zum grössten Theil vertrieben, das rückständige Oel in Aether gelöst, mehrmals anhaltend mit stark verdünnter Salzsäure geschüttelt, mit Wasser gereinigt und getrocknet. Da das erhaltene Product nicht krystallisirbar und nicht destillbar war, wurde von demselben direct eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.1145 g Substanz gaben 7.7 ccm feuchten Stickstoff bei 20° C. und 761 mm Barometer.

Ber. für $C_{11}H_{16}N_2$	Gefunden
N 15.9	7.7 pCt.

Zwar ergibt die Analyse nur etwa die Hälfte der berechneten Stickstoffmenge, aber diese ist genügend, um zu beweisen, dass sich wirklich ein stickstoffhaltiger Körper gebildet hat. Folglich hat sich

wahrscheinlich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Thiophosgen das erwartete Thioäthylketon gebildet, das ich indessen nicht rein erhalten habe.

In gleicher Weise liess ich Zinkmethyl auf Thiophosgen wirken, es resultirte ebenfalls ein schwefelhaltiges mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel.

Die Untersuchung dieser Körper konnte ich leider wegen veränderter Lebensstellung nicht vollenden, sie wird aber im hiesigen Laboratorium wieder aufgenommen werden.

#### Einwirkung von Thiophosgen auf Natriumalkoholat.

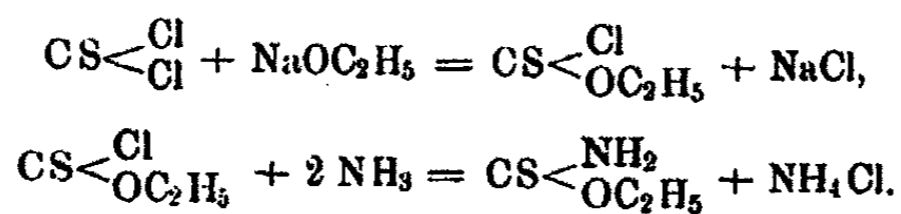
Kocht man Alkohol mit Thiophosgen einige Zeit auf dem Wasserbade, so fällt auf Zusatz von Wasser ein hellgelbes Oel aus, das, wie Rathke angiebt, ein Gemisch von Chlorthioameisensäureester und Thiokohlensäureester ist. Ich wandte statt des Alkohols Natriumalkoholat an.

Die Reaction von Thiophosgen auf im zehnfachen Gewichte Alkohol gelöstes Natrium ist eine sehr heftige, es muss deshalb das Sulfocarbonylchlorid in starker Verdünnung mit Aether angewandt werden.

Lässt man auf 1 Molekül Natriumalkoholat 1 Molekül Thiophosgen reagiren, indem man letzteres zum ersteren langsam unter Umschütteln zutropfen lässt, und setzt, wenn alles Thiocarbonylchlorid zugegeben ist, Wasser hinzu, so fällt ein hellgelbes Oel aus, das bei 130° zu destilliren anfängt und unter stetigem, langsamem Steigen des Thermometers bis etwa 160° überdestillirt. Einen constanten Siedepunkt des entstandenen Chlorthioameisensäureesters zu erreichen, ist mir nicht gelungen. Derselbe wird sehr wahrscheinlich zwischen 130 bis 135° liegen. Eine Analyse des bei 140—145° überdestillirten Oeles ergab 1½ pCt. Chlor zu wenig.

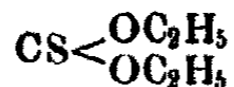
Die Bildung des Chlorthioameisensäureesters wurde folgendermassen nachgewiesen:

Das von 130—140° übergegangene Oel wurde mit wässrigem Ammoniak versetzt, es trat sofort Reaction unter spontaner Erwärmung ein. Das Gemisch wurde mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirten feine, weisse Blättchen, die den Schmelzpunkt von 38° zeigten und sich als Xanthogenamid erwiesen; die Reactionen sind also nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Lässt man auf 2 Moleküle Natriumalkoholat 1 Molekül Sulfo-carbonylchlorid einwirken und setzt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade Wasser hinzu, so sondert sich ebenfalls ein schwach gelblich gefärbtes Oel ab, das beim Fractioniren zum grössten Theil bei 160° überdestillirt.

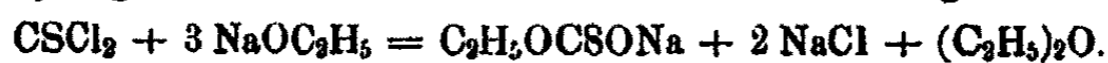
Eine Analyse dieser Fraction bestätigte die Bildung des Thiokohlensäureesters



0.141 g Substanz gaben 0.2465 g Baryumsulfat.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$		Gefunden
S	23.88	24.02 pCt.

Abweichend von meinen Beobachtungen fand P. Klason<sup>1)</sup>, dass Thiophosgen mit Natriumalkoholat nach der Formel reagirt:



Wahrscheinlich haben daher Klason und ich unter abweichenden Bedingungen gearbeitet.

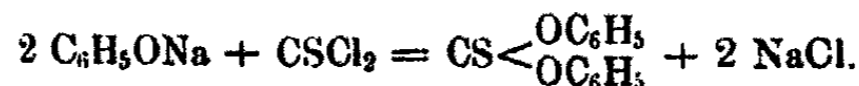
#### Einwirkung von Thiophosgen auf Phenolnatrium.

Phenol wurde in wässriger Natronlauge gelöst und Thiophosgen hinzugegeben. Die Mischung erwärmte sich und kam in's Kochen, weshalb gekühlt werden musste. Es schied sich ein Oel aus, das bei weiterem Kühlen zu Krystallen erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisiren derselben aus heissem Alkohol, aus welchem sich weisse glänzende Krystalle warzenförmig vereinigt ausschieden, wurde ein constanter Schmelzpunkt bei 97° beobachtet. Der gebildete Körper ist, der Analyse nach, Thiokohlensäurephenylester: er besitzt einen nicht unangenehmen obstähnlichen Geruch.

0.1545 g Substanz gaben 0.159 g Baryumsulfat.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{SO}_2$		Gefunden
S	13.91	14.14 pCt.

Die Umsetzungsgleichung ist diese:



#### Thiophosgen und Natriumacetessigester.

Lässt man Phosgen,  $\text{COCl}_2$ , auf Natriumacetessigester einwirken, so reagirt es, wie Leuckart<sup>2)</sup> gefunden hat, analog dem Sulfurychlorid, es bildet Chloracetessigester.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2384.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2093, 2094.



Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup> gelang es jedoch im vorigen Jahre die beiden Acetessigesterreste durch das zweiwerthige Radical »CO« zu verbinden, indem sie Carbonylchlorid nicht auf Natriumacetessigester, sondern auf Kupferacetessigester einwirken liessen.

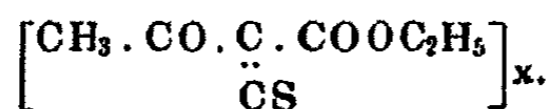
Hierbei entstand aber nicht, wie sie erwartet hatten, der einfache Carbonyldiacetessigester, sondern durch Wasserstoffumlagerung und dann eintretender Condensation der Ester der Carbonyldehydracetsäure.

Letzterer enthält eine ringförmig geschlossene Kette mit 5 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom und liefert mit Ammoniak und Aminen Pyridinderivate.

Abweichend verläuft die Reaction des Thiophosgens: ein Molekül Thiophosgen wirkt auf ein Molekül Natriumacetessigester in der Art ein, dass sowohl das Natrium als auch der demselben benachbarte Wasserstoff durch Chlor fortgenommen und für dieselben das zweiwerthige Radical Thiocarbonyl eingeführt wird.

Lässt man zu Natriumacetessigester, der auf bekannte Art aus Natriumalkoholat und Acetessigester dargestellt ist, Thiophosgen, das mit der mehrfachen Menge Aether verdünnt ist, durch einen Tropftrichter langsam fließen, so tritt eine fast explosionsartige Reaction ein. Setzt man nach beendeter Einwirkung Wasser zu dem Reactionproduct, so scheiden sich kleine gelbliche Nadeln aus. Dieselben sind in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol schwer löslich. Sie wurden aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Dieselben erwiesen sich als der von Norton und Oppenheim<sup>2)</sup> im Jahre 1877 beschriebene Thiocarbonylacetessigester,



Die schwach gelblich gefärbten Nadeln werden bei 152° weich und schmelzen bei 156—162°.

Norton und Oppenheim erhielten diesen Körper durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff und Acetessigester bei Gegenwart von Metalloxyden in einer Röhre auf 160°.

0.1035 g Substanz gaben 0.047 g Wasser und 0.1855 g Kohlensäure.

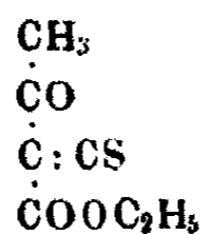
0.1135 g Substanz gaben 0.1535 g Baryumsulfat.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S	Gefunden
C	48.89	48.88 pCt.
H	4.64	5.14 »
S	18.60	18.58 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 19.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 703.

Die einfachste Formel wäre also:



Doch glaube ich nicht, dass der Thiocarbonylacetestigester diese einfache Constitution besitzt, wahrscheinlicher ist es, dass Polymerisation eingetreten ist. Da nämlich der erhaltene Körper weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin reagirt, sondern bei der Behandlung mit diesen Reagentien in genau derselben Weise verharzt, wie wir es bei dem sog. Engler'schen Thiobenzophenon gesehen haben, so erscheint es mir unwahrscheinlich, dass der Thiocarbonylacetestigester ein wahres Thioketon ist.

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf Kupferacetessigäther habe ich denselben Körper erhalten.

Der Kupferacetessigester wurde in Aether suspendirt und zu dieser Mischung durch einen Tropftrichter mit Aether verdünntes Thiophosgen zugelassen.

Nach einiger Augenblicke trat die Reaction unter mässigem Sieden des Aethers ein, während das Gemisch eine grünlichbraune Färbung annahm. Als die Einwirkung zu Ende war, wurde Wasser zugesetzt und mit Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung wurde reiner Thiocarbonylacetestigester erhalten.

#### Einwirkung von Thiophosgen auf Natriummethylacetessigester.

Von Interesse erschien nach diesem Ergebniss die Frage, wie sich Thiophosgen gegen einen Acetestigester verhalten würde, dessen eines Wasserstoffatom der  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch ein Alkoholradical ersetzt ist.

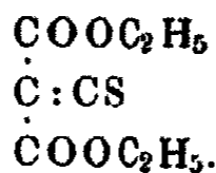
In genau derselben Weise wie auf Natriumacetessigester wurde deshalb Thiophosgen auf Natriummethylacetessigester zur Reaction gebracht. Es entstand ein schwefelhaltiges, chlorfreies, nicht destillirbares Oel, aus welchem ein krystallisirtes Product nicht erhalten wurde.

#### Einwirkung von Thiophosgen auf Natriummalonsäureester.

Auf gleiche Weise wie auf Natriumacetessigester wirkt Thiophosgen auf Natriummalonsäureester. Es entsteht der Thiocarbonylmalonsäureester. Natürlich gilt für denselben in Bezug auf Constitution und Namen dasselbe, wie für Thiocarbonylacetestigester, da er ganz analoge Eigenschaften zeigt.

Der Thiocarbonylmalonsäureester, der gleichfalls sofort beim Zusetzen von Wasser zum Reactionsproduct ausfiel, wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, woraus er sich in kleinen, fleischfarbigen Nadeln ausschied. Er schmilzt bei 177—178°, nachdem er einige Grade vorher weich geworden war.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:



0.1485 g Substanz gaben 0.1745 g Baryumsulfat.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$	Gefunden
15.84	16.21 pCt.

#### Verseifung des Thiocarbonylmalonsäureesters.

Der Thiocarbonylmalonsäureester wurde mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt, bis eine Probe mit Wasser keinen Niederschlag mehr ergab. Dann wurde das Reactionsproduct in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierbei entwich etwas Schwefelwasserstoff, und eine Säure fiel sogleich in krystallinischer Form aus.

Dieselbe wurde mit Wasser gewaschen und abgepresst.

Umkrystallisiren lässt sich die Säure nicht, da sie beim Lösen unter Schwefelwasserstoffentwicklung weiter zersetzt wird. Infolgedessen gab die Analyse nur ein annäherndes Resultat.

0.083 g Substanz gaben 0.108 g Baryumsulfat = 17.9 pCt. Schwefel.

Berechnet für  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{S}$  21.9 pCt.

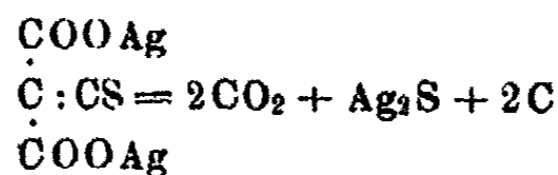
Die wässrige Lösung der Säure gab mit Bleiacetat, Chlorbarium, Chlorcalcium, Magnesiumsulfat und Nickelsulfat weisse Niederschläge, mit Eisenchlorid eine gelbliche und mit Kupfersulfat eine grünlichgelbe Fällung.

#### Silbersalz der Säure.

Die Lösung der Säure in möglichst wenig Ammoniak wurde filtrirt und mit Silbernitrat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Das schwach gelbliche Silbersalz wurde sogleich mittelst der Strahlpumpe abgesaugt, sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und eine Nacht im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Gegen Licht ist das Salz ziemlich beständig, bringt man jedoch ein winziges Flämmchen tief unter den Porzellantiegel, in welchem das Salz sich befindet, so verpufft dasselbe wie Schiefspulver unter Zurücklassung einer sehr voluminösen, schwarzen Staubmasse, die ganz das

Aussehen von amorpher Kohle hat. Die Formel des Salzes lässt dies leicht verstehen, da dieselbe sich glatt in Schwefelsilber, Kohlenstoff und Kohlensäure zerlegen lässt. Die Zersetzung dürfte im Wesentlichen der Gleichung entsprechen:



Das Salz wurde deshalb zur Analyse mit Königswasser in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbad wiederholt eingedampft und dann das Silber als Chlorsilber bestimmt.

Aber auch so konnte wegen der nicht völligen Reinheit der Säure nur ein annäherndes Resultat erlangt werden.

Die Analyse ergab nämlich 0.8 pCt. Silber zu wenig.

0.1115 g Silbersalz gaben 0.0875 g Chlorsilber = 0.0657 g Silber = 58.92 pCt. Silber.

Berechnet sind 59.77 pCt. Silber.

#### Einwirkung von Thiophosgen auf Natriumdesoxybenzoïn.

In seinen Abhandlungen <sup>1)</sup> »Ueber die negative Natur der Phenylgruppe« berichtete Hr. Professor Victor Meyer, dass das Desoxybenzoïn die Reactionsfähigkeit des Acetessigesters und des Malonsäureesters theilt. Im Laufe der weiter fortgesetzten Untersuchung über die aciden Eigenschaften des Desoxybenzoïns fand er in Gemeinschaft mit Oelkers, dass dasselbe nur ein Wasserstoff-Atom durch ein Radical ersetzen kann.

In Bezug auf die Reaction mit Thiophosgen verhält sich indessen das Desoxybenzoïn vollständig wie Natriumacetessigester und Malonsäureester, es werden beide Methylen-Wasserstoffatome desselben ersetzt.

Setzt man nach beendeter Reaction, die unter denselben Bedingungen wie mit Natriumacetessigester durchgeführt wurde, Wasser hinzu, so schwimmt auf der wässrigen Salzlösung ein Oel, aus dem auf Zusatz von Aether kleine gelbe Krystalle ausfallen.

Das Thiocarbonyldesoxybenzoïn wird übrigens aus der Reactionsmasse am besten isolirt, indem man das Ausgeschiedene (Kochsalz und den neuen Körper) direct abfiltrirt, und durch Waschen mit Wasser das Kochsalz, mit Aether unangegriffenes Desoxybenzoïn entfernt. Der Körper, welcher weitaus nicht in der theoretischen Menge erhalten wird, krystallisirt in kleinen Nadeln, die eine schöne, goldgelbe Farbe besitzen, bei 279° weich werden und bei 285—286° schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 534 und 2944.

In Aether, Schwefelkohlenstoff, heissem Alkohol und Ligroin ist Thiocarbonyldesoxybenzoïn noch viel schwerer löslich als Thiocarbonylacetessigester und Thiocarbonylmalonsäureester. Am besten wird Thiocarbonyldesoxybenzoïn umkrystallisirt, indem man es in heissem Chloroform, in welchem es sich am leichtesten löst, aufnimmt, bis zur eintretenden Trübung Alkohol zugiebt, wiederum auf dem Wasserbade bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit erwärmt und dann langsam erkalten lässt.

Die Lösung des Thiocarbonyldesoxybenzoïns in Chloroform fluorescirt schön grün.

0.1085 g Substanz gaben 0.108 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{15}H_{10}OS$	Gefunden
S 13.44	13.67 pCt.

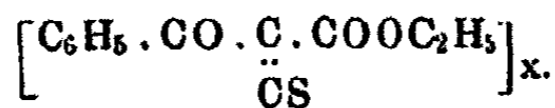
0.238 g Substanz gaben 0.6505 g Kohlensäure und 0.096 g Wasser.

Berechnet	Gefunden
C 75.6	74.45 pCt.
H 4.2	4.3 »

Eine prachtvolle Farbenreaction zeigt das Thiocarbonyldesoxybenzoïn. Wird die geringste Spur desselben mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zussammengebracht, so löst sich das Thiocarbonyldesoxybenzoïn darin mit einer tief blavioletten Färbung auf, ähnlich wie Chamäleonlösung. Durch Wasser wird die Färbung wieder zerstört unter Ausfällung des Thiocarbonyldesoxybenzoïns.

#### Einwirkung von Thiophosgen auf Natriumbenzoylessigester.

Natriumbenzoylessigester und Thiophosgen reagiren leicht mit einander unter Bildung von Thiocarbonylbenzoylessigester:



Die gelblichen Nadeln desselben, die bei  $151^\circ$  weich werden und den Schmelzpunkt  $162-164^\circ$  zeigen, wurden aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol, umkrystallisirt.

0.1195 g Substanz gaben 0.118 g Baryumsulfat.

Ber. auf $C_{12}H_{10}O_3S$	Gefunden
S 13.67	13.56 pCt.

Der Thiocarbonylbenzoylessigester löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Färbung auf, auf Zusatz von Wasser wird er aus der Lösung gefällt.

## U e b e r b l i c k .

Zum Schluss mögen die erhaltenen Resultate kurz zusammengestellt werden.

Thiophosgen wird von Wasser, wenn auch schwer, zersetzt zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure.

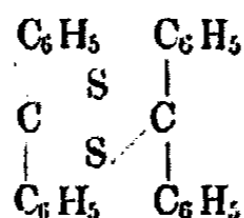
Ammoniak bildet mit Thiophosgen Rhodanammonium, sowohl mit wässrigem Ammoniak, als auch mit trockenem Ammoniakgas in wasserfreier ätherischen Lösung, im letzteren Falle entsteht noch in kleiner Menge ein Körper, der ein lösliches Silbersalz bildet und mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag giebt.

Durch Salmiak wird Thiophosgen beim Erhitzen auf 200° katalytisch zersetzt zu Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff.

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf Diphenylamin entsteht Tetraphenylsulfoharnstoff.

Thiophosgen giebt mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Thiobenzophenon.

Das Engler'sche sog. Thiobenzophenon reagirt nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin und ist kein wahres Thioketon, sondern hat wahrscheinlich die Formel:



Bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Zinkalkyle resultiren Oele, die mit Phenylhydrazin reagiren, aber noch nicht rein erhalten worden sind.

Mit Natriumalkoholat entsteht Chlorthiokohlensäureester und Thiokohlensäureester.

Phenolnatrium und Thiophosgen bilden Thiokohlensäurephenylester.

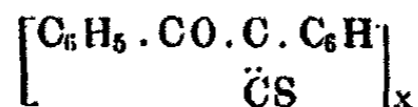
Natriumacetessigester, Kupferacetessigester, Natriummalonsäureester, Natriumäthylat und Desoxybenzoïn, Natriumbenzoylessigester setzen sich mit Thiophosgen zu den entsprechenden Thiocarbonylverbindungen um.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

55. Victor Meyer: Ueber schwefelhaltige  
Abkömmlinge des Desoxybenzoïns und seiner Analogen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

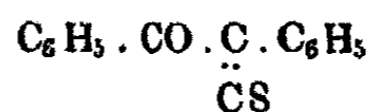
In der vorstehenden, unter meiner Leitung ausgeführten Arbeit des Hrn. Bergreen ist, neben anderen Umsetzungen des Thiophosgens, auch diejenige mit Natriumäthylat und Desoxybenzoïn beschrieben, welche zu einem Körper von der Formel



führt. Diese Substanz beansprucht ein besonderes Interesse aus verschiedenen Ursachen: Zunächst weil die beobachtete Reaction bisher die einzige ist, bei welcher die beiden Methylenwasserstoffatome des Desoxybenzoïns durch ein Kohlenstoff-haltiges Radical ersetzt werden; dann aber wegen der auffallenden und schönen Eigenschaften des Körpers. Die Substanz besitzt eine feuriggoldgelbe Farbe und gleicht, äusserlich betrachtet, den schönsten gelben organischen Farbstoffen; ihr eminent chromogener Charakter zeigt sich aber besonders deutlich in ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, in welcher sie sich mit prachtvoller, tiefvioletter Farbe löst, um durch Zusatz von Wasser unverändert wieder ausgefällt zu werden. Beim Erwärmen mit Pyroschwefelsäure wird der Körper in eine gelbgefärbte Sulfosäure übergeführt, deren Baryumsalz schwer löslich ist, während die Alkalisalze sich leicht lösen. —

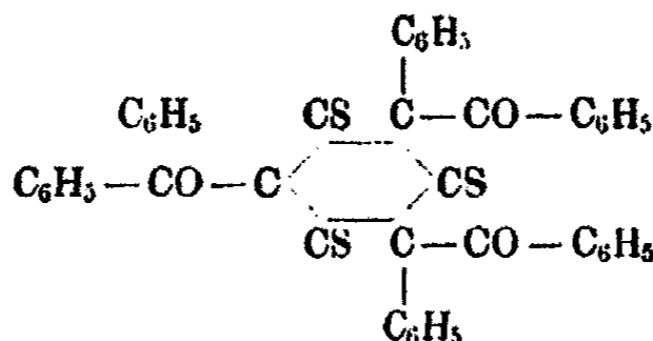
Technischer Verwendung scheint der Körper zunächst nicht zugänglich zu sein, wie Versuche ergaben, welche auf Veranlassung des Hrn. Dr. von Gerichten in den Farbwerken Höchst vorgenommen worden sind. Der Körper selbst ist zu schwer löslich, um als Farbstoff dienen zu können, aber auch seine Sulfosäure hat nur geringe Affinität zur Faser. Dagegen bietet die Substanz in theoretischer Hinsicht, ausser dem schon oben erwähnten, mancherlei Interesse. Zunächst muss ihre Farbe auffallen, die bei einem einfachen CS-Derivate des Desoxybenzoïns umsoweniger zu erwarten ist, als die von Bergreen dargestellten, ganz analogen Abkömmlinge des Malon- und Acetessigesters farblos sind; weiter ist die grosse Schwerlöslichkeit überraschend.

Aussehen und Verhalten des Körpers machen es nach alldem sehr unwahrscheinlich, dass er die einfache Formel



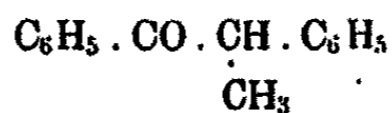
hat; vielmehr wird man eine Polymerie anzunehmen geneigt sein, und

es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Körper als Derivat eines sechsgliedrigen Ringes als:

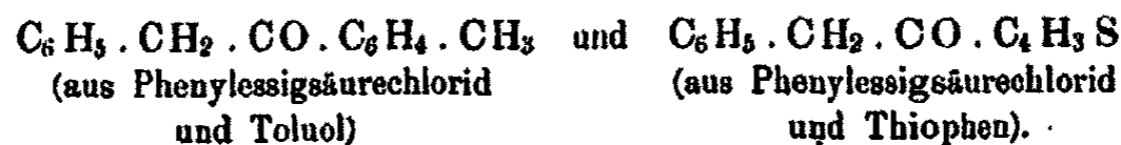


vielleicht aber auch als ein condensirtes Thiophenderivat aufzufassen ist, dessen Entstehung man sich in ähnlicher Weise vorstellen könnte, wie die Bildung der Thiazole nach der geistvollen Erklärung von Hantzsch.

Die äusserst charakteristischen Eigenschaften des Körpers haben mich veranlasst, einige Homologe und Analoge desselben darzustellen. Zunächst wurde constatirt, dass Methyldeoxybenzoïn,



wie zu erwarten, einen ähnlichen Körper nicht erzeugt. Dagegen erhält man vollständig analoge Substanzen, die ebenfalls prachtvolle Farbenreactionen mit concentrirter Schwefelsäure geben, nach Versuchen der Hrn. Frost, aus den Ketonen:



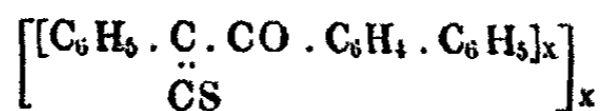
Die entstehenden Substanzen haben ganz ähnliche Eigenschaften wie der zuerst beschriebene Vertreter dieser Körperklasse; ihre Zusammensetzung ist die entsprechende. Die relativ beste —, aber ebenfalls bei weitem nicht theoretische Ausbeute erhält man bei Anwendung des Thiophen-Derivates, während in der Benzol- und Toluolreihe die erhaltenen Mengen sehr erheblich hinter den theoretisch zu erwartenden zurückbleiben.

Unter diesen Körpern ist das Thiophenderivat dasjenige, welches die schönste Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure zeigt. Die Lösung ist prachtvoll und tief violettroth gefärbt; keine der erhaltenen Schwefelsäure-Lösungen ist indessen so beständig, wie die rein violette des zuerst beschriebenen, 2 Phenyle als aromatische Gruppen enthaltenden Körpers.

Auch das phenylirte Desoxybenzoïn  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welches Hr. P ä p c k e im hiesigen Laboratorium aus Diphenyllessigsäurechlorid und Diphenyl [zum Zwecke einer anderweitigen Untersuchung]



dargestellt und untersucht hat, giebt eine entsprechende, schön gelbe Substanz von der Formel:



welche sich in concentrirter Schwefelsäure aber mit grüner Farbe löst.

Die Bildung derartiger Körper ist also eine allgemeine Eigenschaft der Desoxybenzoïne.

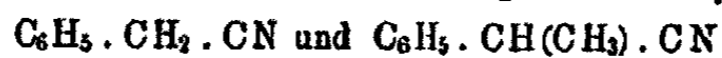
Die Substanzen sind durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Erwärmt man z. B. das Thiophenderivat mit rauchender Salpetersäure, so löst es sich klar auf und auf Zusatz von Wasser werden gelbe Flocken gefällt, welche dem ursprünglichen Körper äusserlich vollkommen gleichen, indessen ein Nitroderivat desselben sind, das mit concentrirter Schwefelsäure keine Farbenreaction mehr zeigt.

Die Moleculargrösse der Substanzen auf dem gewöhnlichen Wege zu bestimmen, ist leider durch ihre physikalischen Eigenschaften ausgeschlossen, dagegen erscheint es möglich, dass die Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode von Raoult, welche bei niedriger Temperatur vorgenommen wird, das Ziel wird erreichen lassen.

Ich bin zur Zeit durch andere Arbeiten so sehr in Anspruch genommen, dass ich die hier kurz beschriebenen Körper bisher einem näheren Studium nicht habe unterziehen können. Ich hoffe, dass mir dies später möglich sein wird, wollte indessen die Veröffentlichung dieser Notiz nicht länger verschieben, da die betreffenden Substanzen schon seit geraumer Zeit aufgefunden und in meinem Laboratorium oftmals dargestellt worden sind. Dies geschah namentlich, wenn es sich um Unterscheidung des primären von einem secundären Desoxybenzoïn handelte. Bei der grossen Aehnlichkeit, welche z. B. das Desoxybenzoïn selbst mit seinem nächsten, im Methyl substituirten Homologen zeigt, ist das total verschiedene Verhalten beider gegen Thiophosgen wohl das bequemste Mittel, um beide rasch und sicher zu unterscheiden <sup>1)</sup>.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Um das primäre von den secundären Benzylcyaniden zu unterscheiden, um z. B. die sehr ähnlichen und auch bei ziemlich nahe liegenden Temperaturen siedenden Nitrile der Phenyllessigsäure und Hydratropasäure:



zu erkennen — eine Aufgabe, die sich mir in der letzten sehr häufig stellte — ist das Thiophosgen nicht geeignet, doch bietet hier, wie ich gefunden habe,

56. G. Neumann: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Thalliums.

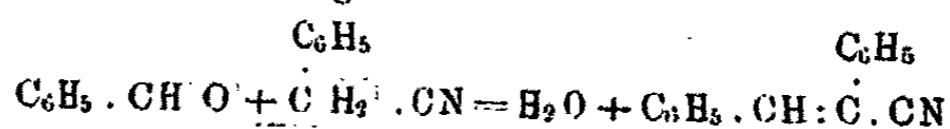
[Mittheilung aus dem anorganischen Laborat. der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Bei den analytischen Untersuchungen für eine experimentelle Arbeit, betitelt: »Ueber die Doppelsalze des Thallchlorids mit anderen Metallchloriden« hatte ich wiederholt Gelegenheit die vielen Mängel der bisher bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Thalliums kennen zu lernen. Es sei mir gestattet, indem ich mir vorbehalte eine Kritik über die Missstände und die Unbrauchbarkeit der zumeist angewendeten analytischen Wage an einem anderen Orte zu geben, kurz eine Bestimmungsweise anzuführen, die sich vor den bisher bekannten durch Genauigkeit der Resultate, durch Einfachheit der Operationen und am meisten durch die Schnelligkeit auszeichnet, mit der sie sich erledigen lässt<sup>1)</sup>.

die Condensation mit Bittermandelöl ein vorzügliches Mittel dar. Versetzt man Benzyleyanid mit Natriumäthylat (1.4 Theile Natrium auf 20 Theile abs. Alkohol) und Bittermandelöl [ganz in der Weise, wie es Claisen bei seinen schönen Synthesen mittelst Natriumäthylat beschrieben hat], so erwärmt sich das Gemisch, und beim Erkalten erstarrt es zu einem Krystallbrei von Phenylzimmtsäurenitril, welches auf diese Weise mit quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Die Reaction vollendet sich innerhalb weniger Augenblicke und liefert das Nitril nach der Gleichung:



Der Körper, welcher bei 88° C. schmilzt und ohne Zersetzung destillirt, soll bei anderer Gelegenheit näher beschrieben werden.

Die entsprechende Condensation tritt aber mit dem Nitril der Hydratropssäure [Methylphenyllessigsäure]  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$  nicht ein, welches auf Bitter-

mandelöl unter diesen Umständen nicht einwirkt. Dies verschiedene Verhalten kann zur raschen qualitativen Unterscheidung dienen, wird sich aber ebenso gut auch zur Trennung des primären von den secundären Benzylcyaniden benutzen lassen, da man aus einem Gemisch das Benzyleyanid durch Bittermandelöl in der Gestalt der festen und sehr hoch siedenden Benzylidenverbindung mit Leichtigkeit abscheiden kann.

V. M.

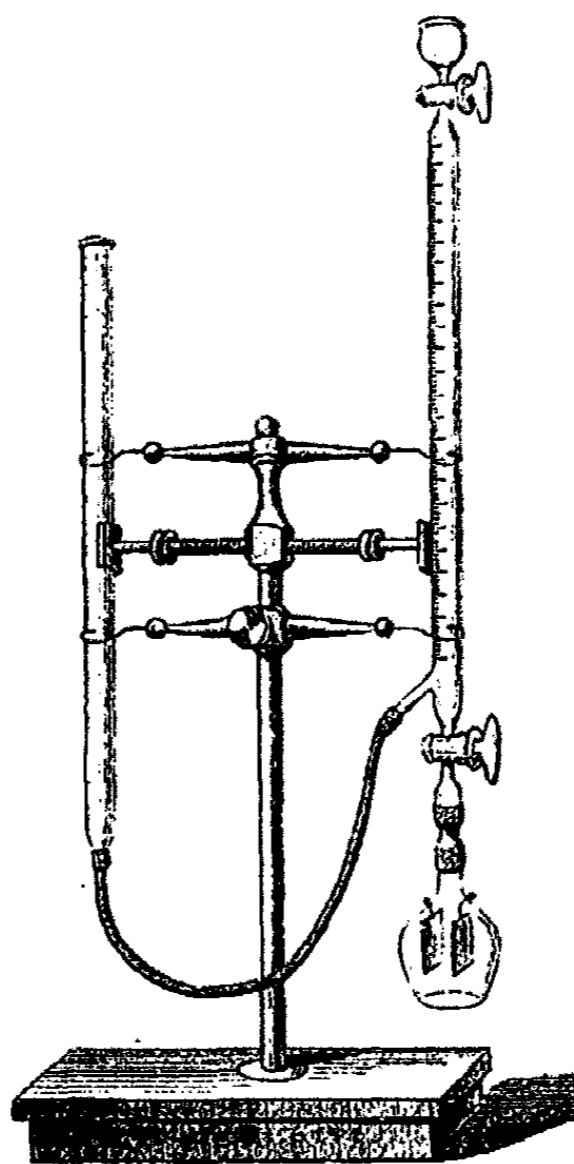
<sup>1)</sup> Ich zweifle nicht daran, dass diese von mir zu beschreibende analytische Methode auch für die Trennungen und quantitativen Bestimmungen anderer Metalle mit Vortheil zu benutzen ist.

Bekanntlich scheidet sich das Thallium <sup>1)</sup> als Metall aus einer mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung durch Elektrolyse quantitativ aus. Das gefällte Metall ist aber wegen seiner grossen Attractionskraft für den Sauerstoff der Luft als solches nicht zur Wägung geeignet <sup>2)</sup>. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass elektrolytisch ausgeschiedene Legirungen des Thalliums z. B. mit dem Quecksilber, Kupfer, Eisen oder Nickel, welche sich viel schwerer als das Element allein oxydiren sollen, zur gravimetrischen Bestimmung des Thalliums brauchbar seien. Aber diese Meinung bestätigte sich nicht, dagegen gelang es, das elektrolytisch gefällte Thallium durch die ihm äquivalente Menge Wasserstoff mit Hülfe des Hydrometers <sup>3)</sup> zu bestimmen.

Für diesen Zweck wurden Kölbchen <sup>4)</sup> von ca. 100 ccm Inhalt angefertigt, welche zwei sich gegenüberstehende ca. 9 ccm grosse Platinplatten enthalten. Von diesen Platinblechen gehen Platindrähte aus, die durch die Wandung des Kolbenhalses führen und in kleinen Ringen endigen (Fig. 1).

In diesen Gefässen wurden die mit ca. 5 g Ammoniumoxalat versetzten Thalliumsalze, schwach erwärmt, elektrolysiert. Die Stärke des zu verwendenden Stromes muss 0.1 Volt. sein. 0.6—0.8 g Metall scheiden sich in 7 Stunden fest haftend auf der Kathode aus. Die Beendigung der Elektrolyse wird durch das Verhalten der in dem Kolben befindlichen Flüssigkeit gegen Schwefelammonium erkannt. Da während der Elektrolyse das Ammoniumoxalat in Carbonat übergeht und dieses beim Zersetzen mit Säuren so bedeutende Mengen von Kohlensäure entwickelt, dass das Hydrometer die entbundene Gas-

Fig. 1.



<sup>1)</sup> Vergl. Classen, Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse, 2. Auflage, S. 67.

<sup>2)</sup> Vergl. Classen, Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse, 2. Auflage, S. 68.

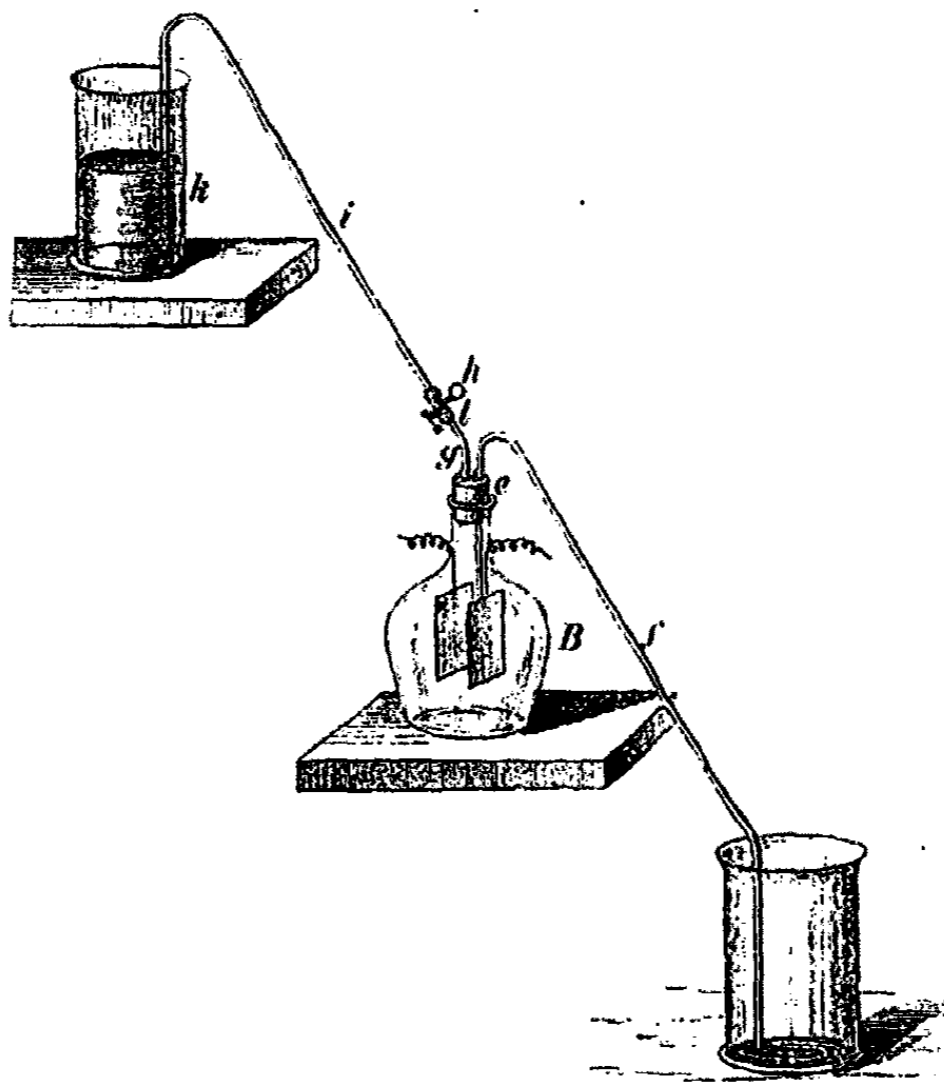
<sup>3)</sup> G. Neumann, Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie 1887, 531.

<sup>4)</sup> Solche Gefässe fertigt: Corn. Heinz, Aachen, Templergraben.

menge nicht zu fassen vermag, wird die Flüssigkeit durch Abhebern aus dem Zersetzungsgefäss entfernt. Es darf aber das Thallium aus oben angeführten Gründen nicht mit der Luft in Berührung kommen, daher muss man eben so viel Wasser, wie der Heber fortnimmt, in das Gefäss fliessen lassen.

Die Umständlichkeit dieses Verfahrens veranlasste mich, eine einfache, selbstthätige Waschvorrichtung zu construiren; sie besteht in Folgendem (Fig. II.):

Fig. II.



Das Kölbchen *B* wird durch den zweifach durchbohrten Stopfen *e* verschlossen, durch die eine Oeffnung geht der Heber *f*, durch die andere die kurze Röhre *g*; diese führt durch den mit Quetschhahn *h* versehenen Gummischlauch *l* nach dem gefüllten Heber *i*, dessen kurzer Schenkel in einen hochstehenden Behälter *k* taucht. Die Vortheile einer solchen Vorrichtung sind augenscheinlich. Ist ca. 1 L Wasser durch den Kolben *B* gegangen, so sind meist alle Salze aus demselben entfernt. Bemerkenswerth ist, dass das Waschen ohne Unterbrechung des Stromes geschehen und dass der Kolbeninhalt nach dieser Operation kurze Zeit stark erhitzt werden muss, damit die von den Elektroden absorbirte Gasmenge ausgetrieben werde. Nach Beendigung der Elektrolyse verbindet man das Kölbchen mit dem Hydrometer.

Die erhaltene Wasserstoffmenge wird nach der allgemein bekannten Formel auf 0° und 760 mm Druck reducirt und daraus die dem Gase äquivalente Menge Thallium gefunden.

Die mit dem Hydrometer erhaltenen Resultate sind sehr genau. Allerdings ist das Atomgewicht des Thalliums so gross, dass geringe Fehler beim Ablesen der Quantität Wasserstoff das Resultat deutlich wahrnehmbar beeinflussen, aber niemals ist der Fehler bei exactem Arbeiten grösser als 0.2 pCt.

Diese Methode lässt sich bei den Carbonaten, Nitraten, Sulfaten und Chloriden zur Bestimmung des Metalls allein und auch zur Bestimmung der mit ihm vergesellschaftet vorkommenden anderen Elemente verworthen. Von den vielen von mir nach dieser Methode gemachten Analysen führe ich nur die folgenden Resultate beim Thallsulfat ( $Tl_2SO_4$ ) an.

Analysen:

Berechnet für $Tl_2SO_4$	I.	II.	Gefunden	
			III.	IV.
Tl 80.98	81.13	81.05	81.12	81.09 pCt.

#### 57. Alex. Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[Siebente Mittheilung.]

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Aachen.)

(Eingegangen am 24. Januar.)

#### I.

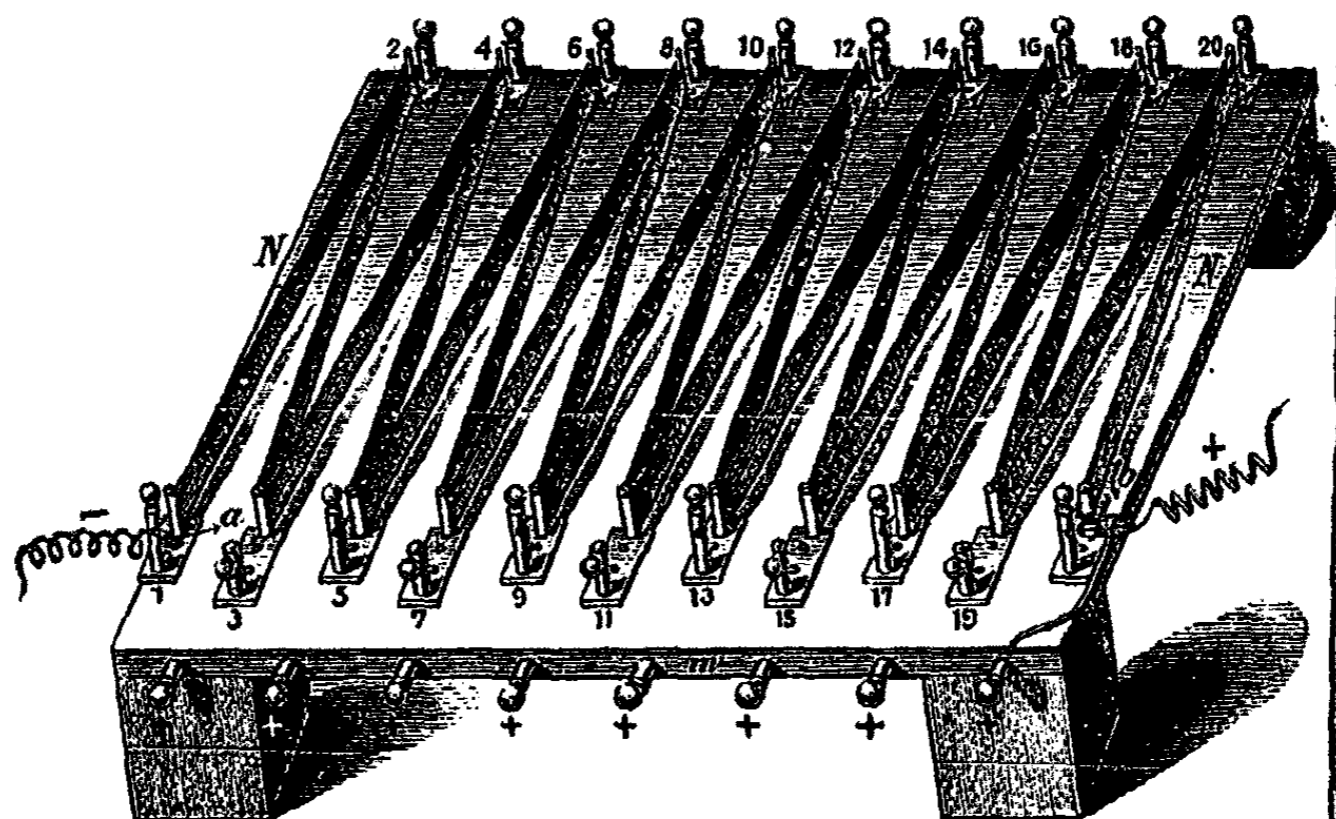
##### Apparat zur Reduction von Stromstärken.

Bei Anwendung von galvanischen Elementen zur Ausführung von Analysen ist man bekanntlich genöthigt, einen Widerstand in den Stromkreis der Batterie einzuschalten, wenn es sich darum handelt, den Strom auf ein bestimmtes Maass zu reduciren. In meinem Handbuch der chemischen Analyse durch Elektrolyse habe ich <sup>1)</sup> eine Anzahl von Rheostaten beschrieben, welche für gedachte Zwecke Verwendung finden können und sich bisher gut bewährt haben. Bei Aus-

<sup>1)</sup> S. 33 u. f.

führung mehrerer Bestimmungen gleichzeitig ist man natürlich gezwungen, mehrere Batterien zu bilden und in jeder derselben einen Rheostaten einzuschalten. Um sowohl eine Ersparniss in Beschaffung von Elementen, vor allem aber an Rheostaten zu ermöglichen, habe ich einen sehr einfachen Apparat<sup>1)</sup> construiert, welcher gestattet, mit ein und derselben Batterie eine Anzahl von Versuchen gleichzeitig auszuführen. Dieser Apparat ist dem früher beschriebenen<sup>2)</sup>, für

Fig. 1.



Maschinenstrom eingerichteten Rheostaten nachgebildet, mit dem Hauptunterschiede, dass statt des Messingsiebwerstandes, ein solcher von feinmaschigem Neusilberdrahtnetz angewendet wurde. Die Einrichtung erhellt aus Fig. 1 ( $\frac{1}{2}$  nat. Grösse). Der Strom der Batterie tritt bei *a* ein, derselbe circulirt in dem Neusilberwiderstand *N* und geht bei *b* zur Batterie zurück. Zur Ausführung von Elektrolysen kann man die als negative Elektrode dienende Platinschale beliebig mit den Polschrauben 1 bis 20 verbinden, während das als positive Elektrode dienende Platinblech mit den mit + bezeichneten Polschrauben verbunden wird. Der Apparat gestattet demnach die Ausführung von 8 verschiedenen Versuchen gleichzeitig. Die Brauchbarkeit desselben zu analytischen Zwecken wurde durch folgende, von

<sup>1)</sup> Der Mechaniker des Laboratoriums, G. Meyer, liefert denselben zum Preise von 15 M.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1787.

Hrn. Rob. Nörrenberg angestellte Versuche dargethan. Um zunächst die Stromstärke an den mit 1 bis 20 bezeichneten Klemmen zu bestimmen, wurden in 6 gleich grossen Platinschalen, unter Anwendung von Kupferelektroden <sup>1)</sup>, je 150 ccm 15procentige Kupfersulfatlösung in gleichen Zeiträumen, 7 Minuten, durch den Strom zersetzt. Als Stromerzeuger diente eine aus 5 Bunsen'schen Elementen bestehende Batterie, welche beim ersten und zweiten Versuch 56 ccm, beim dritten Versuch 68 ccm Knallgas in der Minute lieferte.

#### Versuch I.

Klemme 1	0.5064 g Cu = 3.75 Ampère.
» 2	0.3507 » » = 2.617 »
» 3	0.2873 » » = 2.085 »
» 4	0.2358 » » = 1.711 »
» 5	0.1857 » » = 1.348 »
» 6	0.1453 » » = 1.054 »
» 7	0.1341 » » = 0.973 »
» 8	0.1128 » » = 0.818 »

#### Versuch II.

Klemme 7	0.2213 g Cu = 1.606 Ampère.
» 8	0.1622 » » = 1.177 »
» 9	0.1356 » » = 0.984 »
» 10	0.1083 » » = 0.786 »
» 11	0.0846 » » = 0.614 »
» 12	0.0744 » » = 0.576 »
» 13	0.0506 » » = 0.367 »
» 14	0.0410 » » = 0.295 »

#### Versuch III.

Klemme 13	0.1993 g Cu = 1.446 Ampère.
» 14	0.1304 » » = 0.946 »
» 15	0.1276 » » = 0.926 »
» 16	0.0855 » » = 0.620 »
» 17	0.0605 » » = 0.439 »
» 18	0.0385 » » = 0.280 »
» 19	0.0314 » » = 0.227 »
» 20	0.0136 » » = 0.098 »

Aus einer Anzahl von quantitativen Analysen, welche Hr. Nörrenberg mit dem neuen Apparat ausgeführt hat, greife ich folgende heraus.

<sup>1)</sup> 6 cm Durchmesser, 2 mm Dicke. Der Durchmesser der Platinschalen betrug 9 cm, der Abstand der Elektroden 2,5 cm.

## Versuchsreihe I.

Der Apparat wurde mit einer Batterie aus 5 Bunsen'schen Elementen bestehend, welche 62 ccm Knallgas lieferten, verbunden und 8 Eisenbestimmungen zu gleicher Zeit ausgeführt. Nach 6 Stunden war der Versuch beendet.

Angewendet	Gefunden		
Mohr'sches Salz:	Eisen:		
1.2918 g	0.1846 g = 14.30 pCt.	Klemme 2	24 ccm Knallgas.
1.4360 »	0.2059 » = 14.33 »		25 » »
1.1926 »	0.1708 » = 14.32 »		24 » »
1.1964 »	0.1700 » = 14.30 »	Klemme 3	16.8 » »
1.2945 »	0.1851 » = 14.30 »		16.6 » »
1.3218 »	0.1892 » = 14.31 »		17.2 » »
1.2931 »	0.1854 » = 14.34 »	Klemme 4	13.2 » »
1.3255 »	0.1895 » = 14.30 »		13.4 » »

Nach Beendigung der Versuche lieferte die Batterie (ohne Widerstand) noch 50 ccm Knallgas.

## Versuchsreihe II.

Es wurden 3 Nickel- und 5 Kupferbestimmungen zu gleicher Zeit durchgeführt. Die Stromstärke der aus 5 Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie entsprach 65 ccm Knallgas.

Angewendet	Gefunden		Knallgas
Nickelammoniumsulfat	Nickel		
1.2848 g	0.1963 g = 15.28 pCt.	Klemme 2	21.5 ccm
1.4341 »	0.2201 » = 15.35 »		24.0 »
1.2008 »	0.1842 » = 15.34 »		22.5 »
Kupfervitriol	Kupfer		
1.1531 g	0.2910 g = 25.23 pCt.	Klemme 7	2.5 »
0.9787 »	0.2476 » = 25.30 »		2.5 »
1.0092 »	0.2556 » = 25.32 »		2.5 »
0.9938 »	0.2515 » = 25.30 »	Klemme 8	2.0 »
1.0088 »	0.2550 » = 25.27 »		2.0 »

## Versuchsreihe III.

Dieselbe bestätigt die Anwendbarkeit des Apparates zur gleichzeitigen Bestimmung von Nickel, Antimon und Kupfer. Die Gesamtzahl betrug wiederum 8. Die aus 5 Bunsen'schen Elementen bestehende Batterie lieferte 65 ccm Knallgas in der Minute.



Angewendet	Gefunden			
Nickelammoniumsulfat	Nickel			
1.3022 g	15.30 pCt.	Klemme 3	21.0 ccm Knallgas,	
1.1520 »	15.27 »			22.0 »
1.4891 ..	15.32 »			22.0 »
Antimontrisulfid	Antimon			
0.1609 g	71.44 pCt.	Klemme 9	1.0 »	
0.1691 »	71.47 »			1.0 »
0.1626 ..	71.49 »			1.0 »
Kupfervitriol	Kupfer			
0.2527 g	25.30 pCt.	Klemme 7	3.6 »	
0.2550 »	25.30 ..			3.6 »

Die Stromstärke der Batterie betrug nach Beendigung der beiden letzten Versuchsreihen annähernd die Hälfte.

Diese Versuche beweisen deutlich die praktischen Vorzüge der neuen Rheostaten. Will man 8 Eisenbestimmungen gleichzeitig (Reihe I), wie bisher ausführen, so gehören hierzu ebenso viele Rheostate und mindestens 16 Elemente. Zu 3 Nickel- und 5 Kupferbestimmungen gleichzeitig sind erforderlich, 16 Bunsen'sche Elemente und 8 Rheostate bzw. 6 Elemente, 3 Rheostate und 5, aus je 3—4 Meidinger'schen Elementen gebildete Batterien, letztere zur Bestimmung des Kupfers. Ähnlich verhält es sich mit den Analysen, welche unter III aufgeführt sind.

## II.

### Voltameter.

Bei der quantitativen Bestimmung einzelner Elemente und der Trennung derselben durch Elektrolyse, kommt es, wie ich in früheren Mittheilungen bereits ausführte, auf das Einhalten bestimmter Stromstärken wesentlich an.

Zur Messung der Stromstärke eignet sich für diese Zwecke das Voltameter besser als die auf magnetische Wirkungen des Stromes basirenden Instrumente. Die bisher gebräuchliche Form des Voltameters<sup>1)</sup> zeigt sich wenig bequem, abgesehen davon, dass beim Ablesen des Gasvolums im Eudiometer der Druck ganz unberücksichtigt bleibt. Füllt man daher die Messröhre nicht vor einem jeden Versuch ganz mit Wasser an, so fallen die Angaben bei ein und derselben Stromstärke verschieden aus, je nach der Menge von Knallgas, welche das Eudiometer bereits enthält.

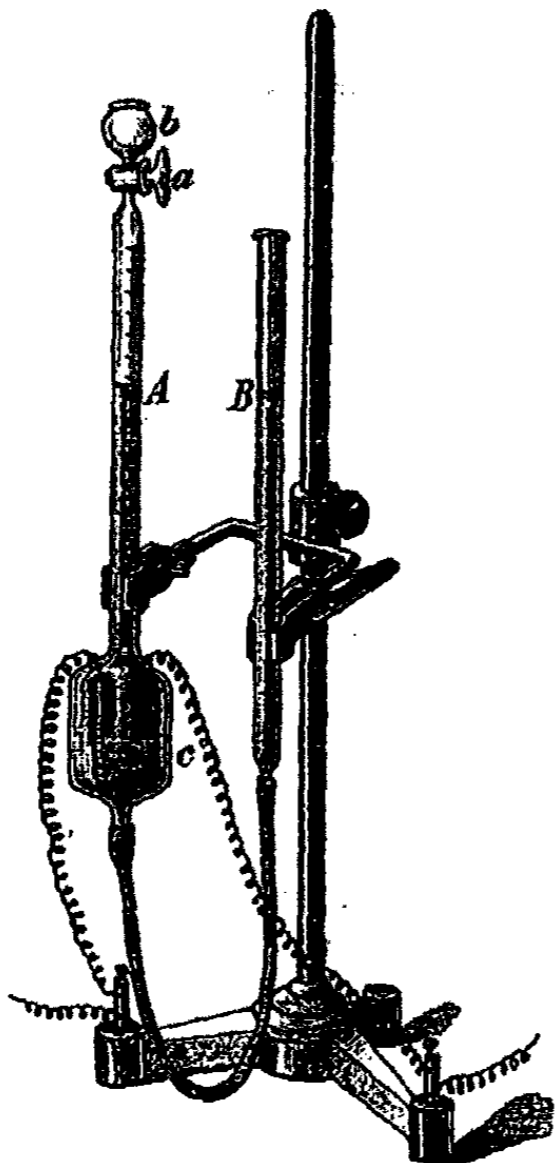
J. Walter<sup>2)</sup> hat einen Apparat für elektrolytische Analyse construirt, welcher um vieles handlicher als der bisher gebräuchliche,

<sup>1)</sup> Siehe Classen, Handbuch der Elektrolyse. 2. Aufl. S. 40.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chemie 1835, 586.

und auch frei von dem erwähnten Fehler ist. In der von Walter vorgeschlagenen Form lässt sich der Apparat aber nicht verwenden, da die Strommessungen, welche meinen elektrolytischen Methoden zu Grunde liegen, auf Anwendung eines Voltameters mit Platinelektroden von 31 mm Länge, 13 mm Breite und 20 mm Abstand von einander sich beziehen. Hr. Dr. Neumann, Privatdocent an hiesiger Hochschule, hat nun den Walter'schen Apparat entsprechend modificirt.

Fig. 2.



Das in Figur 2 abgebildete Voltameter<sup>1)</sup> besteht aus einer in  $\frac{1}{10}$  ccm getheilten, 40 ccm fassenden Röhre A. Die Theilung beginnt unter dem Hahn a. Unterhalb der Graduierung erweitert die Röhre sich derartig, dass sie bequem die 31 mm langen und 13 mm breiten Platinelektroden, in dem erwähnten Abstände von einander, aufzunehmen vermag. Das dadurch entstehende cylindrische Gefäss c verjüngt sich alsdann wieder, und steht durch einen Gummischlauch mit dem Niveauröhr B in Verbindung. Von den Platinelektroden führen durch die Wandung von c Platindrähte, deren Enden ösenförmig umgebogen sind. Es ist zweckmässig, den Apparat in dem aus der Figur ersichtlichen Stativ zu befestigen. Das Voltameter wird mit verdünnter Schwefelsäure vom specifischem Gewicht 1.22 gefüllt, und durch Heben der Niveauröhre B und Oeffnen des Hahnes a, die Säure bis zur Nullmarke gedrängt. Der

kleine Trichter b nimmt die event. über den Gashahn steigende Säure auf. Nachdem a geschlossen ist, verbindet man die Elektroden mit den Elementen und entwickelt Knallgas, dessen Menge man nach Unterbrechung des Stromes und Einstellen in das Niveau erfährt. Ehe man das Niveau einstellt, ist der Apparat schwach zu erschüttern und so lange zu warten, bis alle Gasblasen in der Messröhre aufgestiegen sind.

<sup>1)</sup> Zu beziehen durch Corn. Heinz, Templergraben, Aachen.

## III.

## Stativ für Elektrolyse.

Zur Aufnahme von Anode und Katode dienten ursprünglich, nach einem Vorschlage von anderer Seite, zwei besondere Gestelle. Dieses habe ich zu einem einzigen Stativ vereinigt, welches mit einem zur Aufnahme der Platinschale bestimmten Metallring, und einem zur Befestigung der positiven Elektrode bestimmten, isolirten Arm aus Glas versehen wurde<sup>1)</sup>. Der Gebrauch dieses Statives hat jedoch den Uebelstand, dass das Messingstativ, an welchem Ring und Glasarm befestigt sind, von den Dämpfen im Laboratorium stark angegriffen wird, was Contactunterbrechung während der Elektrolyse zur Folge haben kann. Seit längerer Zeit hat sich das in Fig. 3 abgebildete Stativ sehr gut bewährt. Ring und Arm sind an einer Glasstange *G* verstellbar befestigt, *n* wird mit dem negativen, *p* mit dem positiven Pole verbunden. Die positive Elektrode selbst wird bei *e* befestigt. Will man statt einer Platinschale einen Platinconus zur Abscheidung eines Metalls verwenden, so befestigt man an der Glasstange zwei Arme, wie dies aus Fig. 4 ersichtlich ist. Diese Anordnung ist besonders zweck-

Fig. 3.

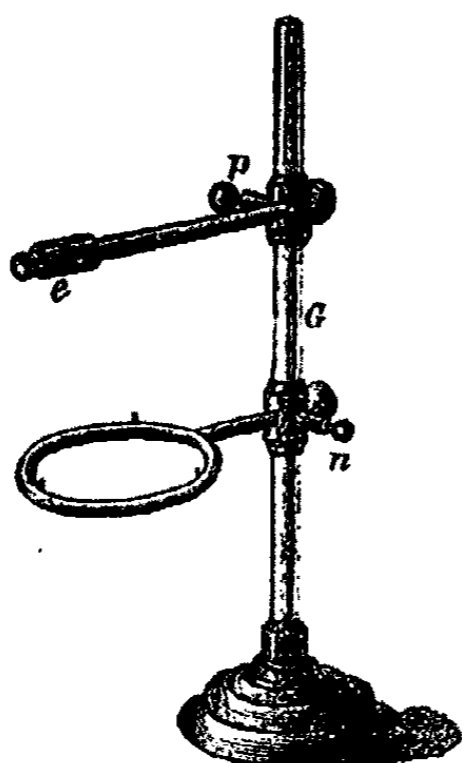
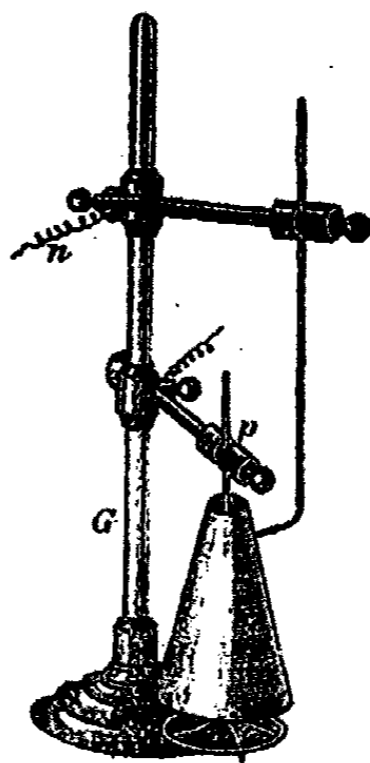


Fig. 4.



mässig, wenn es sich darum handelt, aus sauren Lösungen Metalle auszuscheiden. Anstatt mit Hilfe zweier Heber das Auswaschen des Metalls ohne Unterbrechung des Stroms zu bewirken<sup>2)</sup>, was zur Bestimmung anderer Metalle, Eindampfen grosser Flüssigkeitsmengen

<sup>1)</sup> Siehe das betr. Handbuch über Elektrolyse, 2. Aufl.

<sup>2)</sup> Classen, Handbuch der Elektrolyse, 2. Aufl. S. 47.

nach sich zieht, hebt man das Gestell mit den Elektroden rasch aus der Flüssigkeit heraus, senkt dasselbe in ein geeignetes, theilweise mit Wasser gefülltes Glas und entfernt alsdann das Wasser an der negativen Elektrode durch Aufspritzen von Alkohol.

## IV.

## Positive Elektrode.

Als Anode habe ich s. Z. ein mässig dickes Platinblech von 4.5 cm Durchmesser, welches an einem genügend starken Platindraht leitend befestigt ist, vorgeschlagen<sup>1)</sup>. Bei Anwendung dieser Elektrode zur Zersetzung von Eisenlösungen zeigt es sich, dass, infolge Vereinigung einer Anzahl Gasbläschen zu einer Gasblase unterhalb der Anode und Platzen derselben am Rande der Schale, eine genügende Menge von Lösung verspritzt wird, um das die Schale bedeckende Uhrglas an den nicht befeuchteten Stellen nach und nach mit einer Eisenoxydschicht zu überziehen, was geringen Verlust zur Folge hat. Dieser Uebelstand macht sich besonders geltend, wenn man in der Wärme elektrolysiert oder wenn die Elektrolyse längere Zeitdauer hat, wie beispielsweise bei der Trennung von Eisen und Mangan. Für solche Fälle ist es zweckmässig, das Platinblech mit Hilfe eines Korkbohrers zu durchlöchern, so dass die Gasbläschen direct aufwärts gelangen.

## V.

## Bestimmung von Kupfer bei Gegenwart von Arsen.

In den Laboratorien der Kupferhütten wird heute fast ausschliesslich die elektrolytische Bestimmung des Kupfers jeder anderen Methode vorgezogen. Dieselbe bietet auch nicht die geringsten Schwierigkeiten und liefert vorzüglich genaue Resultate, wenn in den zu untersuchenden Hüttenproducten kein Arsen oder nur Spuren davon enthalten sind. Bei einer mehr als 0.2 pCt. betragenden Menge von Arsen findet man nach beendeter Elektrolyse das Kupfer mehr oder weniger dunkel gefärbt, so dass die Wägung ein zu hohes Resultat ergibt. Es ist nun von anderer Seite vorgeschlagen worden, die getrocknete Elektrode zur Verflüchtigung des Arsens kurze Zeit zu glühen, das rückständige Kupferoxyd zu lösen und die Elektrolyse zu wiederholen. Dieses Verfahren mag bei sehr geringen Mengen von Arsen mit Erfolg anwendbar sein. Diesbezügliche Versuche, mit arsenreicheren Kiesen u. s. w., ausgeführt, zeigten zunächst, dass bei grösserem Arsengehalt die Ausscheidung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung überhaupt nicht quantitativ ist, dass es ferner in keinem

<sup>1)</sup> Ebendasselbst S. 46.

Falle gelingt, in erwähnter Art grössere Mengen von Arsen durch Erhitzen zu verflüchtigen. Nach schwachem Glühen der Elektrode resultirt stets ein in Salpetersäure unlöslicher Rückstand auf derselben. Die Elektrolyse der gewonnenen Lösung liefert auch kein befriedigendes Resultat.

Bei Gegenwart von Arsen ist daher zur Bestimmung des Kupfers ein Umweg bisher unvermeidlich gewesen<sup>1)</sup>. Die Bestimmung von Kupfer in arsenhaltigen Erzen u. dergl. bietet nun keinerlei Schwierigkeiten mehr, wenn man dieselben zunächst mit Brom behandelt; hierdurch lässt sich alles Arsen als Arsenbromür verflüchtigen. Zur Prüfung der Richtigkeit hat Hr. Nörrenberg die folgenden Versuche ausgeführt. Metallisches Kupfer und metallisches Arsen, beide durch Elektrolyse erhalten, wurden in salzsaurem Brom<sup>2)</sup> gelöst, und je nach der Menge von Arsen, 3- bis 4 mal auf Zusatz von Bromlösung im Wasserbade eingedampft. Um die rückständige Bromverbindung des Kupfers zu zersetzen, wurde mit Schwefelsäure erhitzt, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, die nöthige Menge Salpetersäure hinzugefügt und elektrolysiert.

Angewendet		Gefunden
Kupfer	Arsen	Kupfer
0.3937 g	+ 0.0340 g	0.3938 g
0.3433 -	+ 0.0105 -	0.3435 »
0.1211 -	+ 0.0115 -	0.1211 »
0.3370 -	+ 0.0240 -	0.3370 »

Die Flüssigkeiten der Versuche 1 und 4 wurden nach beendeter Elektrolyse besonders auf Arsen geprüft und ganz frei davon gefunden.

Aus geschwefelten Erzen lässt sich das Arsen durch wiederholtes Erwärmen mit einigen Kubikcentimetern Brom in genügender Menge entfernen, um das Kupfer frei von Arsen abscheiden zu können. In gerösteten Erzen dagegen gelingt die Entfernung mit reinem Brom nicht, wohl durch mehrmaliges Eindampfen derselben mit einer Lösung von Brom in Salzsäure.

Arsenhaltige Abbrände wurden zunächst in der oben ange deuteten Art (Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff, siehe Anmerkung 1, analysirt und folgende Resultate erhalten:

<sup>1)</sup> Die Flüssigkeit, welche das Arsen als Arsen säure enthalten muss, wird mit Schwefelwasserstoff ohne Erwärmung gefällt, der Niederschlag rasch abfiltrirt, ausgewaschen und mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Nach dem Verdünnen mit Wasser elektrolysiert man wie gewöhnlich mit einem Strom entsprechend 3—4 cem Knallgas in der Minute.

<sup>2)</sup> Gesättigte Lösung von Brom in Salzsäure.

Angewendet	Gefunden
6.5918 g	4.35 pCt. Kupfer
6.6357 »	4.36 » »
7.2496 »	4.32 » »

Dieselben Abbrände wurden zweimal mit salzsaurem Brom im Wasserbade eingedampft, das doppelte Gewicht an conc. Schwefelsäure hinzugefügt, zuerst im Wasserbade, dann im Sandbade bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt, nach dem Erkalten 30 ccm Salpetersäure (1.2 spec. Gewicht) und Wasser hinzugefügt. Die filtrirte Lösung lieferte bei der Elektrolyse:

Angewendet	Gefunden
5.7375 g	4.33 pCt. Kupfer
6.4712 »	4.37 » »
5.7096 »	4.33 » »
4.5616 »	4.33 » »

Zu Anfang der Elektrolyse scheidet sich kein Kupfer aus, erst nachdem der grösste Theil des Eisenoxydsalzes zu Eisenoxydulsalz durch den Strom umgesetzt ist, beginnt die Kupferausscheidung. Bei bleireichen Producten ist es zweckmässig, die schwefelsaure Lösung (wie oben erhalten) zunächst zu filtriren und dem Filtrate die nöthige Menge von Salpetersäure hinzuzufügen.

## VI.

### Trennung von Kupfer und Blei.

Dass bei Gegenwart einer genügenden Menge von Salpetersäure, aus einer Kupfer und Blei enthaltenden Lösung, ersteres als Metall an der negativen, und Blei als wasserhaltiges Superoxyd an der positiven Elektrode ausgeschieden wird, ist bekannt<sup>1)</sup>. Es fehlte indessen noch an bezüglichen Erfahrungen, ob dieses Verhalten zur Trennung beider Metalle unter allen Verhältnissen angewendet werden kann, da zur Abscheidung grösserer Mengen von Bleisuperoxyd die Platinschale als positive Elektrode und die relativ kleine Anode zur Kupferabscheidung dienen muss. Bislang wurde die Methode nur bei Anwesenheit geringer Kupfermengen als ausführbar bezeichnet<sup>2)</sup>. Hr. Dr. Messinger hat auf meine Veranlassung die Bedingungen festgestellt, welche einzuhalten sind, wenn es sich um Bestimmung grösserer Mengen von Kupfer und Blei nebeneinander handelt. Als positive Elektrode diente die Platinschale von bekannter Dimension<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Siehe Classen: Handbuch der Elektrolyse. 2. Aufl., S. 67 und 91.

<sup>2)</sup> *ibid.* S. 91.

<sup>3)</sup> *ibid.* S. 45.

und als negative Elektrode ein Platinblech (s. oben IV). In der circa 120 ccm betragenden Lösung beider Metalle wurden 30 bis 40 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 hinzugefügt und elektrolysiert. Es erwies sich als zweckdienlich, die Elektrolyse mit einem Strom, entsprechend 0.1 ccm Knallgas in der Minute<sup>1)</sup> einzuleiten und denselben auf circa 3 ccm Knallgas zu verstärken, sobald sich eine ziemlich starke Schicht von Bleisuperoxyd auf der Platinschale abgeschieden hat. Nach beendeter Ausfällung fügt man zur Bedeckung des Bleisuperoxyds, etwa 10 ccm Wasser hinzu, und lässt den Strom noch etwa eine Stunde lang einwirken. Schliesslich wäscht man zur Entfernung der Salpetersäure mit Wasser, ohne Unterbrechung des Stroms aus, entfernt das Wasser von Schale und Platinblech durch Alkohol und trocknet das Superoxyd bei 110° bis zum constanten Gewicht. Das Bleisuperoxyd haftet sehr fest, wie ein Metallüberzug, an der Platinschale, selbst wenn die Menge desselben weit mehr als 0.2 g beträgt.

Die folgenden Versuche mögen die Anwendbarkeit des Verfahrens darthun.

Angewendet:		Gefunden:		In Procenten ausgedrückt:			
Blei-nitrat	Kupfer-sulfat <sup>2)</sup>	PbO <sub>2</sub>	Cu	Berechnet:		Gefunden:	
				Pb	Cu	Pb	Cu
0.2066 g	1.0352 g	0.1491 g	0.2620 g	62.51	25.39	62.50	25.30
0.2546 »	1.6354 »	0.1840 »	0.4138 »	—	—	62.58	25.50
0.2095 »	1.3513 »	0.1515 »	0.3425 »	—	—	62.60	25.35
0.2031 »	1.0572 »	0.1468 »	0.2675 »	—	—	62.59	25.30

Angewendet:		Gefunden:		In Procenten ausgedrückt:			
Blei-nitrat	metall. Kupfer <sup>3)</sup>	PbO <sub>2</sub>	Cu	Berechnet:		Gefunden:	
				Pb	Cu	Pb	Cu
0.2709 g	0.2584 g	0.1955 g	0.2583 g	62.51	100	62.50	99.96
0.1723 »	0.2584 »	0.1246 »	0.2584 »	—	—	62.62	100
0.1543 »	0.2584 »	0.1115 »	0.2583 »	—	—	62.58	99.96
0.1070 »	0.2584 »	0.0773 »	0.2583 »	—	—	62.51	99.96
0.1475 »	0.2584 »	0.1066 »	0.2582 »	—	—	62.59	99.92

Aachen, im December 1887.

<sup>1)</sup> Zur Ausführung dienten Meidinger'sche Elemente.

<sup>2)</sup> Das durch Umsetzung entstandene Bleisulfat wurde vor der Elektrolyse durch Erwärmen der mit Salpetersäure versetzten Flüssigkeit in Lösung gebracht.

<sup>3)</sup> In Kupferrnitrat enthalten: Gehalt durch Elektrolyse ermittelt.

58. Alex. Classen: Ueber eine neue quantitative Methode zur  
Trennung des Titans von Eisen.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule  
zu Aachen.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Als Reagens zur Erkennung des Titans schlug Schön<sup>1)</sup> im Jahre 1870 das Wasserstoffsperoxyd vor, welches sowohl die gefällte Titansäure, als auch die Lösungen desselben gelb bis rothgelb färbt. Diese Reaction, welche, wie Schön zuerst beobachtete, auch umgekehrt zur Nachweisung von Wasserstoffsperoxyd dienen kann und, wie Richarz<sup>2)</sup> kürzlich nachgewiesen hat, die empfindlichste Reaction für dasselbe bildet, ist nur anwendbar, wenn in der Lösung keine Metallsalze sind, welche durch Wasserstoffsperoxyd ebenfalls ihre Farbe verändern. In den meisten Fällen beschränkt sich daher die Anwendung des Wasserstoffsperoxyds auf nähere Prüfung einer durch Kochen entstandenen Abscheidung von Titansäure. Ueber die Natur der durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Titansäure entstehenden Verbindung haben Piccini<sup>3)</sup> und Weller<sup>4)</sup> Versuche angestellt. Ersterer behandelte eine Lösung von Titansäure in Schwefelsäure mit Baryumsperoxyd; die entstandene rothe Lösung wurde vom Baryumsulfat abfiltrirt und mit alkoholischer Kalilauge gefällt. Die Analyse des erhaltenen grüngelben Pulvers führte zu den verschiedensten Formeln:  $Ti_6O_{11}$ ,  $Ti_4O_9$ ,  $Ti_3O_7$ ,  $Ti_2O_5$ . Piccini fasste diese Verbindungen als aus einem bis vier Molekülen Titansäure mit einem Molekül  $TiO_3$  bestehend auf. Offenbar hat derselbe nur Gemische von Titansäure mit dem gelben Körper, welchen derselbe als Hypertitansäure bezeichnet, unter Händen gehabt. Versetzt man nämlich eine Titansäurelösung mit Wasserstoffsperoxyd, so entsteht auf Zusatz von Kalilauge ein grüngelb bis intensiv rothgelb gefärbter Niederschlag, je nach der Menge des zugefügten Wasserstoffsperoxyds. Diese Niederschläge enthalten Titansäure und Sauerstoff in den wechselnden Verhältnissen. Verfäht man aber in der Art, dass man eine Titanlösung mit einem grossen Ueberschuss einer concentrirten Wasserstoffsperoxydlösung versetzt und unter Umrühren Kalilauge hinzugebt, so löst sich der entstandene Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auf. Die, je nach der Menge von Titan mehr oder weniger gelb gefärbte Flüssigkeit bleibt oft tagelang

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, 41 u. 330.

<sup>2)</sup> Ann. Phys. u. Chemie, Neue Folge XXXI, 916.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2221 u. XVI, 1216.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 2599.



völlig klar; nach und nach scheidet sich aus derselben ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag aus. Letzterer bildet sich sofort, wenn man die Kalilauge mittelst Salzsäure oder Schwefelsäure theilweise neutralisirt. Ammoniak und Ammoniumcarbonat verhalten sich ähnlich wie Kalilauge.

Weller liess sowohl auf frisch gefällte Titansäure, als auf eine Lösung derselben Wasserstoffsperoxyd einwirken; die Lösung wurde zur Isolirung des gelben Körpers mit Ammoniak gefällt. Das erhaltene Präparat enthielt auf je ein Molekül Titansäure 0.61, 0.75, 0.81, im Maximum 0.86 Atome Sauerstoff. Da Weller unzureichende Mengen von Wasserstoffsperoxyd bezw. Ammoniak angewendet hat, so enthielten die Niederschläge ebenfalls unzersetzte Titansäure, wenn auch weniger, als die von Piccini erhaltenen Verbindungen. Die gefundenen Sauerstoffmengen weichen von dem Gehalte an Sauerstoff, welche die Verbindung  $TiO_3$  erfordert, noch erheblich ab.

Zur Isolirung der gelben Titanverbindung wurde das oben erwähnte Verhalten der Titanlösungen, bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd sowohl gegen Ammoniak und Ammoniumcarbonat, wie gegen Kalilauge benutzt. Reines Titanchlorid wurde tropfenweise in verdünnten Alkohol unter Umrühren eingetragen und die klare, stark verdünnte Lösung mit Wasserstoffsperoxyd versetzt. Es wurde in der Art verfahren, dass die alkoholische Titanlösung in eine Anzahl grosser Bechergläser vertheilt und die einzelnen Portionen mit etwa dem 50 fachen Volumen an Wasserstoffsperoxyd versetzt wurden. Durch Versetzen mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder Kalilauge im Ueberschuss entstanden gelb oder stark rothgelb (bei Ammoniak) gefärbte Auflösungen, aus welchem sich nach längerem Stehen lebhaft gelb gefärbte Niederschläge ausschieden. In mehreren Fällen wurde der Niederschlag auch durch Abstumpfen des Alkalis mit verdünnter Schwefelsäure hervorgerufen. Nach beendeter Fällung wurde die klare Lösung abgehebert und die Niederschläge durch Decantation ausgewaschen. Der gelbe Körper zeigt die Eigenthümlichkeit, Wasser und Salze in grosser Menge zurückzubehalten. So enthält der vollständig ausgewaschene Niederschlag noch erhebliche Antheile von Chloriden und Sulfaten und der scheinbar trockene Niederschlag grosse Mengen von Wasser mechanisch beigemischt<sup>1)</sup>. Versucht man beispielsweise den anscheinend trockenen Niederschlag im Mörser oder auf einer Thonplatte zu verreiben, so erhält man eine völlig flüssige gelbe Masse. Auf der Thonplatte erstarrt dieselbe sehr bald,

<sup>1)</sup> Fällt man die mit Wasserstoffsperoxyd versetzte Titanchloridlösung mit Baryt- oder Kalkwasser, so entstehen stark voluminöse, gelbe Niederschläge, welche beim Auswaschen mit Wasser fortwährend Baryum und Calcium abgeben, sodass eine reine Verbindung nicht erhalten werden kann.

giebt indess nur einen geringen Theil des Wassers ab, so dass man die Substanz wiederholt mit dem Pistill verarbeiten muss.

Hr. Dr. Messinger hat das Verhältniss von Titansäure und Sauerstoff in einer grossen Anzahl lufttrockener Niederschläge untersucht und beispielsweise folgende Zahlen erhalten:

TiO <sub>2</sub>	O	pCt.	Atome O auf 1 Mol. TiO <sub>2</sub>
0.2669	0.0483	= 15.2	= 0.913
0.265	0.0489	= 15.57	= 0.935
0.1304	0.0258	= 16.5	= 0.991
0.1534	0.0383	= 16.49	= 0.990

Der theoretische Sauerstoffgehalt der Verbindung TiO<sub>2</sub> beträgt 16.64 pCt.<sup>1)</sup>

Behandelt man den durch Ammoniak gefällten Körper wiederholt mit Wasserstoffsuperoxyd und trocknet denselben nach dem Absaugen tagelang über Phosphorsäureanhydrid, so erhält man ein gelbes, staubtrockenes Pulver, welches indess stets erhebliche Mengen Wasser enthält. Hr. Dr. Bongartz, welcher Präparate verschiedener Darstellung untersuchte, fand u. A.:

TiO <sub>2</sub>	O	pCt. O	Atome O
0.254	0.0465	= 15.47	0.917
0.4872	0.0887	= 14.4	0.913

Der Procentgehalt an Sauerstoff und Titansäure, auf eingewogene Substanz berechnet, betrug bei verschiedenartig dargestellten Präparaten:

	O	TiO <sub>2</sub>
I.	11.0 pCt.	60.1 pCt.
II.	10.2 "	56.0 "
III.	10.57 "	65.7 "
IV.	11.87 "	72.6 "

Bei dem Präparat No. II kommt der Gehalt an Sauerstoff und Titan dem Gehalte einer Verbindung TiO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O oder Ti(OH)<sub>2</sub> am nächsten. Die Formel verlangt 10.5 pCt. Sauerstoff und 54.02 pCt. TiO<sub>2</sub>. Die Analysen I, III und IV beweisen, dass bei fortgesetztem Trocknen mit dem Hydratwasser auch Sauerstoff verloren geht.

Die Unbeständigkeit der Verbindung selbst, wie die ihrer Salze, sind Ursache, dass die wirkliche Natur derselben nicht mit voller Gewissheit zu ergründen ist.

Das Verhalten der Verbindung gegen Alkalihydroxyde lässt sich sowohl zur qualitativen Erkennung neben Eisen (und allen anderen, durch Alkalihydroxyden fällbaren Metallen), als auch zur quantitativen Bestimmung des Titans verwerthen. Ein directer Nachweis von Titan

<sup>1)</sup> Titan = 48.

beispielsweise neben Eisen, dem steten Begleiter des Titans, war bislang nicht möglich, da die Farbe der Eisenoxydsalze die Erkennung des Titans verhindert. Um die Methode zu prüfen, wurden 5 g reines Eisen (durch Elektrolyse erhalten) in Königswasser gelöst und der Lösung 0.003 g  $\text{TiO}_2$ , als  $\text{TiO}_3$  in salzsaurer Auflösung, hinzugefügt. Nach Versetzen mit 100 ccm Wasserstoffsperoxyd und einem Ueberschuss von Kalilauge wurde mit Wasser zu 1 L verdünnt und nach halbstündigem Stehen ca. 500 ccm der abgeheberten Flüssigkeit durch ein Faltenfilter gegossen. Die klare, mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen und etwa die Hälfte der Flüssigkeit im Reagircylinder mit Wasserstoffsperoxyd versetzt. Es trat sofort die charakteristische gelbe Färbung auf. Der Gehalt an Titansäure betrug in der zur Nachweisung angewendeten Lösung annähernd 0.02 pCt. In gleicher Weise wurden 5 g Eisen und 0.0007 g  $\text{TiO}_2$  behandelt und ein aliquoter Theil der Lösung, in welchem annähernd 0.0004 g Titansäure enthalten waren, zur Nachweisung angewendet. Da die Deutlichkeit der Reaction nichts zu wünschen übrig liess, so lässt sich annehmen, dass mit Hülfe dieser Methode noch geringere Mengen von Titan neben grossen Mengen von Eisen nachweisbar sind.

Die quantitative Bestimmung von Titan neben Eisen ist nach den bisherigen Methoden ebenso umständlich wie mangelhaft. Es gelingt bekanntlich, und wie noch bezügliche Versuche bestätigt haben, in keinem Falle, die ganze Menge von Titansäure zu erhalten, so dass kleinere Mengen, wie solche im Roheisen vorhanden sind, sich der Bestimmung entziehen. Bei Gegenwart grösserer Mengen von Eisen neben Titan, der gewöhnlich vorkommende Fall, gelingt es andererseits nicht, eisenfreie Titansäure zu erhalten, infolgedessen man genöthigt ist, den Niederschlag mit Kaliumhydrosulfat zu schmelzen und die Lösung der Schmelze stundenlang zu kochen, eine Operation, welche wiederum einen Verlust an Titansäure nach sich zieht<sup>1)</sup>. Zur quantitativen Trennung ist das Verhalten des Titantrioxyds gegen Kalilauge am geeignetsten. Bei Anwendung von Ammoniak und kohlensauren Alkalien erhält man nur einen Theil des Titans, wahrscheinlich in Folge rascherer Abscheidung von Titantrioxyd. Man verfährt ähnlich wie zur qualitativen Nachweisung, und versetzt, bei Anwendung normaler Substanzmengen, die salzsaure Auflösung mit ca. 50 ccm Wasserstoffsperoxyd und ca. 25 ccm Kalilauge vom spec. Gewicht 1.3<sup>2)</sup>, verdünnt, je nach der Menge des entstandenen Niederschlages, zu 500 bis 1000 ccm und lässt das Eisenhydroxyd absitzen.

<sup>1)</sup> Siehe auch S. Levy, Compt. rend. 105, 754.

<sup>2)</sup> Enthält die ursprüngliche Lösung viel freie Säure, so ist dieselbe vorher durch Eindampfen zu entfernen.

Da letzteres die Poren des Filters verstopft und die Filtration sehr unangenehm verzögert, so empfiehlt sich Verdünnung zu einem bestimmten Volumen, Ueberführung der Flüssigkeit in ein Becherglas und Filtration eines aliquoten Theils der abgeklärten und abgeheberten Lösung. Bei geringen, leicht filtrirbaren Eisenmengen benutzt man als Waschflüssigkeit eine Mischung von Wasserstoffsperoxyd mit Kalilauge, von welcher man etwa 50 ccm zu  $\frac{1}{2}$  L Wasser hinzufügt und setzt das Auswaschen des Niederschlages so lange fort, bis einige ccm des Filtrats nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, nicht mehr gelblich gefärbt erscheinen. Zur Bestimmung des Eisens in dem Niederschlage ist es am zweckmässigsten, denselben in der geringsten Menge verdünnter Schwefelsäure zu lösen und das Eisen in oxalsaures Ammoniumdoppelsalz überzuführen. Durch Elektrolyse desselben erhält man reines, metallisches Eisen und, falls das Eisenhydroxyd nicht völlig frei von Titan war oder Thonerde enthielt, letztere in Form von Titansäure bezw. Aluminiumhydroxyd in der Flüssigkeit suspendirt.

Die alkalische, Titantrioxyd und Wasserstoffsperoxyd enthaltende Lösung erhitzt man, zur Zersetzung des letzteren, im bedeckten Glase im Wasserbade, wobei ein Theil des Trioxyds, mit Titansäure gemengt, als gelblicher Niederschlag ausgeschieden wird. Ist die Gasentwicklung vorüber, so säuert man mit Salzsäure oder Salpetersäure an, erhitzt, bis die gelbroth gefärbte Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, und versetzt mit Ammoniak in höchst geringem Ueberschuss. Der Titansäureniederschlag wird abfiltrirt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Enthält die Eisenlösung oder auch das Wasserstoffsperoxyd<sup>1)</sup> Kieselsäure, so geht mehr oder weniger in den Titanniederschlag über. Zur Entfernung derselben befeuchtet man den geglühten Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und setzt den Tiegelinhalt in einem Bleitopf der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure aus. Der Rückstand wird wiederholt geglüht und gewogen.

Nach diesem Verfahren wurden Gemenge von Eisen und Titan in verschiedenen Gewichtsverhältnissen untersucht und folgende Resultate erhalten:

Angewendet		Gefunden
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
0.3057 g	0.0729 g	0.0727 g
80.74 pCt.	19.26 pCt.	19.20 pCt.
0.1121 g	0.2186 g	0.2184 g
34.09 pCt.	65.91 pCt.	66.04 pCt.
0.2073 g	0.0729 g	0.0746 g
73.98 pCt.	26.02 pCt.	26.62 pCt.

<sup>1)</sup> Ein gutes Präparat liefert Dr. W. Halberstadt, Weissensee b. Berlin.

Angewendet		Gefunden
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
0.2114 g	0.1902 g	0.1900 g
52.61 pCt.	47.39 pCt.	47.30 pCt.
0.2787 g	0.1268 g	0.1285 g
68.73 pCt.	31.27 pCt.	31.68 pCt.
0.4206 g	0.1268 g	0.1270 g
71.65 pCt.	28.35 pCt.	28.37 pCt.

Um die Anwendbarkeit der Methode zur Scheidung geringer Mengen von Titan neben grossen Mengen von Eisen zu versuchen, wurden 4.0124 g reines Eisen (durch Elektrolyse erhalten) gelöst und 0.0688 g TiO<sub>2</sub>, entsprechend 0.0413 g Titan, hinzugefügt. Die mit 150 ccm Wasserstoffsperoxyd und circa 15 g Kaliumhydroxyd (als Lösung vom spec. Gewicht 1.3 angewendet) versetzte Flüssigkeit wurde zu 1 Liter mit Wasser verdünnt und alsdann in ein grosses Becherglas abgegossen. Nach einstündigem Stehen wurde ein Theil der Flüssigkeit durch ein Faltenfilter gegossen und 500 ccm zur Bestimmung des Titans verwendet. Gefunden wurden 0.0350 g TiO<sub>2</sub> (= 0.042 g Titan in der eingewogenen Menge), entsprechend 1.03 pCt. Titan, gegenüber 1.01 pCt. Titan, welche in dem Gemenge mit Eisen vorhanden war.

Ist neben Eisen Aluminium vorhanden, so geht ein Theil des letzteren in das alkalische Filtrat über. Es lag nahe, zur Scheidung des Aluminiums von Titan das Verhalten des letzteren gegen Ammoniak und besonders gegen Ammoniumcarbonat, bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd zu verwerthen. Bezügliche Versuche zeigten, dass bei Anwendung von Ammoniak die Werthe für Aluminium stets zu niedrig ausfielen und dass kohlen-saures Ammonium unter den gedachten Umständen überhaupt keine Thonerde ausfällt! Eine, Titansäure, Thonerde (als Alaun), Wasserstoffsperoxyd und Ammoniumcarbonat enthaltende Lösung ist selbst nach monatelangem Stehen völlig klar geblieben. Die Trennung des Aluminiums von Titan bietet indess nach den bisherigen Methoden keine Schwierigkeiten; das neuere, von F. A. Gooch <sup>1)</sup> angegebene Verfahren ist ohne Weiteres hierzu anwendbar.

Bei Ausführung der vorstehenden Versuche habe ich mich der eifrigen Unterstützung seitens des Hrn. Rob. Nörrenberg zu erfreuen gehabt, wofür ich demselben besten Dank abstatte.

Aachen, im Januar 1888.

<sup>1)</sup> Proceedings R. S. 12, 435. Fres. Zeit. 26, 242.

## 59. G. Lunge: Ueber eine verbesserte Form des Nitrometers.

(Eingegangen am 30. Januar.)

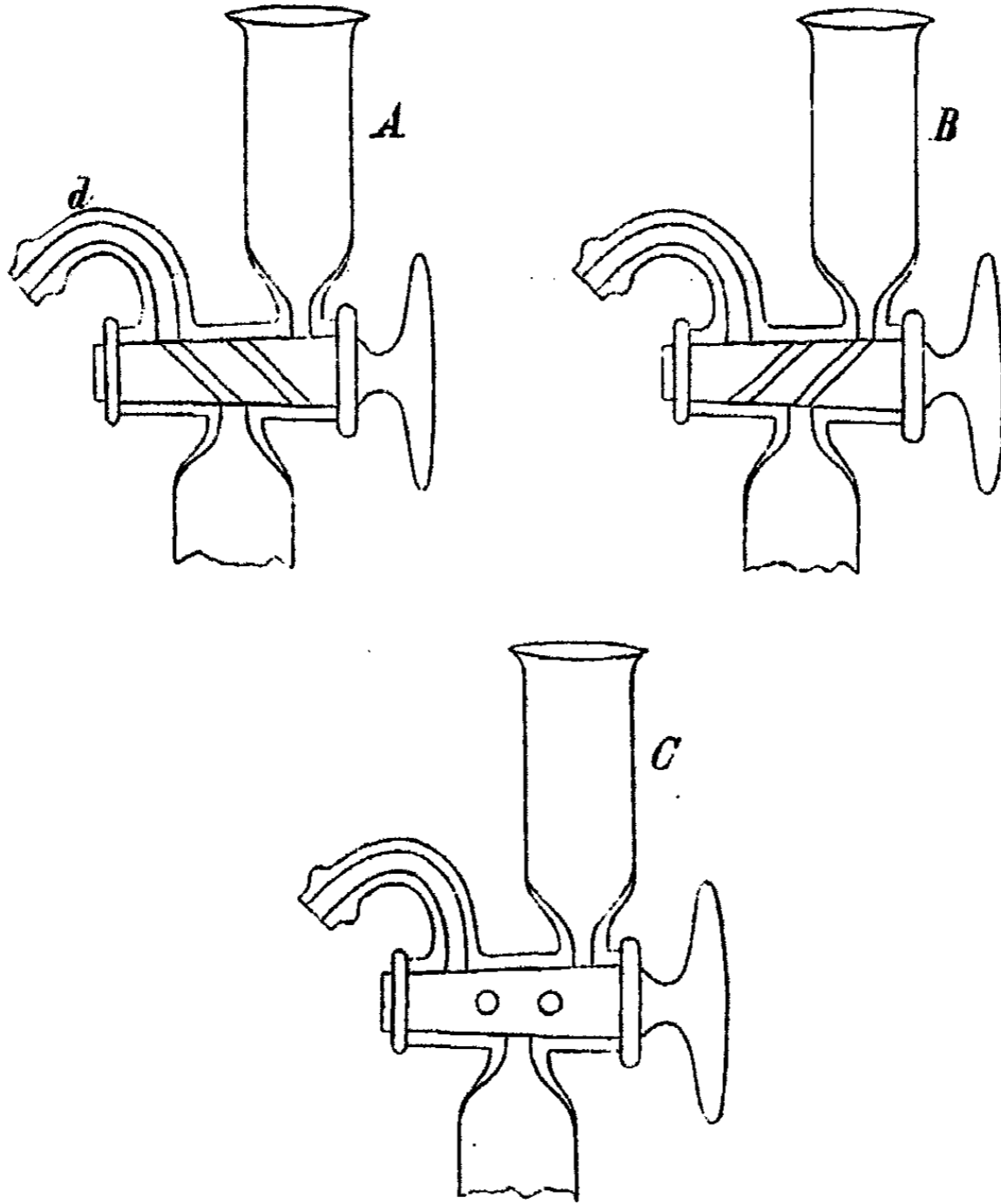
Beim Arbeiten mit dem Nitrometer, welches Instrument ich wohl als allgemein bekannt voraussetzen darf, ist es lästig, dass man zum Abschluss des Gasraumes gegen die Aussenluft den Hahn in eine Stellung bringen muss, bei welcher beide Bohrungen desselben an den vollen Theil der Hülse anstossen. Bei der geringsten Abweichung hiervon wird der Versuch verdorben werden, und es verlangt immerhin eine gewisse Uebung, bis diese Schwierigkeit überwunden ist. Auch habe ich öfters Nitrometer gefunden, bei denen in keiner Stellung ein völliger Abschluss zu erreichen war, und noch öfter solche, bei denen der Hahn ohne ziemlich ausgiebiges Einfetten gar nicht luftdicht schloss.

Alledem ist abgeholfen, wenn man auch für das Nitrometer den Patenthahn von Friedrichs anwendet, welcher für die Hempel'schen und Bunte'schen Büretten so grosse Vortheile bietet. Beim Nitrometer sind diese Vortheile aber noch grösser, und stehe ich nicht an, den neuen Hahn für dasselbe unbedingt zu empfehlen, nachdem ich mich überzeugt habe, dass mit diesem auch solche Praktikanten, welche noch nie mit dem Nitrometer gearbeitet hatten, sofort gute Resultate bekommen, was früher nicht der Fall war.

Die HH. Greiner & Friedrichs zu Stützerbach haben auf meinen Wunsch Exemplare von vier verschiedenen Arten der Anwendung ihres Hahnes auf das Nitrometer angefertigt. Von diesen habe ich die in nachstehender Abbildung veranschaulichte Form für die bequemste und für alle Fälle brauchbarste gefunden. Zur Erläuterung werden wenige Worte genügen. Um das Nitrometer zur Analyse von Nitrose, Salpeter, Nitroglycerin u. s. w. zu verwenden, wobei die Reaction innerhalb des Messrohres stattfindet, stellt man zuerst wie bei C, bringt die Materialien in den Becher, führt sie in der Stellung B in das Rohr ein, schliesst wieder wie bei C und führt die Analyse aus. Nach Beendigung derselben stellt man wie bei A und lässt durch Heben des Niveaurohrs das Gas und dann die Säure durch das gekrümmte Ansatzrohr *d* ausfliessen. Dies hat gegenüber der bisherigen Art der Handhabung, den grossen Vortheil, dass das aus *d* austretende Stickoxyd keinerlei Nachtheil verursacht, während bisher das Stickoxyd und die Säure zuerst in den Becher zurückstiegen, wo sich durch den Luftsauerstoff wieder etwas Nitrose bildete, die man durch Auswaschen entfernen musste.

Zum Gebrauche für diejenigen Fälle, wo die Reaction in einem angehängten Zersetzungsfläschchen vor sich geht, also für Analyse von Wasserstoffsperoxyd, Chamäleon, Chlorkalk, Braunstein, zur Ammoniak-, Harnstoff- und Kohlensäurebestimmung u. s. w. wird das

Fläschchen an den Ansatz *d* gehängt, in der Stellung *A*; dann wird einen Augenblick die Stellung *B* gegeben, um das Quecksilber resp. Wasser im Messrohr auf 0° einzustellen, nun wieder wie in *A* gestellt und die Analyse ausgeführt. Es kommt hier nicht, wie bei der bis-



herigen Form, leicht vor, dass beim Schütteln des Zersetzungsfläschchens der Hahnconus herausgestossen wird, da derselbe ganz unabhängig von dem Röhrchen *d* ist.

Es ist unnöthig zu sagen, dass dieses Nitrometer mit Patenthahn von Greiner und Friedrichs in allen den bekannten Formen, also mit Eintheilung von 0—30 ccm (als Ureometer), von 0—50 ccm (als Nitrometer für Säuren), von 60—100 und von 100—140 ccm (als Nitrometer für Salpeter, Dynamit etc.) ausgeführt wird.

80. C. Ris: Ueber einige Derivate des Brenzcatechins mit Alkyldiaminen.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Wie unlängst mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, reagiren das Brenzcatechin und das Aethyldiamin mit einander unter Bildung des Aethylen-*o*-phenyldiamins, d. i. ein tetrahydriertes Chinoxalin,  $C_8H_4(NH)_2C_2H_4$ . Die Fortsetzung dieser Versuche habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz übernommen.

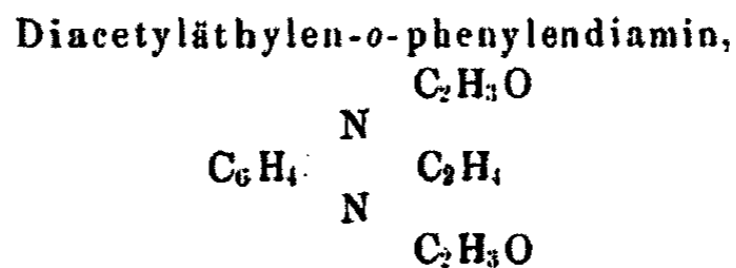
Ich beschreibe zunächst einige Derivate des Aethylen-*o*-phenyldiamins und dann die Einwirkung von Propyldiamin auf das Brenzcatechin.

Salzsaures Aethylen-*o*-phenyldiamin,  
 $2C_8H_{10}N_2 \cdot 3HCl$ .

Die Lösung des reinen Diamins in Salzsäure giebt beim Verdampfen einen blättrig krystallinischen Rückstand von schwach röthlicher Färbung, welcher sich in Wasser sehr leicht und in Alkohol leicht löst. Fügt man Aether zu der warmen, alkoholischen Lösung, so bilden sich beim Erkalten farblose, glänzende Blättchen; sie schmelzen (nach dem Waschen mit absolutem Aether und Trocknen im Vacuum) etwas oberhalb  $150^\circ$  unter Zersetzung.

Ihre Analyse stimmte auf den schon angeführten, nicht erwarteten Ausdruck:  $2C_8H_{10}N_2 \cdot 3HCl$ , welchen die Untersuchung eines zweiten Präparates aber bestätigte.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Chlor	28.21	28.05	28.43 pCt.



Die Aethylenphenylenbase wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid circa eine Stunde lang gekocht. Die schwach bräunliche Flüssigkeit, mit Wasser versetzt und mit Soda neutralisirt, lieferte eine dicke, weisse, pulvrige Fällung. Diese ist nach dem Waschen mit kaltem Wasser auf dem Wasserbade getrocknet und in vielem siedenden Aether aufgenommen worden. Sie krystallisirte beim Er-

<sup>1)</sup> V. Merz und C. Ris. diese Berichte XX, 1190.



kalten der Lösung rasch in feinen, weissen Wärzchen vom unveränderlichen Schmelzpunkt 144°.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz bestätigte die vorausgesetzte Formel  $C_8H_8N_2(C_2H_5O)_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	66.05	65.77 pCt.
Wasserstoff	6.42	6.40 >

Die Acetylverbindung ist nicht unerheblich löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, ferner ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform und sehr leicht in den heissen Flüssigkeiten. Sie wird von Aether in der Kälte sehr schwer, auch bei Siedhitze nur spärlich gelöst. Sie siedet unter theilweiser Zersetzung um 350° (uncorr.), wobei der Geruch nach Essigsäure auftritt und etwas kohligter Rückstand bleibt.

#### Methylierung des Aethylen-*o*-phenylendiamins.

Wird dieselbe mittelst überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol vorgenommen, so findet neben zweifacher Methylierung die Addition eines Moleküls Jodmethyl statt und es entsteht die Verbindung  $C_8H_8N_2(CH_3)_2 \cdot CH_3J$ . Höher als auf 100—110° zu erhitzen, ist nicht statthaft, indem schon bei 130—140° eine bedeutende Bräunung der Reaktionsmasse eintritt.

Ich erhitze in vier Röhren je 2 g Base, 8 g Jodmethyl und 12 g Methylalkohol 6 Stunden auf 100—110°. Die Röhren enthielten eine bräunliche Flüssigkeit und öffneten sich unter sehr starkem Druck, indem Methylalkohol in bedeutender Menge entstanden war; auch schieden sich fast farblose Krystallblätter aus. Das gesammte Reaktionsproduct wurde mit überschüssigem Aether versetzt, die so ausgefällte bräunliche Krystallmasse abgesaugt und mit Aether gewaschen; sie wog 16 g, entsprechend 88.4 pCt. der möglichen Ausbeute an  $C_8H_8N_2(CH_3)_2 \cdot CH_3J$ . (Harziger Rückstand der aetherischen Waschflüssigkeit gering). Die weitere Reinigung der Krystalle geschah durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung und nachheriges wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Sie schiessen aus der heissen und concentrirten alkoholischen Lösung in salmiakuhnlichen, federbartartigen Gebilden, beim langsamen Erkalten einer verdünnten Lösung jedoch in derben, farblosen Blättern an.

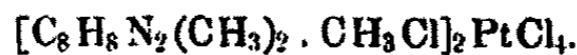
Ihre Analyse führte zur Formel  $C_8H_8N_2(CH_3)_2 \cdot CH_3J$ .

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
Kohlenstoff	43.42	43.36	43.67	—	
Wasserstoff	5.60	5.86	5.76	—	»
Stickstoff	9.21	—	—	—	»
Jod	41.77	—	—	41.31	»
	100.00				

Die jodmethylirte Verbindung schmilzt oberhalb 200° unter Bräunung und Zersetzung. Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem; von kaltem absolutem Alkohol wird sie nur spärlich, von heissem leicht aufgenommen, aber nicht von Aether und Benzol. Kalte Natronlauge wirkt so gut wie gar nicht lösend, kochende viel weniger als Wasser; beim Erkalten scheidet sich das Jodmethylat, selbst nach längerem Kochen, unverändert wieder aus; ebenso beständig ist es gegenüber kochender Salzsäure.

Ein weiterer, gleichfalls mit 8 g Base ausgeführter Versuch ergab 17 g mit Aether gefälltes, nahezu reines Jodmethylat, gleich 93.8 pCt. der theoretischen Menge.

Platinsalz der Ammoniumbase:



Das Jodmethylat wird durch Silberoxyd in wässriger Lösung rasch und vollständig entjodet; sie bleibt ungefärbt, erlangt aber eine stark alkalische Reaction. Auf Zusatz von Salzsäure und von Platinchlorid entsteht ein dicker, aus glänzenden, gelben Blättchen bestehender Niederschlag. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet er ein orangegelbes, krystallinisches Pulver, das bei 100° eine grünlichgelbe Farbe annimmt, aber ohne Gewichtsverlust zu erleiden.

Die Platinbestimmung bestätigte die erwartete Formel.

	Berechnet	Gefunden
Platin	25.54	25.50 pCt.

In kaltem Wasser ist das Platinsalz schwer löslich, ziemlich leicht dagegen in kochendem; selbst in siedendem absolutem Alkohol löst es sich sehr wenig. Beim Kochen mit überschüssigem Platinchlorid findet unter Dunkelfärbung Zersetzung statt.

Die freie Ammoniumbase bildet nach dem Abdampfen ihrer wässrigen Lösung eine syrupartige, scharf alkalisch reagirende Masse; daneben schieden sich in Folge theilweiser Zersetzung Tropfen eines fast farblosen Oeles aus. Letzteres giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung — beim Verdünnen die gleiche Nüance beibehaltend, und reducirt in salzsaurer Lösung Platinchlorid unter Abscheidung schwarzer Flocken.

II. Lässt man bei der Methylierung des Aethylen-*o*-phenylen-diamins den Methylalkohol weg und erhitzt es bloß mit überschüssigem Jodmethyl ebenfalls auf 100—110°, so findet bloß einfache Methylierung statt und entsteht das

Monomethyläthylen-*o*-phenyldiamin,  $C_8H_9N_2 \cdot CH_3$ .

Höher als auf 100—110° zu erhitzen, ist auch hier unzweckmässig; bei gewöhnlicher Temperatur dagegen und in kochender alkoholischer Lösung entsteht nur eine sehr lose, syrupartige Verbindung, die schon durch kalte Lauge wieder in ihre Componenten gespalten wird.

Ich erhitze zunächst 3 g Base mit 15 g Jodmethyl während 8 Stunden auf 100—110°. In der Röhre befand sich eine dunkelrothe Flüssigkeit und unter dieser, kaum unterscheidbar, eine etwas hellere Schicht von Jodmethyl. Kein Druck. Der Inhalt der Röhre ist mit Wasser ausgeschüttelt und so das gebildete jodwasserstoffsaurer Salz der neuen Base vom überschüssigen Jodmethyl getrennt worden. In der Lösung entstand mit Lauge eine starke Trübung und schied sich dann ein hellgelbes Oel aus; dieses ist in Aether aufgenommen und in üblicher Weise isolirt worden. Es destillirte der Hauptmenge nach bei 273—275°, während Diphenylamin unter gleichen Umständen bei 287—288° siedete. Das hellgelbe Oel färbt sich an der Luft nach und nach dunkel. Es mischt sich leicht mit Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther u. s. w., wird dagegen auch von kochendem Wasser nur spärlich aufgenommen.

Die Methylbase giebt mit Wasser und nur ganz wenig Eisenchlorid eine rein blaue Färbung; auf Zusatz von mehr Chlorid schlägt das Blau in's Rothviolette um und löst sich das Oel auf. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Farbennüance dieselbe — anders als beim Aethylen-*o*-phenyldiamin selbst, wo ja Verdünnung einen Farbumschlag von Violett in Blau bewirkt. — Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure wird die rothviolette Flüssigkeit grün, beim Kochen braunroth, nimmt aber beim starken Verdünnen mit Wasser, auch nach dem Kochen, wieder die ursprüngliche Farbe an. Mit Platinchlorid färbt sich die salzsaure Lösung des Methyläthylenphenyldiamins blau und scheidet später schwarze Flocken aus.

Wie man sieht, stimmt das Verhalten der eben beschriebenen Methylverbindung zu Eisenchlorid und Platinchlorid ganz überein mit demjenigen des Zersetzungsproductes der früher erwähnten Ammoniumbase.

Wie es sich ferner zeigte, entsteht ganz dieselbe Verbindung auch durch trockene Destillation des oben beschriebenen Jodmethylats. Zum

Auffangen der Zersetzungsproducte dienten zwei Vorlagen, von denen die erste in warmes Wasser tauchte, die zweite mit Eis gekühlt war. In der ersten Vorlage sammelte sich ausser Oel auch noch eine ziemliche Menge regenerirtes Jodmethylat, in der kalt gehaltenen Vorlage dagegen so gut wie völlig reines Jodmethyl vom constanten Siedepunkt  $41.5^{\circ}$  (uncorr.). Ausserdem entwich ein nach Ammoniak und Häringslake riechendes Gas, das in verdünnte Salzsäure geleitet wurde. Beim Abdunsten der Säure blieb eine weisse, krystallinische Substanz zurück, welche Ammoniak und methyirte Ammoniake, jedenfalls Methylamin (Carbylaminreaction) enthielt.

In der Destillirretorte fand sich ziemlich viel Kohle.

Das oben erwähnte Oel wurde mit Aether gesondert und stimmte im Siedepunkt und den anderen Eigenschaften genau auf die durch directe Methyirung mit Jodmethyl erhaltene Base.

Dass in beiden Fällen ein monomethylirtes Aethylen-*o*-phenylendiamin vorlag, bestätigen nachfolgende Analysenresultate: I. Analyse der durch directe Methyirung, II. der durch trockene Destillation dargestellten Base.

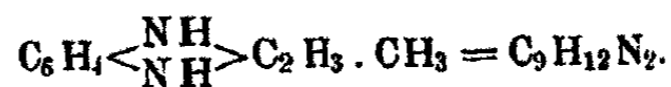
	Ber. für $C_9H_{12}N_2$	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	72.97	72.83	72.61 pCt.
Wasserstoff	8.11	8.60	8.52 >

Bei glatter Zersetzung des Jodmethylats,  $C_8H_8N_2(CH_3)_2 \cdot CH_3J$ , hätte neben Jodmethyl ein dimethylirtes Aethylen-*o*-phenylendiamin,  $C_8H_8N_2(CH_3)_2$ , erhalten werden sollen. Doch kann die Bildung der nur einfach methyirten Base nicht befremden, weil bei der Destillation des Jodmethylats ja auch Ammoniak und Methylammoniake auftreten und zudem reichlich Kohle entsteht.

#### Brenzcatechin und Propylendiamin.

Ganz nach Art des Aethylendiamins wirkt auf das Brenzcatechin auch das Propylendiamin ein. Die von mir angewandte Propylenbase siedete von  $115-120^{\circ}$  und enthielt ca. 25 pCt. wasserfreie Base.

Propylen-*o*-phenylendiamin:



Brenzcatechin löste sich in 25 procentigem Propylendiamin schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf.

Ich habe zunächst 1 g Brenzcatechin mit 2.6 g Propylendiamin 7 Std. auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Die wässrige, etwas gelblich gewordene

Flüssigkeit hatte ein dunkelbraungelbes Oel abgesetzt, dessen Menge beim längeren Erhitzen kaum mehr sichtbar zunahm. Druck gleich null.

Der Röhreninhalt ist zur Bindung von überschüssigem Brenzcatechin mit Natroulauge vermischt, wobei sofort intensiv braune Färbung auftrat, und dann mit Aether ausgeschüttelt worden. Die hellgelbe und zunächst mit Chlorcalcium entwässerte Lösung in Aether hinterliess ein gelbes Oel, das allmählich krystallinisch erstarrte.

Es destillierte in der Hauptmenge und bis an einen geringen dunkelbraunen, syrupösen, nicht erstarrenden Rückstand von 283—284°, während Diphenylamin c. p. bei 288—289° siedete. Das hellgelbe und bald krystallinisch erstarrte Destillat wog 0.5 g.

Das Analysenergebniss stimmte auf das erwartete Propylen-*o*-phenylendiamin:  $C_6H_4(NH)_2C_3H_6 = C_9H_{12}N_2$ .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.97	72.56 pCt.
Wasserstoff	8.11	8.03 »

Diese Verbindung ist demnach isomer mit dem oben beschriebenen Monomethyl-Aethylen-*o*-phenylendiamin.

Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem und sehr leicht in kochendem Wasser; aber nur ganz concentrirte Lösungen trüben sich beim Erkalten und scheiden Oeltröpfchen aus, die nachher krystallinisch erstarren. Sehr gross ist die Löslichkeit der Propylenverbindung in Alkohol, Benzol, Chloroform, schon in der Kälte. gross auch in Aether. Dieselbe löst sich nur schwer in kaltem, aber ziemlich leicht in siedendem Petroläther. Sie krystallisirt daraus in farblosen, glänzenden Blättchen vom unveränderlichen Schmelzpunkt 72°.

Ein Tropfen Eisenchlorid färbt auch concentrirte wässrige Lösungen der Base rein blau, welche Farbe durch überschüssiges Eisenchlorid mehr violett wird, aber beim Verdünnen sich wieder intensiv einstellt. Auf Zusatz von viel Salzsäure geht die Blaufärbung in's Grüne bis Gelbgrüne und schliesslich in's Rothe bis Braunrothe über. Verdünnen mit Wasser, auch nach dem Kochen, bewirkt Wiederherstellung der blauen Farbe. (Letzteres Verhalten zeigt das Aethylen-*o*-phenylendiamin ebenfalls, was in Ergänzung früherer Angaben <sup>1)</sup> über diese Base noch mitgetheilt sein möge).

Zwei weitere Versuche mit je 4 g Brenzcatechin und 11.5 g Propylendiamin zeigten, dass sich die Ausbeute an Propylen-*o*-phenylendiamin nach ca. 15stündigem Erhitzen auf 200° nicht mehr vergrössert; es wurden jedesmal 1.8 g reines Diamin erhalten.

<sup>1)</sup> Siehe l. c. 1192.

Salzsaures Salz,  $2C_9H_{12}N_2 \cdot 3HCl$ .

Die salzsaure Lösung der reinen, aus Petroläther krystallisirten Base hinterliess auf dem Wasserbade eine hellröthliche, blättrige Krystallmasse. Ich habe diese in warmem, absolutem Alkohol aufgenommen und mit Aether bis zur starken Trübung versetzt; sie schied beim Erkalten ein feines Krystallpulver aus, welches auch nach dem Waschen mit absolutem Aether noch einen schwachen Stich ins Rosa-farbene zeigte.

Der Chlorgehalt der vacuumtrockenen Substanz beweist, dass ihr die Zusammensetzung  $2C_9H_{12}N_2 \cdot 3HCl$  zukommt.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	26.26	26.69 pCt.

Das salzsaure Salz löst sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Wasser.

Pikrinsaures Salz,  $3C_9H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Vermischte warme, benzolische Lösungen der Propylenbase und von Pikrinsäure geben einen dicken, schwefelgelben Niederschlag. Dieser ist in kaltem Benzol so gut wie unlöslich, löst sich aber in viel kochendem Benzol und krystallisirt daraus in feinen, schwefelgelben Nadelchen.

Die Kryställchen schwärzen sich nur wenig oberhalb  $150^\circ$ ; sie schmelzen bei  $160-161^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung.

Die Verbrennung der vacuumtrockenen Substanz stimmte auf oben angeführte Formel.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	51.88	52.20 pCt.
Wasserstoff	4.66	4.71 "

Das Pikrat und chlorwasserstoffsäure Salz des Propylen-*o*-phenylen-diamins sind also in derselben überraschenden Weise zusammengesetzt, wie die correspondirenden Salze der Aethylenbase.

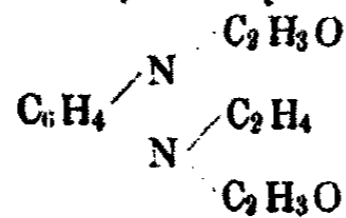
Von Interesse wäre es gewesen, das Verhalten auch des Propylen-*o*-phenylen-diamins zu Oxydationsmitteln kennen zu lernen — und es wird diese Untersuchung von anderer Seite ausgeführt werden.

## Zusammenfassung.

Gegenstand der Mittheilung einige Derivate des Aethylen-*o*-phenylen-diamins, das Propylen-*o*-phenylen-diamin und Abkömmlinge.

Salzsaures Aethylen-*o*-phenylen-diamin,  $2C_8H_{10}N_2 \cdot 3HCl$ .

Verschiedene Präparate gleich zusammengesetzt. — Bildet farblose bis schwach röthliche Blättchen; schmilzt oberhalb  $150^\circ$ .

Diacetyl-Aethylen-*o*-phenylendiamin,

Dargestellt aus der Aethylenphenylenbase mit Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus viel Aether in feinen, weissen Wäzchen vom Schmelzpunkt 144°.

Monojodmethylat des Dimethyl-Aethylen-*o*-phenylendiamins,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ .

Dargestellt aus dem Diamin, Jodmethyl und Methylalkohol. Krystallisirt aus Alkohol in federbartartigen Gebilden bis derben Blättern; zersetzt sich oberhalb 200°.

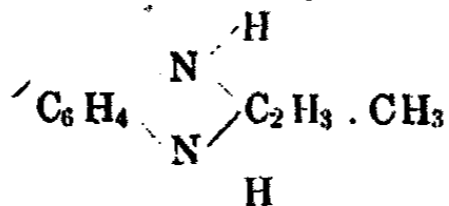
Platindoppelsalz der Ammoniumbase,  
 $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ .

Bereitet durch Entjodung des Jodmethylats, Salzsäurezusatz und Fällen mit Platinchlorid. Gelbe, glänzende Krystallblättchen.

Monomethyl-Aethylen-*o*-phenylendiamin,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

Bereitet durch Einwirkung von Jodmethyl allein auf das Aethylenphenylendiamin u. s. w. oder durch trockene Destillation des Dimethyljodmethylats. Begleitverbindungen Ammoniak und methylierte Ammoniake. — Hellgelbes, basisches Oel. Siedete bei 273—274°, Diphenylamin c. p. 287—288°. Färbte sich mit Eisenchlorid rothviolett.

Propylendiamin reagirt mit Brenzcatechin wie das Aethylendiamin.

Propylen-*o*-phenylendiamin,

Krystallisirt aus Petroläther in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 72°. Siedepunkt 283—284° (Diphenylamin 288 bis 289°). Mit Eisenchlorid Blaufärbung.

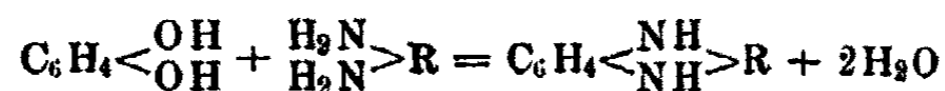
Salzsaures Salz,  $2\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 3\text{HCl}$ .

Feines, schwach rosafarbenes Krystallpulver.

Pikrinsaures Salz,  $3\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ .

Bildet feine, schwefelgelbe Nadelchen; zersetzen sich bei 160—161°.

Collectivausdruck für die Umsetzung des Aethylen- und Propylendiamins mit Brenzcatechin:



Ohne Zweifel werden auch andere, dem Aethylen- und Propylendiamin analog constituirte Diamine in derselben Weise, also unter Ringbildung auf das Brenzcatechin (und orthoverwandte Phenole) einwirken.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

61. Chr. Brömme: Die Einwirkung von Brom auf die Naphtochinonoxime.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Bei der Reaction zwischen den Naphtochinonoximen und Brom konnten je nach den Versuchsbedingungen Additions- oder Substitutionsproducte entstehen; letztere konnten ihrerseits echte Nitrosokörper oder Oxime sein; endlich waren bei energischer Bromirung stickstofffreie Körper — Derivate der Naphtochinone — zu erwarten.

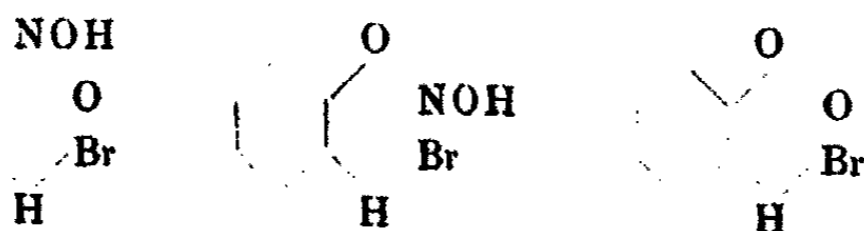
Ein Additionsproduct des Naphto- $\alpha$ -chinon- $\beta$ -oxims hat bereits Fuchs dargestellt; ich unternahm es nun auf Veranlassung des Hrn. Prof. Zincke, die Versuche in der oben angedeuteten Richtung auszudehnen.

Beim Bromiren der  $\sigma$ -Naphtochinonoxime in Chloroformlösung entstehen als Additionsproducte 2 Naphtochinonoximbibromide, aus diesen durch Alkali, Alkohol oder Eisessig 2 Bromnaphtochinonoxime, welche auch direct entstehen, wenn die Einwirkung von Brom in kaltem Eisessig stattfindet. Erwärmt man indessen die Naphtochinonoxime in Eisessig mit überschüssigem Brom, so entsteht aus den beiden Isomeren ein und dasselbe Bromnaphtochinon, welches sich gleichfalls bildet, wenn die Additions- oder Substitutionsproducte mit Eisessig und concentrirter Salzsäure erhitzt werden.

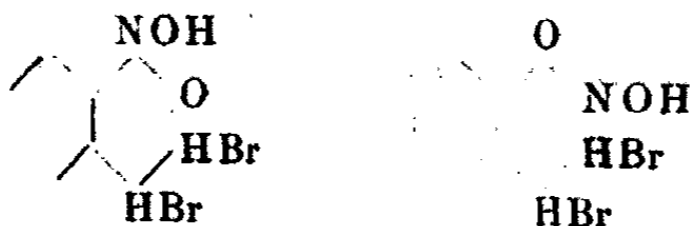
Dieses Bromnaphtochinon setzt sich mit Alkalien zu Bromoxynaphtochinon, mit Anilin zu Bromanilidonaphtochinon um, welches seinerseits beim Behandeln mit Alkali in Bromoxynaphtochinon übergeht. Beide Verbindungen sind schon bekannt; in denselben nimmt das Brom die  $\beta$ -Stellung ein; man muss deshalb rückwärts schliessen,



dass auch in dem Bromnaphtochinon und dem Bromnaphtochinonoxim dem Brom die  $\beta$ -Stellung zukommt; ihre Constitution wäre durch die Formeln



auszudrücken; für die Bibromide ergeben sich ungezwungen die Formeln:



Hier begegnen wir indessen einer Schwierigkeit. Das Bromnaphtochinon von der oben angegebenen Constitution — das  $\beta$ -Brom- $\beta$ -naphtochinon<sup>1)</sup> — ist schon bekannt, genau charakterisirt und nicht identisch mit meiner Verbindung. Andererseits zeigt diese letztere Eigenschaften, wie sie dem noch unbekanntem Brom- $\alpha$ -naphtochinon wohl zukommen könnten; die neue Verbindung verhält sich gegen Anilin und Alkalien analog dem bekannten  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -naphtochinon; aber die Entstehung eines  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -naphtochinons aus  $\beta$ -Brom- $\beta$ -naphtochinonoxim und aus dem  $\beta$ -Naphtochinonoxim selbst können wir durch irgend welche Wahrscheinlichkeit besitzende Formelgleichungen nicht ausdrücken. Der gleichzeitige Ersatz des in  $\beta$ -Stellung befindlichen Sauerstoffatoms oder der gleichwerthigen Oximgruppe durch Wasserstoff und die Einführung von Sauerstoff in die  $\alpha$ -Stellung ist vorläufig noch nicht zu verstehen.

Ganz anders verhält sich das dritte Isomere, das Naphto- $\alpha$ -chinon- $\alpha$ -oxim. In Chloroformlösung erhielt ich nur unerquickliche Schmierer; in Eisessig entstand nach Zugabe von Brom sowohl in der Kälte als auch in der Hitze Bibromnaphtochinonoxim. Es ist dies nicht zu verwundern, wenn man bedenkt, dass die beiden anderen noch untersuchten *p*-Chinonoxime, Benzochinonoxim<sup>2)</sup> und Oxybenzochinonoxim<sup>3)</sup> gleichfalls Bibromide geben. Auffallend ist, dass nicht, wie aus den Brom- $\beta$ -naphtochinonoximen Bromnaphtochinon, so hier aus Bibrom- $\alpha$ -naphtochinonoxim Bibromnaphtochinon sich darstellen lässt. Unter gleichen Bedingungen mit Säure behandelt, ist es beständig; erhitzt

<sup>1)</sup> Zincke, diese Berichte XIX, 2495. Frölich, Inaugural-Dissertation, Marburg 1887.

<sup>2)</sup> O. Fischer, Hopp, diese Berichte XX, 2479.

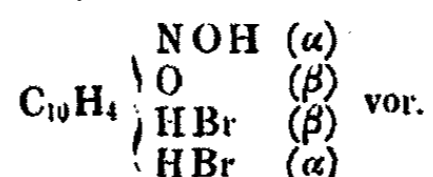
<sup>3)</sup> Fevre Bl. 39, 590.

man es dagegen mit Alkali, durch welches die Brom- $\beta$ -naphtochinon-oxime nicht zersetzt werden, so wird ausser der Oximgruppe noch ein Bromatom in den Bereich der Reaction gezogen, und es entsteht Bromoxynaphtochinon.

#### Naphto- $\beta$ -chinon- $\alpha$ -oxim und Brom.

Durch Zugeben eines kleinen Bromüberschusses zu einer conc. Chloroformlösung des Naphto- $\beta$ -chinon- $\alpha$ -oxims werden nach längerem Stehen (bei richtiger Concentration) sofort farblose Nadelchen vom Schmelzpunkt 130—131° erhalten, welche sich über Schwefelsäure, Chlorcalcium oder bei 100° unter Abgabe von Bromwasserstoff zersetzen. An der Luft zerfallen sie zu einem weissen Pulver; bei längerem Liegen wird seine Farbe orange; in diesem Zustande löst es sich roth in Alkali und stellt einen neuen, nicht näher untersuchten Körper dar.

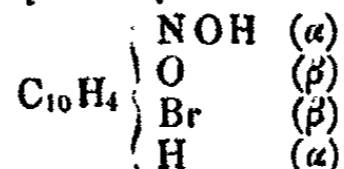
Es liegt ein Additionsproduct von der Formel:



Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}\text{O}_2\text{Br}_2$	Gefunden
Br 48.05	48.13 pCt.

In kaltem Eisessig löst es sich unverändert; wird es aber in Eisessig oder Alkohol erhitzt oder in Alkali gelöst, so giebt es Bromwasserstoff ab und geht in

#### $\beta$ -Brom-naphto- $\beta$ -chinon- $\alpha$ -oxim,



über. Sein Schmelzpunkt liegt bei 172°. In Alkali löst es sich schwer mit braungrüner Farbe (das Natronsalz ist grün). In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin, Eisessig ist es braun, in concentrirter Schwefelsäure purpurn löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in langen gelben Nadeln. Das Silbersalz ist roth.

Derselbe Körper entsteht beim Bromiren in kaltem Eisessig.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BrNO}_2$	Gefunden
N 5.55	5.36 pCt.
Br 31.74	32.07 »

Wurde in heissem Eisessig operirt, so fielen nach dem Erkalten braune Krystalle aus, die, aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 200—201° zeigten. Sie sind frei von Stickstoff und lösen sich braun in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aether, Benzol,

Ligroin, Schwefelkohlenstoff, concentrirter Schwefelsäure. Die Analysen weisen auf ein

**Bromnaphtochinon**

hin: wenn sie auch an Genauigkeit viel zu wünschen übrig lassen, so stellen doch die unten zu erwähnenden Umwandlungsproducte die Formel ausser Zweifel.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> BrO <sub>2</sub>	Gefunden
C	50.63	49.62 pCt.
H	2.11	3.03 „
Br	33.75	32.97 „

Derselbe Körper wird erhalten durch Erhitzen der  $\beta$ -Naphtochinonoximbromide oder der Brom- $\beta$ -naphtochinonoxime mit concentrirter Salzsäure und Eisessig. Gleicher Schmelzpunkt, gleiches Verhalten gegen Alkali und Anilin bewiesen die Identität. Im Filtrat konnte ich Hydroxylamin durch seine reducirenden Eigenschaften nachweisen.

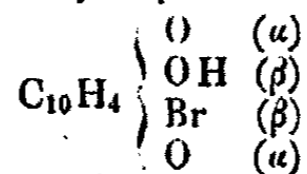
Durch Zusatz von wässriger schwefliger Säure zur Eisessiglösung des Bromnaphtochinons fällt

**Bromnaphtohydrochinon**

in gelben Nadelchen, welche durch Wiederholung der Operation gereinigt werden können. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 193°. Durch Chromsäure in Eisessiglösung werden sie in Bromnaphtochinon zurückverwandelt.

Durch Einwirkung von Natronlauge oder alkoholischem Ammoniak entsteht aus dem Bromnaphtochinon

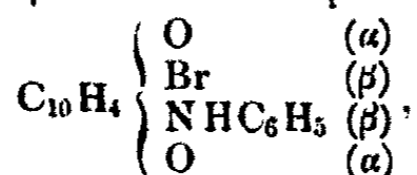
**Bromoxynaphtochinon,**



vom Schmelzpunkt 195° (angegeben 196.5°).

Mit Anilin in Eisessig entsteht aus meinem Bromnaphtochinon das von Baltzer<sup>1)</sup> und Gerland<sup>2)</sup> beschriebene

**$\beta$ -Brom- $\beta$ -anilido- $\alpha$ -naphtochinon,**



welches durch seinen Schmelzpunkt bei 167° (angegeben 165—166° B., 186—189 G.) und sein Verhalten gegen Alkali, von welchem es

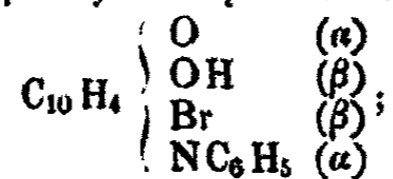
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1901.

<sup>2)</sup> Dissertation, Marburg 1886.

schon in der Kälte in Anilin und Bromoxynaphtochinon gespalten wird, charakterisirt wurde.

Ganz anders verhält sich das von Zincke dargestellte  $\beta$ -Brom- $\beta$ -naphtochinon gegen Anilin; es liefert gegen Alkali beständiges

$\beta$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -naphtochinonanilid,



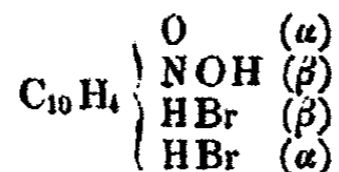
mit alkoholischem Ammoniak liefert Zincke's  $\beta$ -Brom- $\beta$ -naphtochinon einen rothen, bei  $260^\circ$  schmelzenden Körper.

Naphto- $\alpha$ -chinon- $\beta$ -oxim und Brom.

Die Reaction verläuft in durchaus gleicher Weise wie vorhin; das Verhalten der beiden entstehenden Isomeren ist das gleiche. Ich beschränke mich daher darauf, kurz ihre Eigenschaften anzugeben.

Naphto- $\alpha$ -chinon- $\beta$ -oximbibromid.

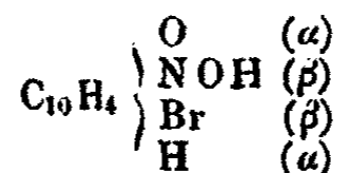
Das Additionsproduct



wird in grauen Blättchen erhalten, die den Schmelzpunkt  $154-155^\circ$  zeigen (Fuchs giebt  $144-145^\circ$  an, was wohl auf einem Druckfehler beruht). In kaltem Eisessig sind sie unverändert löslich und scheinen bei längerem Liegen beständiger zu sein, als die isomere Verbindung; eine Zersetzung wurde nicht beobachtet.

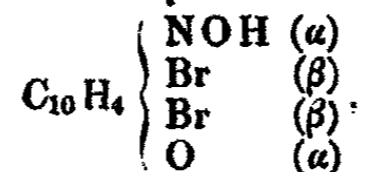
$\beta$ -Bromnaphto- $\alpha$ -chinon- $\beta$ -oxim.

Das Bromnaphtochinonoxim



krystallisirt aus Alkohol in gelben, aus Eisessig in dunkelbraunen Krystallen. In Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, Aether, Ligroin, concentrirter Schwefelsäure löst es sich braun, in Alkali orange. Der Schmelzpunkt liegt bei  $175^\circ$ .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{BrNO}_2$	Gefunden
N 5.56	5.98 pCt.

Naphto- $\alpha$ -chinon- $\alpha$ -oxim und Brom. $\beta$ -Bibrom- $\alpha$ -naphtochinonoxim,

dessen Entstehungsweise schon oben angegeben wurde, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 174—175° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, ätzenden und kohlsauren Alkalien sind sie braunroth löslich, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Von verdünnter Schwefelsäure werden sie nicht angegriffen, ebensowenig von kalter concentrirter (wenn auch hier unter Lösung). Heisse concentrirte Schwefelsäure setzt aus ihnen Bromwasserstoffsäure in Freiheit, durch Wasserzusatz fallen weisse Flocken.

Durch Erhitzen mit Alkali entsteht Bromoxynaphtochinon; concentrirte Salzsäure und Eisessig lassen das Bibromnaphtochinon unverändert.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO}_2$	Gefunden
N	4.23	4.36 pCt.
Br	48.33	48.32 "

## 62. Chr. Brömme: Die Einwirkung von Monaminen auf die Naphtochinonoxime.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Das Verhalten der Chinonoxime gegen Amine ist von Fuchs<sup>1)</sup> und gleichzeitig von Kimich<sup>2)</sup> untersucht worden; während aber letzterer eine echte Nitrosophenolreaction, die Entstehung von Oxyazobenzol als Nebenproduct bei der Darstellung des Azophenins aus Nitrosophenol und Anilin, beobachtete, stellte Fuchs für die Reaction zwischen dem sogenannten  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol und Anilin folgende Gleichung auf:



Die Reaction war also nicht analog der Beobachtung von Kimich verlaufen.

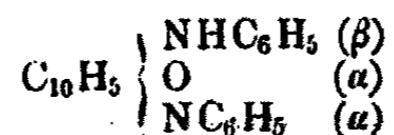
Es lag nun nahe, einestheils die Constitution des Körpers  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  aufzuklären zu suchen, anderentheils die beiden anderen sogenannten

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1023.

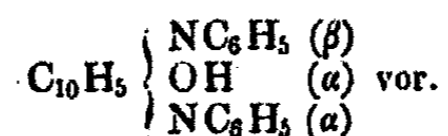
<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1027.

Nitrosnaphtole und vielleicht noch einige nahe verwandte Körper der gleichen Reaction zu unterwerfen.

Einen nach physikalischen Eigenschaften scheinbar mit der Verbindung  $C_{22}H_{16}N_2O$  identischen Körper stellten später dar: Goës<sup>1)</sup> aus Amidonaphtochinonimid (sog. Diimidonaphtol), Zincke<sup>2)</sup> aus  $\beta$ -Naphtochinon, Oxynaphtochinonalkyläther,  $\beta$ -Anilidonaphtochinon, Oxynaphtochinonimid, Meldola<sup>3)</sup> aus Bibrom- $\alpha$ -naphtol. Es liegt hier, wie die Versuche von Zincke beweisen, ein Anilidonaphtochinonanilid



und nicht wie Goës annahm, ein Dianilidonaphtol



Ich konnte nun nachweisen, dass der von Fuchs dargestellte Körper in der That mit dem Anilidonaphtochinonanilid identisch ist und dass aus den beiden anderen Naphtochinonoximen und dem Naphto- $\beta$ -imido- $\alpha$ -oxim unter denselben Bedingungen ebenfalls sich das Anilid bildet.

Man sollte denken, dass die *o*-Naphtochinonoxime einen Körper liefern, welcher mit dem aus dem *p*-Naphtochinonoxim entstehenden isomer, aber nicht identisch ist. Dem ist jedoch nicht so; vermittelt der verschiedensten Reactionen angestellte, oft wiederholte Vergleiche haben ergeben, dass die bei der Einwirkung von Anilin entstehenden Körper von der Formel  $C_{22}H_{16}N_2O$  unter sich identisch und nichts anderes als das schon länger bekannte  $\beta$ -Anilidonaphto- $\alpha$ -chinon- $\alpha$ -anilid sind.

Das Naphtodiimid  $\beta$ - $C_{10}H_6(NH)_2$  und das Naphtodioxim  $\beta$ - $C_{10}H_6(NO_2)_2$  reagiren analog dem Benzodichlordiimid  $p$ - $C_6H_4(NCl)_2$  nicht mit Anilin, so wenig wie Thymochinonoxim.

Bezüglich des Dioxims möchte ich bemerken, dass ich abweichend von früheren Angaben den Schmelzpunkt  $166^\circ$  (statt  $149^\circ$ ) beobachtete, und dass der Körper beim Schmelzen in das bei  $78^\circ$  schmelzende Anhydrid übergeht.

Mit secundären oder tertiären Aminen reagiren die Naphtochinonoxime unter den unten zu beschreibenden Bedingungen nicht.

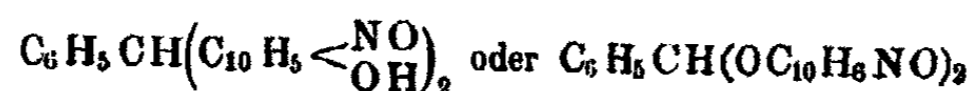
Anmerkung, Unter den verschiedensten Bedingungen angestellte Versuche, aus Benzaldehyd und Naphtochinonoxim (das in diesem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 123.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 480.

<sup>3)</sup> Soc. 84, 156.

Falle wie Nitrosonaphtol reagiren würde) einen Körper von der Formel



darzustellen, verliefen resultatlos. Die drei Naphtochinonoxime, sowie Thymochinonoxim wurden nicht angegriffen und konnten unverändert wieder gewonnen werden.

Anilidonaphtochinonanilid aus den Naphtochinonoximen.

Der Gang der Reaction und die Reinigung des entstehenden Körpers ist dieselbe, gleichgültig, welches der drei Naphtochinonoxime man anwendet, das gleiche gilt für das Naphtimidoxim.

Naphtochinonoxim wurde mit dem doppelten Gewichte Anilin und dem 3—4fachen an Eisessig auf dem Drahtnetze bis eben zum Eintritt der Reaction, welche sich durch Farbenänderung (aus braun in intensives violett) und stürmisches Aufkochen zu erkennen giebt, erhitzt. Das nach kurzer Zeit zu einem krystallinischen Kuchen erstarrte Reactionsproduct wurde an der Saugpumpe so lange mit Alkohol gewaschen, bis dieser rein braun gefärbt ablief. Auf diese Weise wurden 40—45 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Die rohen Krystalle hatten den Schmelzpunkt  $187^\circ \text{ corr.}$ , welchen sie selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol nicht änderten. Trotzdem war der Körper nicht rein. Eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung konnte nicht durch Umkrystallisiren, wohl aber durch Ueberführung der Base in das salpetersaure Salz und Fällen der alkoholischen Lösung desselben mit Ammoniak entfernt werden.

Das Anilidonaphtochinonanilid krystallisirt aus Alkohol in langen biegsamen rothen Nadeln, aus Benzol in derben braunen Krystallen und sublimirt in kleinen Mengen unzersetzt. Einen Geruch nach Cyanphenyl, den Fuchs beobachtet haben will, konnte ich nicht wahrnehmen. Der Körper ist unlöslich in wässrigem, sehr schwer löslich in alkoholischem Alkali, unlöslich in verdünnten, leicht löslich mit violetter Farbe in concentrirten Säuren. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Erhitzen braun. Die Base ist löslich mit rother oder braunrother Farbe, sehr schwer in Alkohol, leichter in Aether, Ligroin, Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Anilin.

Die Analysen ergaben:

	Berechnet	Gefunden			
		a	b	c	d
C <sub>22</sub>	81.48	80.49	80.93	82.00	82.15 pCt.
N <sub>16</sub>	4.94	5.46	4.99	5.42	5.50 »
N <sub>2</sub>	8.64	—	8.64	8.05	— »
O	4.94	—	—	—	— »

In der Mutterlauge (der essigsauren Lösung) befindet sich ein durch fractionirtes Fällen mit Alkali sehr schwer rein zu erhaltender Körper, der, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich (auf Wasserzusatz wird die Lösung roth), aus Aether umkrystallisirt ein violettes, krystallinisches Pulver darstellt vom Schmelzpunkt 260°. Die Ausbeute ist sehr gering.

Das Platindoppelsalz des Anilidonaphtochinonanilids ist ein violettes, krystallinisches Pulver und hat die Formel  $2C_{22}H_{16}N_2O \cdot H_2PtCl_6$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	18.39	18.18	18.29 pCt.

#### Nitroverbindung.

Die Base wird in Salpeterschwefelsäure eingetragen, so lange sie sich noch löst; durch Zugeben von Eis erhält man einen rothbraunen krystallinischen Körper, der, sonst nicht umkrystallisirbar, durch Lösen in heisser abgerauchter Salpetersäure und Fällen mit Eis gereinigt wird. Er ist löslich mit rother Farbe sehr schwer in Alkohol, leichter in anderen Lösungsmitteln und schmilzt bei 143°. In Natronlauge löst er sich mit gelber Farbe, durch Zusatz von wenig Alkohol wird die Lösung grün; in concentrirter Schwefelsäure ist er mit rother Farbe löslich.

	Ber. für $C_{22}H_{14}N_2O(NO_2)_2$	Gefunden
N	13.52	13.32 pCt.

Mit diesem Körper ist das aus Naphtochinonoxim und *p*-Nitranilin dargestellte Derivat völlig identisch; die Nitrogruppen dürften also die *p*-Stellung eingenommen haben.

#### *p*-Toluidonaphtochinon-*p*-toluidid aus den Naphtochinonoximen.

Für [diese Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{20}N_2O$  gilt abgesehen vom Schmelzpunkt, der bei 183° corr. liegt, dasselbe wie für das Anilinderivat.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C <sub>24</sub>	81.82	—	81.73	82.19 pCt.
H <sub>20</sub>	5.68	—	6.51	6.02 »
N <sub>2</sub>	7.96	7.76	7.55	7.96 »
O	4.54	—	—	— »

Das salzsaure Salz ist ein dunkles krystallinisches Pulver mit cantharidenfarbigem Oberflächenschimmer, das, leicht löslich mit violetter Farbe in Alkohol, unlöslich in Wasser, sich bei 100° zersetzt.



	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O \cdot HCl$	Gefunden	
		I.	II.
C	71.16	71.04	— pCt.
H	6.06	6.85	— „
Cl	9.39	9.18	9.38 „

Das Pikrat ist ein blaues, krystallinisches Pulver.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$	Gefunden	
N	12.04	12.22 pCt.	

Die aus Naphtochinonoxim und  $\psi$ -Cumidin resp.  $\alpha$ -Naphtylamin entstehenden Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten dem Anilinderivat.

Das  $\psi$ -Cumidinderivat schmilzt bei  $181^\circ$  corr.

Die  $\alpha$ -Naphtylverbindung löst sich in Alkohol leicht mit violetter, in kalter concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe; durch Erhitzen wird die schwefelsaure Lösung grün; wird zur kalten schwefelsauren Lösung Wasser gegeben, so färbt sie sich momentan roth. Der Schmelzpunkt liegt bei  $178^\circ$  corr.

Das Anilidonaphtochinonanilid wird beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure oder Aethylbromid auf  $150^\circ$  in Anilin und Anilido- $\alpha$ -naphtochinon, welches durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel und seinen Schmelzpunkt mit auf bekanntem Wege dargestelltem identificirt wurde, gespalten; bei  $180^\circ$  entsteht Oxynaphtochinon.

Verschiedene Versuche, Acetyl, Benzoyl, Aethyl oder die Nitroso-Gruppe einzuführen, verliefen resultatlos. Ein beständiges Natronsalz konnte so wenig gewonnen werden, wie eine Reduction zu erreichen war.

Die drei isomeren sogenannten Nitrosnaphtole bilden also mit Anilin ein und dasselbe  $\beta$ -Anilidonaphto- $\alpha$ -chinon- $\alpha$ -anilid,  $C_{22}H_{16}N_2O$ ; die Entstehung eines Oxyazokörpers konnte nicht beobachtet werden. Die sogenannten Nitrosnaphtole reagiren also mit primären Monaminen wie Chinonoxime.

## 68. O. Wallach: Ueber Irisin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> machen uns A. G. Ekstrand und C. J. Johanson mit der Thatsache bekannt, dass es ihnen gelungen ist, aus den Rhizomen einiger Gramineen ein Kohlehydrat zu isoliren, welches sie Graminin nennen und das mit dem von mir kürzlich in *Iris Pseud-Acorus* aufgefundenen<sup>2)</sup> grosse Aehnlichkeit besitzt. Als wesentlichste Abweichung in den Eigenschaften beider Präparate werden hervorgehoben der Schmelzpunkt, der von den Genannten für Graminin bei 215°, für Irisin bei 160° liegend angegeben wird und dann die Möglichkeit in den Phleumknollen das Kohlehydrat in Form doppelbrechender Sphärokrystalle abzuscheiden.

Ich möchte mir dazu nun die Bemerkung erlauben, dass ich für das von mir analysirte Irisinpräparat den Schmelzpunkt 207—209° beobachtet und auch l. c. angegeben habe. Ferner haben mir später angestellte und noch nicht veröffentlichte Versuche gezeigt, dass es zwar, wie früher erwähnt, schwer erreichbar zu sein scheint, durch Einlegen von Schnitten der Irisknollen in Alkohol (trotz des reichen Gehaltes der Knollen an Irisin) Sphärokrystalle zu erzeugen, dass es aber möglich ist, die Abscheidung von Irisin aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol in sehr deutlich doppelbrechenden Krystallen zu erzielen.

Mit Berücksichtigung dieser Beobachtungen gestalten sich die Unterschiede zwischen Graminin und Irisin thatsächlich so gering, dass die Identität beider einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erhält, namentlich wenn man bedenkt, wie schwer derartige Verbindungen im Zustand der Reinheit abzuscheiden sind, und dass in der Anwesenheit nur sehr geringer Verunreinigungen schon sehr wohl die Ursache für die thatsächlich noch beobachteten kleinen Verschiedenheiten in Bezug auf Löslichkeit Drehungsvermögen und Schmelzpunkt liegen kann.

Jedenfalls ist es von Interesse, dass die gelegentlich meiner neuen Mittheilung ausgesprochene Voraussicht, es möchte das Vorkommen inulinartiger Kohlehydrate in den Reservestoffen monokotyle Pflanzen ein verbreitetes sein, sich zu bewahrheiten scheint.

Werthvoll würde es nun sein, noch Versuche darüber anzustellen, ob die in Form von Sphärokrystallen aus Graminin resp. Irisinlösungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte. XX, 3310.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 234, 364. Im Referatentheil dieser Berichte XIX, 700 irrthümlich als von R. Wallach herrührend aufgeführt.

abgeschiedenen Producte bezüglich ihrer Löslichkeit und ihres Vermögens das Licht abzulenken noch vollkommen mit dem ursprünglich in der Pflanze enthaltenen Product übereinstimmen oder ob nicht die so entstandene Modification noch mehr dem Inulin ähnelt, bezw. damit identisch ist. Versuche, welche ich nach dieser Richtung in Aussicht genommen hatte, werde ich, augenblicklich mit anderen Arbeiten beschäftigt, in allernächster Zeit leider nicht ausführen können und möchte daher, um etwaige, unsere Kenntnisse fördernde Arbeiten anderer Fachgenossen nicht aufzuhalten, auch für mich keinerlei Vorbehalt bezüglich der Weiterführung der mitgetheilten Beobachtungen an die vorstehenden Bemerkungen knüpfen.

**64. Eug. Lellmann und H. Reusch: Ueber Pseudochinolinanitril.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen, von E. Lellmann.]

(Eingegangen am 30. Januar.)

Im Anschluss an die Pseudochinolinanasulfonsäure und die Pseudochinolinanacarbonsäure, welche der Eine von uns entdeckt hatte<sup>1)</sup>, schien es wünschenswerth, auch das zwischen beiden stehende Nitril näher zu untersuchen, welches bereits von Lellmann und Lange im rohen Zustande dargestellt, aber sogleich zur Carbonsäure verseift wurde.

Wir haben das wohlgetrocknete Natriumsalz der Pseudochinolinanasulfonsäure mit überschüssigem Cyankalium im Luftbade und im Vacuum erhitzt und ein sogleich erstarrendes hellgelbes Destillat von Cyanchinolin erhalten. Krystallisirt man dieses Rohmaterial wiederholt aus ungefähr 50procentigem Alkohol um, so gewinnt man farblose feine Nadeln der reinen Verbindung, welche nach schnellem Entfernen aller Mutterlauge durch Abpressen glatt bei 70° schmelzen. Lässt man die Verbindung nach dem Abpressen nur eine halbe Stunde an der Luft bei Zimmertemperatur liegen, so beginnt schon ein Entweichen von Krystallwasser, wie sich am Trübwerden der Krystalle leicht erkennen lässt; der Schmelzpunkt steigt hierbei allmählich auf

<sup>1)</sup> Lellmann, diese Berichte XX, 2172. Lellmann und Alt, Ann. Chem. Pharm. 237, 307. Lellmann und Lange, diese Berichte XX, 1446, 3084.

74.5° und bleibt hieselbst, wie wir durch fünftägiges Beobachten nachgewiesen haben, constant. Bringt man diese Substanz aber mehrere Stunden über Schwefelsäure, so erhöht sich der Schmelzpunkt auf 89° und bleibt dort stehen, auch wenn man die Verbindung vorher auf dem Uhrglase schmilzt und wieder erstarren lässt.

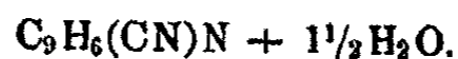
Die Bestimmung des Wassergehaltes des Nitrils ist nicht ganz einfach, da es im lufttrocknen Zustande äusserst unbeständig ist; so kann eine Menge von einigen Gramm auf einer Stelle noch nicht trocken sein, während an einer anderen die sehr leicht erkennbare Verwitterung schon eingetreten ist. Man muss daher die aus der Flüssigkeit herausgenommenen Nadeln möglichst schnell abpressen und dann sogleich der Wasserbestimmung unterwerfen. Dass sich hierbei kleine Differenzen ergeben können, ist selbstverständlich, da man, wenn das Abpressen nicht lange genug fortgesetzt wurde, zuviel, andererseits wenn man die Probe zur Bestimmung zu spät entnahm, zu wenig Wasser finden wird. Durch diesen Umstand sind die kleinen Differenzen in den beiden ersten der nachstehenden Wasserbestimmungen veranlasst:

- I. 0.7390 g verloren beim Stehen über Schwefelsäure 0.1145 g Wasser.  
 II. 0.6205 g ebenso 0.0902 g Wasser.  
 III. 0.4227 g ebenso 0.0637 g Wasser.

	Berechnet für $C_9H_9(CN)N + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
$1\frac{1}{2}H_2O$	14.92	15.49	14.53	15.05 pCt.
(im Durchschnitt 15.03 pCt.)				

Die entwässerten Proben schmolzen bei 89° und nahmen auch beim Erwärmen auf 40° nicht mehr an Gewicht ab.

Dem wasserhaltigen Pseudochinolinanitril kommt also die Formel zu:



Lässt man das abgepresste wasserhaltige Nitril an der Luft liegen, so tritt nachdem sehr angenähert ein Molekül Wasser entwichen ist, Gewichtskonstanz ein:

0.4375 g Nitril verloren an der Luft 0.0457 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_9H_9(CN)N + 1\frac{1}{2}H_2O$		
$1 H_2O$	9.94	10.45 pCt.

Der Rückstand von der Formel  $C_9H_9(CN)N + \frac{1}{2}H_2O$  schmilzt, wie schon oben erwähnt, bei 74.5° und verliert beim Verweilen über Schwefelsäure den Rest des Wassers.

Die Elementaranalyse der entwässerten Verbindung ergab folgendes Resultat:

0.1512 g lieferten 0.4293 g Kohlendioxyd und 0.0504 g Wasser.

	Berechnet für $C_9H_8(CN)N$	Gefunden
C	77.92	77.43 pCt.
H	3.89	3.70 »

Eine andere Verbrennung, bei welcher die Wasserstoffbestimmung verloren ging, ergab 78.01 pCt. Kohlenstoff.

Das dem Pseudonitril entsprechende Chinolinanitril ist von Bedall und O. Fischer<sup>1)</sup> durch Schmelzen einer von O. Fischer und Riemerschmid<sup>2)</sup> näher beschriebenen Chinolinsulfonsäure mit Cyankalium dargestellt worden und krystallisiert wasserfrei; wenigstens erwähnen die genannten Chemiker, obwohl sie die Substanz aus Wasser umkrystallisierten, Nichts von einem Wassergehalt der Krystalle, und dieser hätte ihrer Aufmerksamkeit (eine Identität beider Nitrile angenommen) bei dem leichten Verwittern nicht wohl entgehen können. Uebrigens ist dasselbe Nitril auch kürzlich von Freydl<sup>3)</sup> aus Anaamidochinolin mittelst der Sandmeyer'schen Reaction dargestellt und in jeder Beziehung als identisch mit dem von Bedall und Fischer erzeugten erkannt worden; Freydl erwähnt, obwohl er ebenso wie wir aus verdünntem Alkohol krystallisiren liess, keinen Krystallwassergehalt.

Es muss das Krystallisiren des von Bedall und Fischer sowie von Freydl dargestellten Nitrils ohne Wasser als Unterscheidungsmerkmal um so mehr Beachtung finden, als der Schmelzpunkt im Vergleich mit unserer entwässerten Verbindung sehr wenig differirt. Das von Bedall und Fischer entdeckte Nitril schmilzt bei 87—88°, und Freydl bestätigt diese Angabe auf 87°, während wir an unserer entwässerten Verbindung 89° beobachteten.

Wie der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Lange nachgewiesen hat, geht das Pseudonitril in eine bei 338° schmelzende Chinolinanacarbonsäure über, welche mit der von Schlosser und Skraup aus *m*-Amidobenzoësäure dargestellten Anacarbonsäure nicht identisch ist. Freydl hat nun sein wasserfrei krystallisirendes Nitril verseift und eine Säure erhalten, welche er auf Grund der beobachteten Reactionen für identisch mit der von Schlosser und Skraup entdeckten ansieht. Leider hat Hr. Freydl den immer noch unbekanntem Schmelzpunkt dieser Säure nicht zu bestimmen versucht, sondern sich mit der Beobachtung begnügt, dass seine Verbindung bei 320° noch nicht flüssig wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV. 2574.

<sup>2)</sup> Das. XV, 1979, s. a. Riemerschmid, Inaug.-Diss., München 1883.

<sup>3)</sup> Wiener Monatshefte 8, 581.

Es liegt hier nun schon der dritte Fall einer feineren Isomerie bei anasubstituirten Chinolinderivaten vor, und Freydl führt, obwohl er selbst anderer Meinung ist, Beobachtungen an, welche nach unserem Dafürhalten das Vorhandensein eines vierten Beispiels sehr wahrscheinlich machen.

La Coste<sup>1)</sup> hat aus *m*-Chloranilin zwei Chlorchinoline, ein flüssiges und ein bei 32° schmelzendes, gewonnen; von diesen ist das letztere, nach mehrfach beobachteten Schmelzpunktsregelmässigkeiten zu urtheilen, wahrscheinlich das Anachlorchinolin, während die flüssige Verbindung der Metareihe angehört. Freydl hat nun aus Anaamidochinolin ein Chlorchinolin erzeugt, welches ebenfalls bei 32° schmilzt und von ihm deshalb für identisch mit dem von La Coste angesehen wird. Nun erhielt Letzterer aus seinem festen Chlorchinolin ein bei 165° schmelzendes Chromat und ein Nitrochlorchinolin vom Schmelzpunkt 185—186°, während Freydl bei den aus seinem Chlorchinolin in derselben Weise gewonnenen Verbindungen die Fusionspunkte 120° bzw. 140° beobachtete. Liegt hier nicht auf einer Seite ein Irrthum vor, so scheint uns damit eine Verschiedenheit der beiden Chlorchinoline evident erwiesen zu sein, denn die Uebereinstimmung ihrer Schmelzpunkte hat nicht die gleiche Beweiskraft für das Gegentheil, da selbst bei Isomeren schon dieselben Schmelzpunkte beobachtet worden sind<sup>2)</sup>, und gerade die oben angeführte sehr kleine Differenz der Schmelzpunkte der beiden Ananitrile ist ein analoger Fall.

Schliesslich sei noch auf den Unterschied der Beobachtungen La Coste's<sup>3)</sup> und derjenigen von Claus und Kramer<sup>4)</sup> über das *p*-Nitroanilin dargestellte *p*-Nitrochinolin hingewiesen. Ersterer fand, dass diese Verbindung wasserfrei krystallisirt und bei 149—150° schmilzt, während letztere einen Krystallwassergehalt und den Schmelzpunkt der entwässerten Substanz bei 163—164° beobachteten; ausserdem wurde die Löslichkeit in Aether verschieden gefunden.

Es dürfte wohl gewagt sein, diese in einer grösseren Reihe von Beispielen hervortretenden Differenzen auf Beobachtungsfehler zurückzuführen, die sich gerade bei Derivaten des Chinolins in sehr auffälliger und wenig wahrscheinlicher Weise gehäuft hätten; man wird vielmehr, solange nicht Thatsachen dagegen sprechen, zweckmässig entweder an der früher gegebenen Erklärung dieser Isomerie-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2940.

<sup>2)</sup> Vergl. Wachendorff, Ann. Chem. Pharm. 185, 275; Lellmann, diese Berichte XVII, 534.

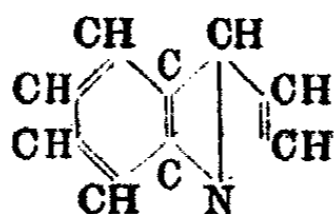
<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 669.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 1245.

erscheinungen festhalten, welche die Möglichkeit einer verschiedenen Constitution des Pyridinringes in Chinolinderivaten ins Auge fasste:



oder man wird unter Adoptirung der folgenden Constitutionsformel für das Chinolin:



die Isomerie auf das Vorhandensein des asymmetrischen  $\gamma$ -Kohlenstoffatoms im Pyridinringe zurückführen können.

Wir beabsichtigen übrigens die Versuche von La Coste sowie die von Freydl über das Anachlorchinolin zu wiederholen, um die auf verschiedenen Wegen entstandenen Producte direct mit einander vergleichen zu können.

Ferner haben wir gefunden, wie demnächst ausführlicher mitgeteilt werden soll, dass das Natriumsalz der Orthochinolinsulfonsäure bei der Destillation mit Cyankalium im Vacuum kein Ananitril, sondern glatt Orthocyanchinolin vom Schmelzpunkte  $84^{\circ}$  bildet. Das Chinolinmetanitril soll ebenfalls aus der zugehörigen Sulfonsäure dargestellt werden, welche wir durch Oxydation des aus *m*-Oxychinolin mit Schwefelphosphor oder aus *m*-Amidophenylmercaptan nach Skraup erhältlichen Metachinolinmercaptans zu gewinnen hoffen.

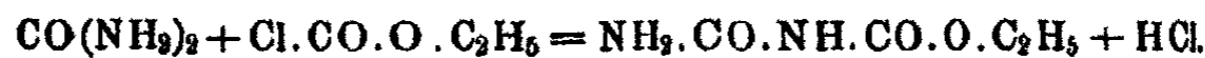
65. Br. Pawlewski: Ueber Einwirkung von Chloraceton auf Diphenylsulfoharnstoff.

(Eingegangen am 30. Januar.)

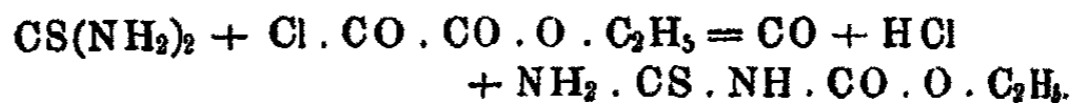
Es sind viele Harnstoff- und Sulfoharnstoffderivate bekannt, bei welchen ein oder mehrere Atome Wasserstoff in den Amidogruppen durch Alkohol- oder Säureradicale vertreten sind. Solche Verbindungen werden direct oder indirect ziemlich leicht erhalten. — Es muss angenommen werden, dass der Wasserstoff der Harnstoff- und Sulfo-

harnstoff-Amidogruppen sich mit derselben Leichtigkeit auch durch andere Radicale und einwerthige Reste wie z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $\text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_n \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  u. s. w. vertreten lassen dürfte und dass dabei das Ausbringen neuer, so viel mir bekannt, bis jetzt noch nicht dargestellter Körperreihen zu erwarten steht.

Th. Wilm und G. Wischin<sup>1)</sup> haben durch Erwärmung des Harnstoffes mit Chlorkohlensäureäther die erste dahingehörende Verbindung erhalten bei der Reaction:



Darauf wurde durch B. Peitzsch<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Chloroxalsäureäther auf Sulfoharnstoff ein Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_4$  dargestellt, aber nicht näher untersucht. Die in diesem Falle stattfindende Reaction verläuft wahrscheinlich nach folgender Formel:



Diese Arbeiten weisen bereits auf die Möglichkeit der Existenz neuer Harnstoff- und Sulfoharnstoffderivate hin, welche in Bezug auf ihre weiteren Reactionen des Interesses nicht bar sind. Meine Versuche sprechen auch für das Bestehen solcher Derivate, und aus vorläufig angestellten Probenkann gefolgert werden, dass 1) Chlorkohlensäureäther auf Sulfoharnstoff einwirkt, wobei im ersten Augenblicke eine Verbindung  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ , welche bei  $117^\circ$  schmilzt und 19.29 pCt, 19.23 pCt. statt der berechneten 19.24 pCt. Chlor enthält, gebildet wird. Der erhaltene Körper ist wahrscheinlich die Chlorverbindung des Peitzsch'schen Körpers, wobei jedoch die Reaction anders, wie bei Peitzsch verläuft; 2) dass Chloraceton auf Sulfoharnstoff einwirkt und den Körper  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$  liefert, der bei  $126^\circ$  schmilzt und ein Platinsalz von der Formel  $[\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$  bildet. Die analytischen Bestimmungen führen bei diesem Körper zu den Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	21.22	21.02 pCt.
Pt	28.78	28.90 »

3) Dass Chloraceton ebenfalls auf Amide wie z. B. Acetamid, Chloressigäther auf Sulfoharnstoff, aromatische Amine etc. einwirkt. Diese Reactionen erfordern jedoch weitere Erforschung und behalte ich mir weitere Untersuchungen vor. Gegenwärtig theile ich nur die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 150.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 896.



Reactionen des Chloracetons auf Diphenylsulfoharnstoff, welche eingehender festgestellt wurden, mit.

Beim gelinden Erwärmen von 11 g (1 Mol.) Diphenylsulfoharnstoff mit 9.2 g (2 Mol.) Chloraceton im mit Rückflusskühler verbundenen Kolben über dem Drahtnetz findet leicht Auflösung des ersteren statt, worauf plötzlich eine äusserst heftige Reaction auftritt und die Masse sich weit über die Siedetemperatur des Chloracetons erwärmt. Nach der Reaction erstarrt der Inhalt zu einer festen, krystallinischen, schwach braun gefärbten Masse. Das Reactionsproduct löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in siedendem Chloroform, dagegen ist es in Aether und Kohlenwasserstoffen unlöslich. Aus Wasser und Alkohol lässt es sich in Folge der grossen Auflöslichkeit gar nicht umkrystallisiren, aus Chloroform jedoch krystallisirt es in unregelmässig dicken, farblosen Tafeln. Die Krystalle halten Chloroform zurück, worauf bei der Analyse Rücksicht zu nehmen ist, denn beim Trocknen an der Luft wird dasselbe nicht entfernt.

Ein bedeutend reineres Product erhält man beim Erwärmen der oben angegebenen Bestandtheile in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade und ein vollständig reines kann bei der Durchführung der Reaction in kleinem Maassstabe in einem Reagenzrohre in Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses an Chloraceton gewonnen werden, in welchem Falle dasselbe in quadratischen einige Centimeter langen Nadeln krystallisirt. Nach dem Abgiessen des überschüssigen Chloracetons von den Krystallen und nach dem Auswaschen derselben mit Aether erhält man ein chemisch reines Product — während es sonst 2—3 mal aus Chloroform umkrystallisirt oder verrieben und mehrere Male mit heissem Aether gewaschen werden muss.

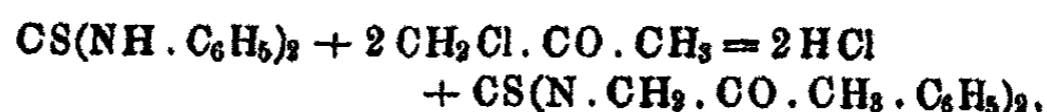
Das rohe, nicht gereinigte Reactionsproduct schmilzt bei 218—220°, gereinigt bei 230—232° (uncorr.) und giebt ein Platindoppelsalz, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Bei der Bestimmung des Chlors, Schwefels und Platins wurden in entsprechenden Producten folgende Resultate erhalten:

Cl	10.91	11.03	10.98	11.23 pCt.
S	10.07	9.89	—	— »
Pt	20.09	20.13	20.10	— »

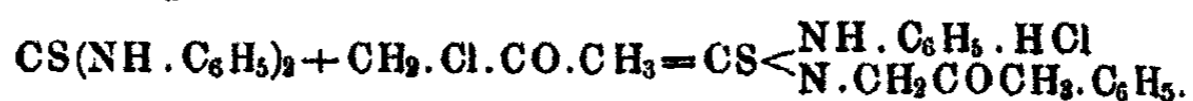
Das Platinsalz lässt sich nur schwierig ausglühen und muss man zum Feststellen des constanten Gewichtes zur Gebläselampe Zufucht nehmen. Die oben angegebenen Bestimmungen führen zu den Formeln  $C_{16}H_{17}SN_2OCl$  und  $C_{32}H_{34}S_2N_4O_2Cl_6Pt$ , welche entsprechend erfordern:

Cl	11.04,	S	9.98,	Pt	19.90 pCt.
----	--------	---	-------	----	------------

Ursprünglich glaubte ich, dass die Reaction nach folgender Gleichung stattfinden werde:



doch nimmt dieselbe einen anderen Verlauf und zwar nach der Gleichung:

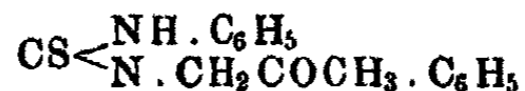


Analog wie es nicht gelungen ist beim Harnstoff mehr wie ein Säureradical in der Amidogruppe zu substituiren, ebenso zeigt die Acetongruppe ein ähnliches Verhalten.

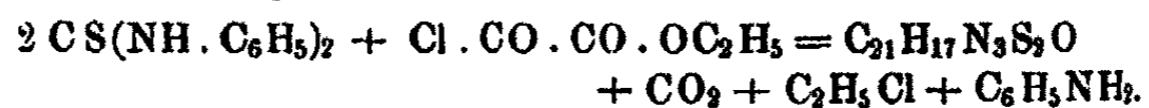
Das Reactionsproduct, welches dem Diphenylacetyl-sulfoharnstoffchlorhydrat  $\text{HCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2\text{COCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  entspricht, zersetzt sich leicht mit Kalilauge und scheidet dabei eine feste Masse aus, welche in Wasser gar nicht, im kalten Alkohol kaum löslich ist. Das rohe Zersetzungsproduct schmilzt bei  $140-141^\circ$ , erstarrt wieder bei  $108-110^\circ$  und liefert nach dreimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol (87 pCt.) einen festen Körper, welcher in langen schwachgelben Säulen schön krystallisirt, bei  $139-140^\circ$  (uncorr.) schmilzt und  $110-112^\circ$  erstarrt. Die Bestimmung des Schwefels und Stickstoffes hat folgende Zahlen ergeben:

	Gefunden		Berechnet
S	11.01	10.93	11.26 pCt.
N	9.72	9.51	9.85 >

Das Zersetzungsproduct giebt wieder das oben beschriebene Platinsalz mit 20.22 pCt. Platin und ist demnach dieser durch Zerlegung mit Kalilauge aus dem vorhergehenden entstandene Körper Acetyl-diphenylsulfoharnstoff von der Formel:



Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch bemerken, dass eine bis zu einem gewissen Grade ähnliche Reaction — die Einwirkung von Aethoxalylchlorid auf Diphenylsulfoharnstoff von M. Stojentin<sup>1)</sup> studirt wurde, aber in Folge der geänderten Bedingungen ganz andere Resultate ergeben hat. Die Stojentin'sche Reaction verlief nach folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1885, Heft 12—14.

Die Reactionen von Peitzsch und Stojentin müssen als zu weit geführte, zu tief eingreifende betrachtet werden und haben demnach nicht die ersten Producte, welche gefasst und abgeschieden werden können, sondern die Endproducte ergeben.

Lwow. Januar 1888. Chem. Technisches Laboratorium  
der k. k. Technischen Hochschule.

66. **Bernhard Ledermann: Zur Kenntniss der Tetrabenzylphosphonium-Verbindungen.**

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXV.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Zur Darstellung der tertiären und quartären Phosphorbasen in der Benzylreihe, die bis jetzt noch immer fehlten, und die ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Hofmann zum Gegenstand meiner Versuche machte, lag es nahe, auf die Darstellung der tertiären Phosphine der Fettreihe zurückzugreifen, da sich die Benzylgruppe, mit dem  $\text{CH}_2$ -Rest am Phosphor gebunden, viel mehr als aliphatisches, denn als aromatisches Radical verhält; dies hatte schon die Darstellung des Mono- und Dibenzylphosphins gezeigt, die der des Mono- und Dimethylphosphins analog verlaufen war. Meine Bemühungen gingen also dahin, die beiden fehlenden Benzylphosphine nach dem von A. W. Hofmann in der Fettreihe eingeschlagenen Verfahren<sup>1)</sup> aus Jodphosphonium und dem Alkohol darzustellen.

Zu dem Zwecke wurden 1 Molekül Jodphosphonium und 3 Moleküle Benzylalkohol, die genau 1 Gewichtstheil des ersteren und 2 Gewichtstheilen des letzteren entsprechen, in einem Glasrohr eingeschlossen, wobei man zweckmässig den Benzylalkohol, der schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodphosphonium eine heftige Reaction giebt, in einem besonderen engeren, oben etwas ausgezogenen Röhrchen getrennt vom Jodphosphonium in das Digestionsrohr einführt. Nach 6–8stündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  war die erkaltete Röhre von weissen, oft wunderschön ausgebildeten Krystallen erfüllt. Dieselben lösten sich sehr schwer in Wasser, leichter in Chloroform, Aether und Alkohol und zeigten nach zweimaligem Umkrystallisiren aus letzterem den constanten Schmelzpunkt von  $191^\circ \text{C}$ . Beim Stehen an der Luft,

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 205.

besonders beim Trocknen färben sich die rein weiss ausfallenden Krystalle infolge von geringer Jodausscheidung hellgelb. In längerer Berührung mit der Jodwasserstoffsäure und Jodbenzyl enthaltenden Mutterlauge bilden sich die in verschiedenen Nüancen roth gefärbten Polyjodide <sup>1)</sup>.

Bei der Analyse gab sich der Körper als

Tetrabenzylphosphoniumjodid,  $(C_7H_7)_4PJ$ ,

zu erkennen.

	Berechnet		Gefunden		
	für $(C_7H_7)_4PJ$		I.	II.	III.
C	336	64.36	64.29	—	— pCt.
H	28	5.37	5.57	—	— „
J	127	24.33	—	24.23	— „
P	31	5.93	—	—	5.85 „

Um das Tetrabenzylphosphoniumhydroxyd,  $(C_7H_7)_4POH$ , darzustellen, wurde das Jodid in alkoholischer Lösung mit feuchtem Silberoxyd digerirt. Da jedoch keine Umsetzung erfolgte, wurde das Jodid mit Wasser und feuchtem Silberoxyd im geschlossenen Rohr bis  $150^\circ$  erhitzt, ohne jedoch ein Resultat zu liefern: die Flüssigkeit zeigte weder alkalische Reaction, noch hatte sich der Schmelzpunkt der Krystalle geändert, dieselben enthielten Jod und zeigten sich bei der Untersuchung als unverändertes Jodid.

In der Hoffnung, das Hydroxyd vielleicht aus einer anderen Verbindung des Tetrabenzylphosphoniums zu erhalten, verwandelte ich das Jodid in das

Tetrabenzylphosphoniumchlorid,  $(C_7H_7)_4P Cl$ .

Die alkoholische Lösung des Jodides wurde in der Siedehitze mit frisch gefülltem Chlorsilber digerirt und das Jodsilber nebst dem überschüssigen Chlorsilber abfiltrirt. Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisirte das Chlorid in schönen weissen Krystallen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	8.24	8.11 pCt.

Jedoch auch das im Wasser löslichere Chlorid vermochte ich nicht durch Behandlung mit Silberoxyd in das Hydroxyd zu verwandeln. Deshalb stellte ich mir aus dem Jodid das schwefelsaure Salz dar.

Tetrabenzylphosphoniumsulfat,  $[(C_7H_7)_4P]_2SO_4$ .

Die alkoholische Lösung des Jodides wurde in der Siedehitze mit schwefelsaurem Silber digerirt, das gebildete Jodsilber sowie das

<sup>1)</sup> Vergl. Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 91, 33.

überschüssige Silbersulfat abfiltrirt und das Filtrat zu einer gewissen Concentration eingedampft. Das Sulfat krystallisirte daraus in schönen weissen Krystallen.

Dieselben sind in Wasser löslich und geben mit Baryumchlorid eine Fällung von schwefelsaurem Baryt, können aber nicht auf diese Weise analysirt werden, weil das sich gleichzeitig bildende, in Wasser ziemlich unlösliche Chlorid mit ausfällt. Die organische Substanz wurde daher, bevor die Schwefelsäure mit Baryumchlorid ausgefällt wurde, durch einstündiges Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf  $250^{\circ}$  zerstört.

0.459 g des Sulfates ergaben auf diese Weise analysirt 0.118 g Baryumsulfat.

Ber. für $[(C_7H_7)_4P_2]SO_4$	Gefunden
$H_2SO_4$ 10.83	10.61 pCt.

Das Platin-Doppelsalz,  $[(C_7H_7)_4P Cl]_2PtCl_4$

fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid als gelber krystallinischer Niederschlag.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Pt 16.2	16.6 pCt.

Gold-Doppelsalz,  $(C_7H_7)_4P Cl \cdot AuCl_3$ .

Berechnet	Gefunden
Au 26.7	27.2 pCt.

Tetrabenzylphosphoniumnitrat,  $(C_7H_7)_4PNO_3$ .

Die alkoholische Lösung des Jodides wurde mit salpetersaurem Silber versetzt und das Jodsilber abfiltrirt. Aus dem alkoholischen Filtrat krystallisirte nach gehöriger Concentration das Nitrat in weissen Krystallen.

Berechnet	Gefunden
N 3.66	3.69 pCt.

Tetrabenzylphosphoniumbromid,  $(C_7H_7)_4PBr$ .

Die alkoholische Lösung des Jodides wurde in der Siedehitze mit einem Ueberschuss von Bromsilber versetzt, das Jodsilber abfiltrirt, aus dem Filtrat krystallisirte das Bromid in weissen Krystallen.

0.3312 g der Substanz gaben 0.124 g Bromsilber.

Berechnet	Gefunden
Br 16.84	16.61 pCt.

Pikrinsaures Salz,  $(C_7H_7)_4PO(NO_2)_3C_6H_5$ .

Die alkoholische Lösung des Jodides mit Pikrinsäurelösung versetzt schied beim Erkalten gelbe, schöne Krystalle des Pikrats aus.

	Berechnet	Gefunden
C	65.3	65.4 pCt.
H	4.81	5.1 »

Quecksilber-Doppelsalz,  $(C_7H_7)_4PCHgCl_2 + H_2O$ .

Die alkoholische Lösung des Chlorides gab mit einer ebensolchen von Quecksilberchlorid ein unlösliches Doppelsalz, dessen Analyse obige Formel bestätigte.

	Berechnet	Gefunden
C	46.7	46.9 pCt.
H	4.17	4.74 »

Zinn-Doppelsalz,  $[(C_7H_7)_4PCl]_2SnCl_4$ .

Das Chlorid wurde in alkoholischer Lösung mit Zinntetrachlorid versetzt, worauf sich das schwer lösliche Doppelsalz abschied.

	Berechnet	Gefunden
C	59.9	59.73 pCt.
H	4.99	5.22 »

Ausserdem wurde noch ein Cadmium-Doppelsalz dargestellt.

Weiter angestellte Versuche, das Hydroxyd des Tetrabenzylphosphoniums zu erhalten, führten mich zwar nicht zu diesem Resultat, jedoch zur Darstellung eines Körpers, der zwar bekannt, jedoch unter viel schwierigeren Umständen vor Jahren dargestellt worden war.

Da nämlich die Hydroxylgruppe durch feuchtes Silberoxyd statt des Jods in das Jodid nicht einzuführen war, dachte ich daran, das Sulfat mit Baryumhydroxyd zu behandeln. Da nun nach Hinzufügen der äquivalenten Menge oder eines Ueberschusses von Barythydrat die wässrige Lösung des Sulfats ausser Baryt stets nur noch unverändertes Sulfat enthielt, kochte ich dieselbe längere Zeit mit Barytwasser und erhielt nach Abfiltrirung des Niederschlages und Ausziehen desselben mit heissem Alkohol einen nach zweimaligem Umkrystallisiren aus demselben bei  $213^{\circ}$  constant schmelzenden Körper, der, in Wasser unlöslich, aus heissem Alkohol in weissen, oft wohlausgebildeten centimeterlangen Krystallen anschoss. Bei der Analyse zeigte er sich mit dem von Fleissner im Jahre 1880<sup>1)</sup> aus Jodphosphonium und Benzalchlorid dargestellten Tribenzylphosphinoxyd,  $(C_7H_7)_3PO$  identisch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1665.

	Berechnet	Gefunden
C	78.7	78.4 pCt.
H	6.5	6.83 ,

Der Körper entsteht bei längerem Kochen des Tetrabenzylphosphoniumjodides mit jedem starken Alkali, und zwar in der Weise, dass sich Toluol abspaltet, statt, wie man erwarten sollte, Jodkalium und Benzylalkohol. Das Tribenzylphosphin scheint demnach grosse Verwandtschaft zu Sauerstoff zu besitzen, was Fleissner schon dadurch constatirte, dass es ihm nicht gelang, das Oxyd durch die stärksten Reductionsmittel seines Sauerstoffs zu berauben. Dieser Versuch wurde von mir in der Weise wiederholt, dass ich das Oxyd mit etwas rothem Phosphor gemengt mit rauchender Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr bei 200° digerirte.

Ich erhielt eine rothe, krystallinische, in Alkohol lösliche Jodverbindung des Phosphins, welche sich jedoch mit Alkalien wiederum in das Oxyd umsetzte. Auch durch Destillation desselben mit Phosphorpentachlorid gelang es mir nicht, den Sauerstoff des Oxyds durch ein weiter auszutauschendes Chlormolekül zu ersetzen. — Ebenso wenig gelangte ich durch Kochen des Tetrabenzylphosphoniumjodides mit Kaliumsulfhydrat zu dem dem Tribenzylphosphinoxyd entsprechenden, Schwefel statt des Sauerstoffs enthaltenden Körper.

Ein weiterer Versuch, zu dem noch fehlenden Tribenzylphosphin zu gelangen, war leider gleichfalls erfolglos: ich stellte mir auf die von Hofmann angegebene Methode — aus Jodphosphonium, Zinkoxyd und Benzylchlorid — Dibenzylphosphin dar und digerirte es mit Benzyljodid im zugeschmolzenen Rohr bei 150°, ohne jedoch die geringste Einwirkung bemerken zu können.

Wir sehen also, dass die Resultate der Einwirkung von Benzylalkohol und den Alkoholen der aliphatischen Reihe auf Jodphosphonium erhebliche Unterschiede aufweisen. Im letzteren Falle entstehen die Jodide der tertiären und quartären Base ohne weiteres und sind durch Behandlung mit Alkali leicht in die Basen überzuführen und zu trennen. In der Benzylreihe ist das einzige directe Ergebniss der Einwirkung des Alkohols auf Jodphosphonium das Tetrabenzylphosphoniumjodid, welches erst bei weiterer Behandlung zu der neuen Darstellung des Tribenzylphosphinoxyds führte.

## 67. K. Löscher: Einwirkung von Brom auf Jodoform.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Um eine zur Trennung der Gesteinsminerale geeignete Flüssigkeit von möglichst hohem specifischen Gewichte zu erhalten, suchte ich das von Gerullas<sup>1)</sup> entdeckte und von Bouchardat<sup>2)</sup> näher beschriebene Bromojodoform  $\text{CHBr}_2\text{J}$  darzustellen. Bouchardat behauptet, dass selbst bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Jodoform nie Bromoform, sondern stets Bromojodoform gebildet würde. Dementgegen fand ich, dass, so wenig man auch Brom auf Jodoform wirken lässt, stets Bromoform entsteht, welches eventuell noch vorhandenes Jodoform auflöst.

Brachte ich bromoformfreies Brom im Ueberschuss zu Jodoform, so bildete sich stets nur Bromoform. Bei Anwendung von wenig Brom bekam ich einen Körper, welcher nach dem Auswaschen mit Natronlauge und Trocknen mit Chlorcalcium eine Flüssigkeit darstellte, die sich an der Luft und am Lichte schnell roth bis schwarz färbte, und welche jedenfalls mit dem von Bouchardat beschriebenen Bromojodoform identisch ist. Die Analysen derselben stimmten aber durchaus nicht auf Bromojodoform, sie erwies sich vielmehr nicht als einheitlicher Körper, sondern als eine Auflösung von Jodoform in Bromoform. Beim Destilliren, selbst im luftverdünnten Raume oder im Kohlensäurestrom, zersetzte sie sich sehr stark unter Abscheidung von Jod und Jodwasserstoff. Der Rückstand war durch Jod und Kohle stark gefärbtes Jodoform, das bei 150 bis 160° Uebergehende färbte sich nach dem Auswaschen und Trocknen immer noch an der Luft schnell roth bis schwarz. Beim Behandeln des Destillats mit wenig kaltem Alkohol blieb Jodoform zurück, während eine Flüssigkeit in Lösung ging, die nach mehrmaliger Destillation und Reinigung sich nicht mehr färbte und als Bromoform erkannt wurde. Jodoform löst sich ziemlich leicht in Bromoform zu einer Flüssigkeit, die sich genau so verhält, wie die eben beschriebene, durch Einwirkung von wenig Brom auf Jodoform erhaltene. Hiernach erscheint es mir nicht zweifelhaft, dass das von Bouchardat beschriebene Bromojodoform kein einheitlicher Körper, sondern nur eine Auflösung von Jodoform in Bromoform gewesen ist.

<sup>1)</sup> Ann. phys. chim. [2], 34 und 39.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 22, 233.



68. **W. Frentzel: Ueber die Polymerisationsproducte der Tolyloyanate.**

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium, No. DCLXXXVI.]  
(Eingegangen am 3. Februar.)

Die aromatischen Cyanate zeigen bekanntlich die interessante Eigenschaft, sich unter dem Einflusse gewisser Reagentien in höher gegliederte Verbindungen umzulagern, der Art, dass aus den Cyanaten sich Cyanurate und Dicyanate bilden. Die Umwandlung der Cyansäureäther in Dicyanat ist von A. W. Hofmann entdeckt und in der Phenylreihe eingehend studirt worden.

Es erschien von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Verhältnisse in der Tolyreihe gestalten würden.

*p*-Tolyreihe.

Das *p*-Tolycyanat ist schon von A. W. Hofmann, durch Destillation aus dem Tolyurethan mit Phosphorsäureanhydrid erhalten worden. Es stellt eine farblose anisartig riechende Flüssigkeit dar vom Siedepunkt 185° C., deren Dampf die Augen zu Thränen reizt. Die Ausbeute an Cyanat bei dieser Darstellungsweise ist zufriedenstellend. Daneben versuchte ich das Tolycyanat — analog dem von Hentschel für das Phenylcyanat erprobten Verfahren — durch Einwirkung von Phosphengas auf das salzsaure Toluidin zu gewinnen.

Leitet man über das in einer Retorte geschmolzene salzsaure Salz einen lebhaften Strom von Phosgen gas, so geht unter Salzsäureentwicklung in die Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit über, die dort schnell erstarrt. Beim Erhitzen in einem Destillirkölbchen stösst die halb feste Masse grosse Mengen von Phosgen gas aus, worauf dann Tolycyanat überzudestilliren beginnt. Durch einmalige Rectification wird dasselbe in gewünschter Reinheit erhalten. Abgesehen von den Unbequemlichkeiten, die das Arbeiten mit Phosgen bedingt, steht auch die Neigung des salzsauren Toluidins, zu sublimiren und Zuleitungsrohr und Retortenhals anzufüllen und zu verstopfen, einer ausgiebigen Verwendung dieser Methode im Wege. Ich habe mich daher fast ausschliesslich der oben beschriebenen Darstellungsweise des Cyanates bedient.

Wie Hofmann schon beobachtete, setzt sich das Tolycyanat mit wenigen Tropfen Triäthylphosphin in einen festen weissen Körper um. Zum Zwecke der Reinigung in Aether gelöst, krystallisirt er beim Abdunsten des Lösungsmittels in schönen weissen Nadeln aus, die bei 185° C. constant schmelzen. Beim Schmelzen wird der Geruch des Tolycyanates deutlich bemerkbar, und die einmal geschmolzene

Masse kehrt nicht wieder in den festen Aggregatzustand zurück. Die Analyse lieferte Zahlen, wie sie die Theorie für ein Tolylycyanat  $C_7H_7(CNO)$  verlangt.

	Theorie	Versuch
C	72.18	72.72 pCt.
H	5.26	5.50 »
N	10.52	10.46 »

Der niedrige Schmelzpunkt, die Zersetzung des Körpers beim Schmelzen und seine Bildung unter dem Einflusse der Phosphinbase liessen in demselben ein Dicyanat vermuthen. Zur definitiven Entscheidung war es nöthig zu prüfen, ob der Körper durch Addition von einem Molekül Alkohol in ein Allophanat übergehen würde. In der That zeigten nach fünfzehnstündigem Kochen mit absolutem Alkohol sinkender Schmelzpunkt und erhöhte Löslichkeit in Alkohol deutlich an, dass eine Veränderung stattgefunden hatte. Der bei  $185^\circ$  schmelzende Körper setzt sich unter Einwirkung des Alkohols in einen anderen ebenfalls in Nadeln krystallisirenden um, der schon bei  $111^\circ$  schmilzt. Die Elementaranalyse liefert die Zahlen, wie das Allophanat verlangt:  $(C_7H_7CNO)_2C_2H_6O$ .

	Theorie	Versuch
C	69.23	69.32 pCt.
H	6.41	6.87 »
N	8.97	9.20 »

Neben der Darstellung des Dicyanates wurde auch die des Cyanurates versucht, und zwar nach A. W. Hofmann's Vorgang durch Erhitzen des Cyanates mit essigsaurem Kali auf  $100^\circ C$ . Nach fünfständigem Erwärmen des flüssigen Cyanates mit dem dritten Theile seines Gewichtes an essigsaurem Salze zeigte das Verschwinden des stechenden Cyanatgeruches das Ende der Reaction an. Nachdem das Kaliumacetat mit Wasser ausgezogen war, wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt und ergab einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, der bei  $265^\circ C$ . ohne Zersetzung schmilzt. Die Analyse lässt den Körper, wie zu erwarten war, als ein Cyanurat erkennen:  $C_7H_7CNO$ .

	Theorie	Versuch
C	72.18	72.77 pCt.
H	5.26	5.45 »
N	10.52	10.96 »

Wie man sieht, zeigt das *p*-Tolylycyanat die vollkommenste Analogie mit dem Phenylcyanat. Das Triäthylphosphin lässt ein Dicyanat entstehen; fähig durch Aufnahme von Alkohol in ein Allophanat überzugehen, während das essigsaure Salz ein hochschmelzendes Cyanurat hervorbringt.

## o-Tolylycyanat.

Das o-Tolylycyanat ist zuerst von Girard aus dem Urethan dargestellt worden. Es ist eine wasserhelle bei 186° C. siedende Flüssigkeit.

Unter dem Einflusse des essigsauren Kalis setzt es sich leicht und vollständig in einen festen Körper um, der aus alkoholischer Lösung in schönen weissen Krystallen gewonnen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 168° C. Beim Schmelzen ist nur ein ganz schwacher Geruch bemerkbar und die geschmolzene Masse erstarrt leicht wieder. Die Analyse weist auf ein Cyanat  $C_7H_7CNO$  hin.

	Theorie	Versuch	
		I.	H.
C	72.18	72.26	72.02 pCt.
H	5.26	5.81	5.92 »
N	10.52	10.68	— »

Zwölfstündiges Erhitzen mit Alkohol blieb ohne jeden Einfluss auf den Körper.

Die Phosphinbase wirkt nur langsam und unvollständig auf das o-Cyanat ein. Nach zehntägiger Dauer der Reaction war das Gemenge von Cyanat und Triäthylphosphin zu einem bräunlichen Syrup gestanden. Der noch immer deutlich bemerkbare Cyanatgeruch liess die Umsetzung als nur sehr partiell erkennen. Das unveränderte Cyanat wurde durch Kochen mit wässrigem Alkohole in den sehr schwer löslichen Ditolylharnstoff übergeführt, und als solcher entfernt. Aus dem alkoholischen Auszuge erhielt man einen Körper, der sich durch Krystallform und Schmelzpunkt als mit dem oben beschriebenen identisch erwies. Auch die Analyse der mir zu Gebote stehenden geringen Menge stimmt, wenn auch nur annähernd mit der Theorie überein:

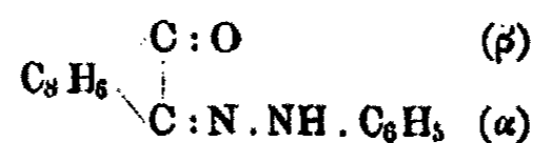
	Theorie	Versuch
C	72.18	71.33 pCt.
H	5.26	5.67 »
N	10.52	— »

Das o-Tolylycyanat ist also von dem p-Tolylycyanat wesentlich verschieden. Phosphinbase wie essigsaures Salz polymerisiren das o-Cyanat zu einem Körper, der seinem ganzen Verhalten nach als ein Cyanurat angesprochen werden muss.

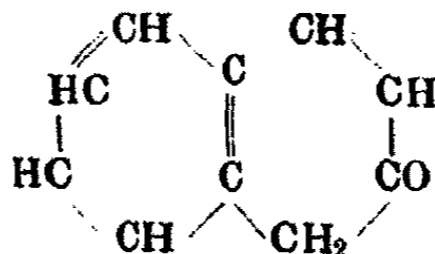
69. P. Jacobson: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzolazo- $\beta$ -naphthol.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Seit C. Liebermann<sup>1)</sup> die Alkaliunlöslichkeit des Benzolazo- $\beta$ -naphthols beobachtet hat, sind für diese Verbindung eine Reihe von Formeln vorgeschlagen worden, um ihrem anormalen Verhalten gegen Alkalien Rechnung tragen. Besondere Beachtung verdient gegenwärtig wieder eine von Zincke und Bindewald<sup>2)</sup> entwickelte Anschauung, nach welcher das Benzolazo- $\beta$ -naphthol als ein Hydrazid des  $\beta$ -Naphthochinons:



aufzufassen wäre. Die Reaction zwischen Diazobenzolchlorid und  $\beta$ -Naphthol könnte dann in der Weise interpretirt werden, dass zunächst ein Uebergang des  $\beta$ -Naphthols in die secundäre Form:



angenommen wird, in welcher wir eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe zwischen zwei negativen Gruppen — einerseits der  $\text{CO}$ -Gruppe, andererseits der Phenylgruppe — also in ähnlicher Stellung wie im Acetessigester finden. Nach den neuesten Mittheilungen von Japp und Klingeman<sup>3)</sup>, Victor Meyer<sup>4)</sup> und Richard Meyer<sup>5)</sup> unterliegt es nun kaum noch einem Zweifel, dass Diazolösungen auch auf Acetessigester und ihm ähnliche Verbindungen unter Bildung von Hydraziden wirken; die Entstehung eines Naphthochinonhydrazids durch Einwirkung von Diazobenzol auf  $\beta$ -Naphthol würde demnach nichts Befremdendes haben, zumal wenn man berücksichtigt, dass auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\beta$ -Naphthol und auf Acetessigester ganz analog verläuft.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2858.

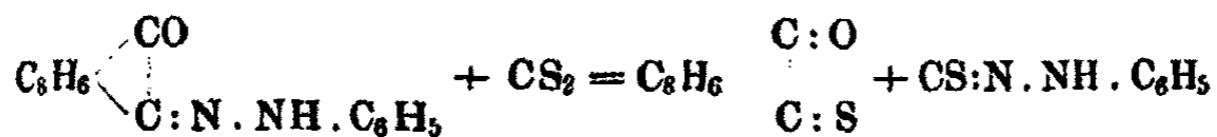
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 3032.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2942, 3192, 3284. — Sitzungsbericht d. Chemical Soc. vom 15. December 1887 (Chem.-Ztg. 1888. 27).

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 11.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XXI, 118.

Von einem Naphtochinonhydrazid konnte man nun erwarten, dass dasselbe durch Schwefelkohlenstoff vielleicht im Sinne der Gleichung:



in Thionaphtochinon und Phenylhydrazinsenföl zerlegt werden würde — ähnlich wie in den Amidinen und Guanidinen der an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundene Rest = N . R bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff unter Ersatz durch ein Schwefelatom in Form eines Senföls abgespalten wird. Diese Erwägung veranlasste mich bei Gelegenheit einiger die Gewinnung von Thiochinonen bezweckenden Versuche, das Verhalten des Benzolazo- $\beta$ -naphtols gegen Schwefelkohlenstoff zu prüfen. In der That tritt bei höherer Temperatur eine sehr glatte Umsetzung ein, deren Verlauf indess, wie die folgende nähere Beschreibung der Reaction zeigen wird, der obigen Gleichung keineswegs entspricht.

Benzolazo- $\beta$ -naphtol wurde mit der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff 8—12 Stunden auf 250° erhitzt. Die Röhren, welche sich unter geringem Druck und Entweichen von Schwefelwasserstoff öffnen, enthalten dann eine braune Lösung, aus welcher sich farblose prismatische Krystalle abgeschieden haben. Dieser Krystallauschuss ist nicht einheitlich; er enthält eine alkalilösliche und eine alkalionlösliche Substanz. Er wird in wenig Alkohol gelöst, und nach Zusatz von Natronlauge zu der alkoholischen Lösung die alkalionlösliche Verbindung durch viel Wasser ausgefällt, während aus dem Filtrat die alkalilösliche Verbindung auf Zusatz einer Mineralsäure anfällt.

Die von den Krystallen filtrirte Schwefelkohlenstofflösung wird abdestillirt, und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es geht ein Oel über, das sich schon durch seinen Geruch als grösstentheils aus Phenylsenföl bestehend zu erkennen giebt; als solches erwies es sich auch durch seinen Siedepunkt, ferner durch die Fähigkeit, mit Anilin in Sulfocarbanilid, mit Alkohol in Phenylsulfurethan überzugehen. Das so erhaltene Phenylsenföl ist indess nicht ganz rein, es enthält geringe Mengen von Anilin und setzt infolgedessen nach einiger Zeit Krystalle von Sulfocarbanilid ab; es enthält ferner einen krystallisirbaren, schwefelhaltigen Körper, welcher bei etwa 100° schmilzt, aber in so unbedeutender Quantität, dass eine nähere Untersuchung unterbleiben musste.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige harzige Rückstand enthält neben viel Schwefel noch eine beträchtliche Quantität derselben alkalionlöslichen Verbindung, welche einen Bestandtheil des direct ge-

wonnenen Krystallanschlusses (s. oben) bildet. Zur Gewinnung derselben wird er einige Male mit Alkohol ausgekocht; die alkoholischen Lösungen setzen beim Erkalten Schwefel ab; sie werden davon filtrirt und nach Zusatz von etwas Natronlauge die alkalilösliche Verbindung durch Wasser ausgefällt. Die Verbindung scheidet sich in der Regel zunächst milchig ab, nach einigem Stehen aber bildet sie einen flockigen Niederschlag, welcher sich gut filtriren lässt.

Die Producte der Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und Benzol-azo- $\beta$ -Naphtol sind demnach neben Schwefel und Phenylsenföle eine alkalilösliche und eine alkalionlösliche Verbindung. Die Natur dieser beiden Verbindungen, von denen die Erstere schwefel- und stickstoffhaltig, die Letztere schwefelfrei aber stickstoffhaltig ist, wurde durch die im Folgenden zu beschreibenden Versuche erkannt. An dieser Stelle seien nur noch zur näheren Charakterisirung des Reactionsverlaufes die Mengenverhältnisse mitgetheilt, in denen sich die einzelnen Producte bilden. Man erhält vom angewendeten Benzol-azo-Naphtol etwa 10 pCt. an Phenylsenföle, etwa 10 pCt. an der alkalilöslichen und etwa 70 pCt. an der alkalionlöslichen Verbindung.

#### I. Die alkalilösliche Verbindung.

Das nach den obigen Angaben erhaltene Product wird zur weiteren Reinigung nochmals in Natronlauge gelöst, aus der filtrirten Lösung durch Säure ausgefällt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung so in langen, farblosen Nadeln. Sie schmilzt bei 248—249° und ist in Alkohol auch in der Kälte sehr leicht, in heissem Benzol kaum, in heissem Eisessig leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich in besonders hübsch ausgebildeten prismatischen Krystallen ab. Die Analysen der Substanz führen zu der Formel:  $C_{11}H_7ONS$ .

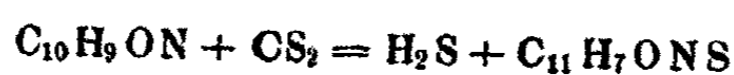
	Berechnet	Gefunden
C	65.67	65.32 pCt.
H	3.48	3.74 »
N	6.98	6.88 »
S	15.94	16.06 »

Für eine die Natur einer schwachen Säure besitzende Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{11}H_7ONS$  konnten bei Berücksichtigung ihrer Entstehungsweise kaum andere Constitutionsformeln in Betracht kommen, als die beiden folgenden:



Nach Formel I wäre die Verbindung ein Oxynaphtylsenföle, nach Formel II eine als Thiocarbamidonaphtol zu bezeichnende Anhydro-

Verbindung. In beiden Fällen erscheint dieselbe als ein Derivat des Orthoamido- $\beta$ -Naphthols. Ob eine der obigen Formeln ihre Constitution ausdrückt, liess sich daher zunächst durch den Versuch prüfen, durch Spaltung der Verbindung  $C_{11}H_7ONS$  zum Amidonaphtol selbst zu gelangen; andererseits war zu erwarten, dass sich dieselbe Substanz synthetisch aus dem Amidonaphtol durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:



gewinnen lassen würde. Der Verlauf der in dieser Richtung angestellten Versuche entsprach diesen Erwartungen vollkommen.

Die Spaltung der Verbindung liess sich durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf  $150-180^\circ$  ausführen. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Schwefelwasserstoff; der Rohrinhalt enthält eine reichliche Menge eines weissen krystallinischen Absatzes, welcher beim Erwärmen unter Zurücklassung einer geringen Quantität einer durch weitergehende Zersetzung entstandenen schwarzen Masse in Lösung geht. Die filtrirte Lösung wurde im Schwefelwasserstoffstrome eingeeengt, und nach dem Erkalten ein Krystallanschuss gewonnen, welcher als salzsaures Amidonaphtol dadurch identificirt wurde, dass durch Oxydation in bekannter Weise daraus  $\beta$ -Naphtochinon erhalten werden konnte.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amido- $\beta$ -naphthol: Amidonaphtol wurde mit der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff und etwa dem vierfachen Volum Alkohol 3-4 Stunden auf  $130-140^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres findet man das Reactionsproduct in prächtigen langen Nadeln abgeschieden; dasselbe wurde durch mehrmaliges Lösen in Natronlauge und Ausfällung mit Säure, schliesslich durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. In seinen Löslichkeitsverhältnissen, dem Krystallhabitus, dem Schmelzpunkt  $248-249^\circ$  erwiess es sich als vollkommen identisch mit der aus Benzol-azo- $\beta$ -Naphthol und Schwefelkohlenstoff gewonnenen Verbindung. Die Identität ergab sich ferner daraus, dass die weiter unten besprochenen Reactionen — mit den auf beiden Wegen gewonnenen Präparaten angestellt — gleichartig verliefen, und aus einer Schwefelbestimmung:

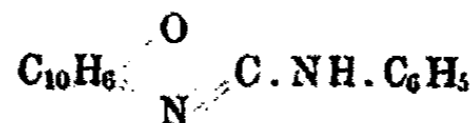
	Berechnet	Gefunden
S	15.94	16.03 pCt.

Durch diese Versuche war die Verbindung  $C_{11}H_7ONS$  als ein Derivat des Amidonaphtols charakterisirt, und es handelte sich nun darum, zwischen den beiden oben gegebenen Formeln zu entscheiden. War die Verbindung nach Formel I als ein Senföl aufzufassen, so war

zu erwarten, dass sie ein Molekül Anilin unter Bildung eines Thioharnstoffes:



zu fixiren im Stande sein würde. Eine Verbindung von der Formel II dagegen sollte bei der Einwirkung von Anilin ebenso, wie das von Kalkhoff<sup>1)</sup> untersuchte Thiocarbamidophenol, ihre SH-Gruppe unter Austritt von Schwefelwasserstoff gegen die Gruppe NH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> austauschen und in Carbanilamidonaphtol:



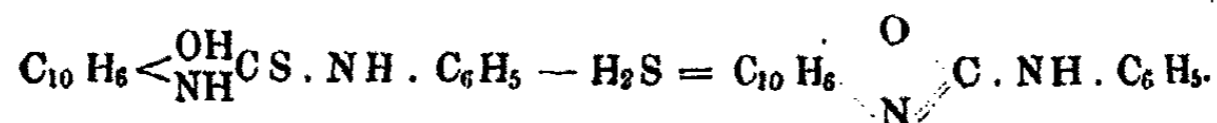
übergehen. Der Versuch entschied in letzterem Sinne.

Beim Kochen der Verbindung mit Anilin entweicht reichlich Schwefelwasserstoff; nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde das überschüssige Anilin durch Salzsäure in Lösung gebracht. Es bleibt ein harziger, allmählich erstarrender Rückstand, aus welchem nach mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol das Einwirkungsproduct in kleinen, nur wenig gefärbten Nadelchen vom Schmelzpunkt 167—168° erhalten wird. Die Verbindung ist schwefelfrei und besitzt die der Formel des Carbanilamidonaphtols entsprechende Zusammensetzung.

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>2</sub>	Gefunden
N 10.76	10.57 pCt.

Sehr charakteristisch für die schwach basische Verbindung ist ihr Pikrat; vermischt man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheidet sich dasselbe sofort als ausserordentlich schwer löslicher krystallinischer Niederschlag ab, welcher bei 207—208° schmilzt.

Wenn somit der Verlauf der Einwirkung des Anilins auf die Verbindung C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>ONS zu Gunsten der Formel II sprach, so war damit die Formel I immerhin noch nicht ganz ausgeschlossen; denn der nach letzterer als Reactionsproduct zu erwartende Thioharnstoff konnte event. Schwefelwasserstoff verlieren und so gleichfalls in Carbanilamidonaphtol übergehen:

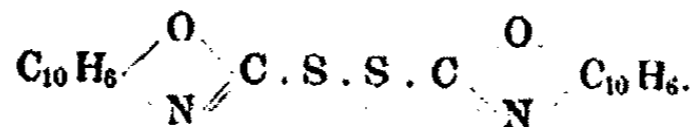


Es war daher erwünscht, die Formel II noch durch einen directen Nachweis der SH-Gruppe stützen zu können; zu diesem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1826.



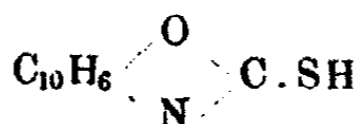
Zwecke wurde die Verbindung auf ihre Fähigkeit untersucht, ein Disulfür zu bilden; ein solches entsteht in der That durch die Einwirkung von alkoholischer Jodlösung. Nach dem Vermischen der alkoholischen Lösungen scheidet sich dasselbe in kurzer Zeit als ein aus mikroskopischen, büschelförmig angeordneten Nadelchen bestehender Niederschlag ab. In heissem Alkohol ist das Disulfür fast unlöslich, in heissem Benzol und Eisessig leicht löslich; aus Benzol krystallisirt es in quadratischen Blättchen, aus Eisessig in Nadeln. Eine Schwefelbestimmung bestätigte die Formel:



Berechnet  
S 16.03

Gefunden  
16.25 pCt.

In den obigen Versuchen ist gezeigt worden, dass die alkalilösliche Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ONS}$  bei der Spaltung Orthoamido- $\beta$ -Naphthol liefert, aus letzterem durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff gewonnen werden kann, bei der Einwirkung von Anilin die Elemente SH gegen die Gruppe  $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  austauscht, endlich die Fähigkeit besitzt, ein Disulfür zu bilden. Alle diese Thatsachen führen dazu, die Verbindung als Thiocarbamidonaphthol



anzusprechen.

## II. Die alkalionlösliche Verbindung.

Die alkalionlösliche Verbindung — das Hauptproduct der Reaction — besitzt die Natur einer schwachen Base. Zur Reinigung wird dieselbe zunächst in ihr pikrinsaures Salz verwandelt, indem das Rohproduct, wie es nach dem eingangs gegebenen Verfahren resultirt, in kaltem Alkohol gelöst, und die Lösung mit kaltgesättigter Pikrinsäurelösung versetzt wird. Das Pikrat scheidet sich als schwerer krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag ab; durch Digestion mit verdünntem Ammoniak wird die Base daraus regenerirt. Man löst dieselbe darauf in nicht zu wenig Eisessig und versetzt die heisse Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung; beim Erkalten krystallisirt das essigsäure Salz in glänzenden flachen Nadeln, welche bei  $120-130^\circ$  Essigsäure abgeben. Durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man nun die Base in farblosen kleinen Nadelchen vom Schmelzpunkt  $167-168^\circ$ . Die Analyse der in dieser Weise gereinigten Verbindung führt zur Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ .

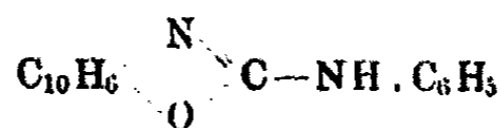
	Berechnet	Gefunden
C	78.45	78.14 pCt.
H	4.62	5.08 »
N	10.76	10.61 »

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich. Sie löst sich schwer in kochender Salzsäure, beim Erkalten schießen feine glänzende Nadeln an.

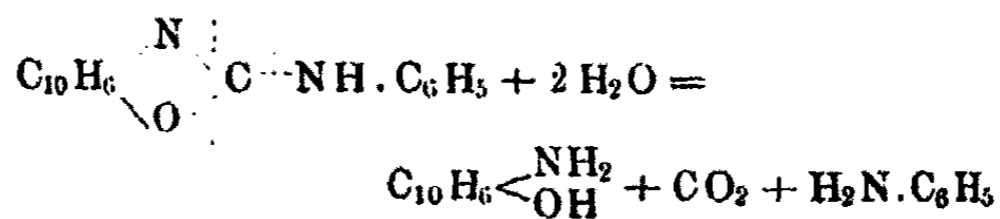
Zur Bestätigung der obigen Formel wurde ferner das pikrinsaure Salz analysirt; dasselbe schmilzt bei 209—210°; seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{17}H_{12}N_2O$ ,  $C_6H_3O(NO_2)_3$ .

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	46.84	47.01 pCt.
Basis . . .	53.16	53.34 »

Die Zusammensetzung der alkalilöslichen Verbindung ist so nach die gleiche, wie diejenige des im vorigen Abschnitt beschriebenen Einwirkungsproductes von Anilin auf die alkalilösliche Verbindung. Auch die Eigenschaften und das Verhalten der Verbindung entsprechen so genau den am Carbanilamidonaphtol gemachten Beobachtungen, dass eine Bestätigung der Identität kaum noch nöthig erschien. Doch wurde, um die Constitution:

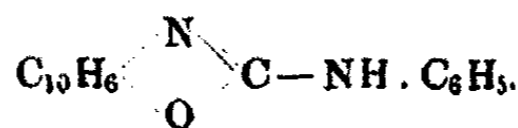


völlig sicher zu stellen, noch die Spaltung der Verbindung mit Salzsäure (durch vierstündiges Erhitzen auf 180—190°) ausgeführt, bei welcher nach der Gleichung:



Amidonaphtol, Kohlensäure und Anilin als Spaltungsproducte zu erwarten waren. In der That wurde das beim Oeffnen des Rohres entweichende Gas durch Einleiten in Barytwasser als Kohlensäure erkannt. Ein Theil des Rohrinhalts wurde alkalisch gemacht und destillirt, wobei mit den Wasserdämpfen reichlich Oeltropfen übergingen, welche in üblicher Weise als Anilin identificirt wurden; ein anderer Theil wurde im Schwefelwasserstoffstrom eingeengt, und so ein Krystallanschuss erhalten, welcher bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch  $\beta$ -Naphtochinon (dasselbe wurde noch durch Verwandlung in sein Anilid als solches characterisirt) lieferte und demnach aus salzsaurem Amidonaphtol bestand.

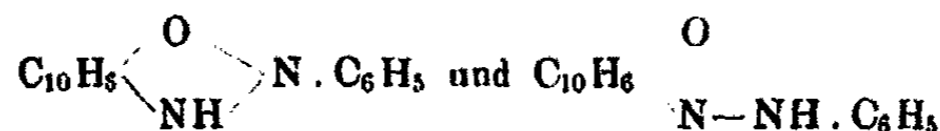
Die bei der Reaction zwischen Benzol-azo- $\beta$ -Naphtol und Schwefelkohlenstoff entstehende alkaliunlösliche Verbindung,  $C_{17}H_{12}N_2O$ , ist demnach Carbanilamidonaphtol:



Aus dem Benzol-azo- $\beta$ -Naphtol sehen wir also durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff neben Phenylsenföl die Verbindungen:



entstehen. Die Deutung dieser Reaction stösst sowohl auf Schwierigkeiten, wenn wir die eingangs besprochene Hydrazidformel, als auch wenn wir die von Liebermann <sup>1)</sup> und von Zincke und Lawson <sup>2)</sup> vorgeschlagenen Formeln:



zu Grunde legen. Dagegen lässt sich der Vorgang leicht interpretiren, wenn wir annehmen, dass das Benzol-azo- $\beta$ -Naphtol dabei als wahre Azoverbindung:



reagirt. Es soll selbstverständlich diese Formel nicht als eine der Verbindung stets zukommende betrachtet werden, da die Unlöslichkeit in Alkalien ja mit derselben nicht vereinbar ist. Doch wird man ohne Bedenken zugeben können, dass unter Umständen das Benzol-azo- $\beta$ -Naphtol durch einen Bindungswechsel die Constitution einer normalen Oxyazoverbindung annehmen kann. lässt sich ja auch die neuerdings von Weinberg <sup>3)</sup> beobachtete Bildung eines Oxyäther auf andere Weise nicht erklären.

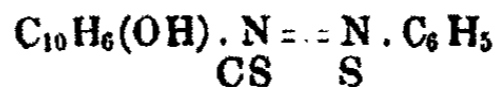
Der Eingriff des Schwefelkohlenstoffs würde dann, ebenso wie bei den Amidinen, an der Stelle erfolgen, an welcher Stickstoffatome

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2863; nach gef. Mittheilung des Hrn. Prof. Liebermann sind in der dort gegebenen Formel die Stickstoffatome infolge eines Druckfehlers doppelt, statt einfach verbunden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2903.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3172. — Freilich bleibt vorläufig noch ein schärferer Nachweis dafür zu erbringen, dass in dem erhaltenen Aether die Aethylgruppe wirklich an Sauerstoff gebunden ist.

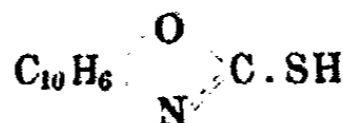
mit anderen Atomen in doppelter Bindung sich befinden, d. h. an Stelle der Azobindung. Im Sinne des Schemas:



tritt ein Zerfall des Moleküls ein, welcher einerseits die Bildung eines Senföls:



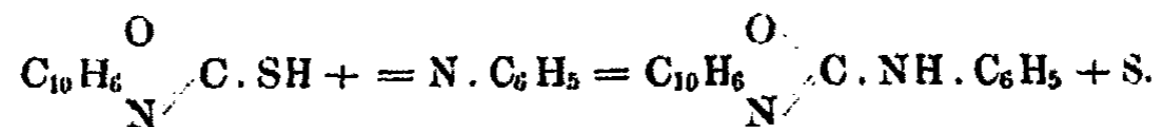
herbeiführt, dessen Umlagerung in Thiocarbamidonaphtol:



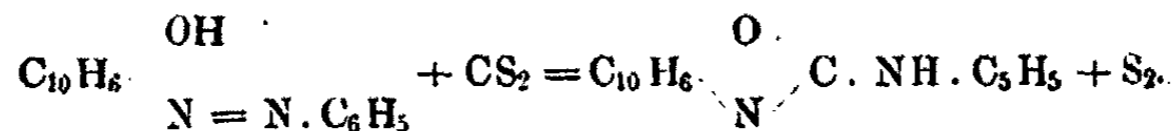
durch einen Bindungswechsel leicht verständlich erscheint. Allein von dem so entstandenen Thiocarbamidonaphtol bleibt nur ein geringer Theil unverändert, und ein entsprechender Theil des andererseits abgespaltenen Restes:  $= \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  reagirt mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Phenylsenföls:



Zum weitaus grössten Theile tritt das Thiocarbamidonaphtol gleich weiter mit jenem Anilinrest in Reaction und geht dadurch unter Schwefelabscheidung in Carbanilamidonaphtol über:



Betrachtet man den Bildungsprocess der letzteren Verbindung summarisch, so kommt man zu folgender eigenthümlicher Reactionsgleichung:



Aus einem Molekül Schwefelkohlenstoff ist ein Kohlenstoffatom in das Molekül des Benzol-azo-Naphtols eingetreten und hat sich zwischen die beiden vorher mit einander verbundenen Stickstoffatome eingefügt: ein Vorgang, welcher kaum erklärlich erschienen wäre, wenn nicht ein geringer Theil des intermediär gebildeten Thiocarbamidonaphtols der weiteren Veränderung entzogen bliebe und so den Schlüssel zum Verständniss der Reaction lieferte.

Ich gedenke auch das Verhalten anderer Azoverbindungen und Hydrazide gegen Schwefelkohlenstoff zu untersuchen.

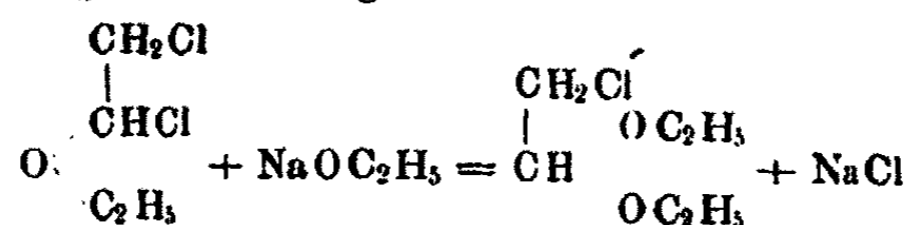
Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

## 70. P. Mehne: Ueber Condensation von Furfurol mit Monochloraldehyd.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLXXXVII; eingegangen am 1. Februar.)

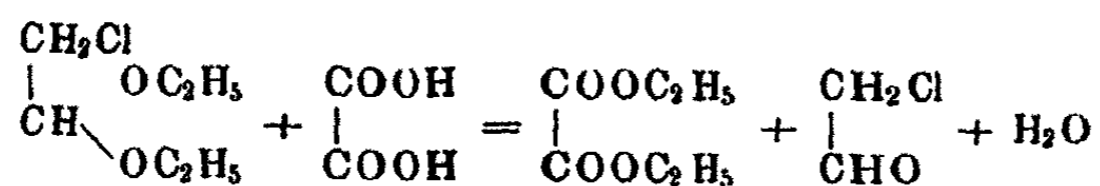
Die Wechselwirkung von Aldehyden unter einander und die sich dabei unter dem condensirenden Einfluss von Natronlauge bildenden Producte sind in neuerer Zeit vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann unternahm ich es, die Einwirkung von Monochloraldehyd auf Furfurol zu studiren und theile im Folgenden die Resultate dieses Versuches mit.

Zur Darstellung des Monochloraldehyds ging ich von dem Dichloräther aus. Aus letzterem erhielt ich nach dem Vorgange von Lieben<sup>1)</sup> durch Eintragen von Natriumäthylat Monochloracetat im Sinne der folgenden Gleichung:



Nach der Vorschrift von Konrad Natterer<sup>2)</sup> gelangte ich zum Monochloraldehyd durch Destillation des Monochloracetats mit entwässerter Oxalsäure.

Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



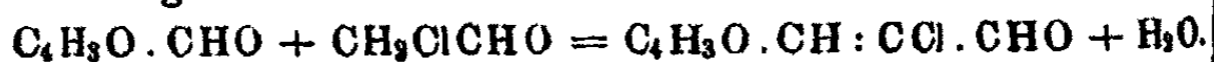
Das Destillat wurde durch wiederholtes Fractioniren gereinigt und der bei 87—91° übergehende Monochloraldehyd für die Untersuchungen verwandt. Derselbe bildet eine glycerinartige, wasserhelle Flüssigkeit von ausserordentlich stechendem Geruch. Die Herstellung eines reinen Productes, wie man es nach dem Vorschlage von Konrad Natterer durch Ueberführung des Rohproductes in das krystallisirte Polymere und nachherige Destillation des letzteren gewinnen kann, ist für die nachstehenden Versuche nicht unbedingt erforderlich.

$\alpha$ -Chlorfurfuracrolin  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CHO}$ .

Eine wässrige Auflösung von Furfurol 1:200 wird auf 50—60° erwärmt und allmählich mit einer wässrigen Lösung von Monochloracetaldehyd (1:40) vermischt, indem man auf 1 Molekül Furfurol 2 Moleküle Monochloraldehyd anwendet und unter beständigem Schütteln zu dem schwach alkalisch gemachten Gemisch in dem Maasse,

als die Alkalinität verschwindet, wieder 10procentige Natronlauge zutröpfeln lässt. Es tritt alsbald eine milchige Trübung ein und im Verlauf der Reaction beginnt sich am Boden ein braunes Oel auszuscheiden. Nach Zusatz der ganzen Menge des Aldehyds erwärmt man das Gemisch bis nahe zum Sieden, säuert mit Weinsäure oder verdünnter Schwefelsäure an und lässt erkalten. Es ist nothwendig, die Natronlauge vorsichtig und nur in kleinen Portionen zufließen zu lassen, wie überhaupt die Operation möglichst schnell auszuführen, damit sich nicht grössere Mengen von Aldehydharzen bilden, welche die Reindarstellung des krystallisirten Condensationsproductes erschweren. Aus der angesäuerten Lösung scheiden sich kleine, braune Oeltröpfchen in reichlicher Menge ab, welche beim Erkalten zu einer dunkelen harzigen Masse erstarren. Nach zwölfstündigem Stehen erscheinen auch lange nadelförmige Krystalle in der Flüssigkeit. Man gewinnt das Reactionsproduct rein, indem man im Dampfstrom überreibt. Anfangs geht eine ölige Flüssigkeit über, etwas Furfurol und unveränderter Monochloracetaldehyd, alsbald jedoch beginnen die gelben Oeltröpfchen krystallinisch zu erstarren. Man unterbricht die Operation, wenn die übertriebene Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist. Im Rückstand bleibt eine bräunliche Lösung und eine dunkelgefärbte, zähe, harzige Masse. Das Destillat scheidet bei längerem Stehen, zumal unter Abkühlung, noch mehr von dem krystallisirten Condensationsproduct in feinen, schwach gelblichen Nadeln ab. Um auch die letzten Spuren zu gewinnen, saugt man die Krystalle ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aether hinterlässt ein helles, allmählich sich dunkel färbendes Oel, das bei längerem Stehen zu langen Nadeln erstarret.

Die Ausbeute ist sehr gering, sie beträgt etwa 8—9 pCt. der theoretischen. Die Condensation erfolgt im Sinne der folgenden Gleichung:



Die in gelben Krystallen gewonnene Substanz zeigt die charakteristischen Reactionen der Aldehyde. Sie reducirt Fehling'sche Lösung, ferner ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, und eine durch schweflige Säure entfärbte Rosanilinlösung wird nach kurzer Zeit geröthet.

Das  $\alpha$ -Chlorfurfuracrolein ist löslich in heissem Wasser, in Aether und Alkohol, Benzol, Ligroin und Chloroform. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin gewinnt man es in hellgelben, glänzenden, breiten Nadeln, welche bei 79° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine tief grüne Farbenreaction, eine Auflösung von salzsaurem Anilin bewirkt ebenfalls grüne Färbung, die allmählich, schnell beim Erwärmen, in eine rothbraune übergeht. Die Substanz besitzt einen

stechenden Geruch und ist ziemlich leicht flüchtig, schon beim Stehen über Schwefelsäure wird letztere grün gefärbt.

Die Elementaranalyse ergab:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>7</sub>	84	53.67	54.17	53.56	— pCt.
H <sub>5</sub>	5	3.20	3.47	3.48	— „
Cl	35.5	22.68	—	—	22.65 „
O <sub>2</sub>	32	20.45	—	—	— „
	156.5	100.00.			

Phenylhydrazinderivat des  $\alpha$ -Chlorfurfuracroleins,  
 $C_4H_3O \cdot CH:CCl \cdot CH \cdot N_2HC_6H_5$ .

Diese Verbindung erhält man, indem man zu dem eben beschriebenen, in wenig Alkohol gelösten Aldehyd die äquimolekulare Menge Phenylhydrazin setzt und das Gemisch erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Phenylhydrazinderivat in goldgelben Blättchen aus, welche man schnell von der Mutterlauge trennt und mit wenig kaltem Alkohol nachwäscht. Man trocknet die Substanz im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure und schützt dieselbe zweckmässig durch Umkleiden der Glocke mit schwarzem Papier vor der Einwirkung des Lichtes, da sie sich sonst rasch bräunt.

Das Phenylhydrazinderivat beginnt sich bei 142° zu zersetzen, wird braun, schliesslich schwarz und schmilzt um 157°.

Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Die Elementaranalyse ergab:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>13</sub>	156	63.28	63.72	63.02	—	— pCt.
H <sub>11</sub>	11	4.46	4.85	4.75	—	— „
O	16	6.50	—	—	—	— „
Cl	35.5	14.40	—	—	—	14.10 „
N <sub>2</sub>	28	11.36	—	—	11.55	— „
	246.5	100.00.				

$\alpha$ -Chlorfurfurakroleinaldoxim,  $C_4H_3O \cdot CH:CCl \cdot CH \cdot NOH$ .

$\alpha$ -Chlorfurfurakrolein und salzsaures Hydroxylamin werden in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst. Dazu fügt man eine Lösung der äquivalenten Menge reiner Soda, um das Hydroxylamin in Freiheit zu setzen. Man lässt alsdann das Gemisch erkalten und mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei sich das gebildete Aldoxim in langen, schwach röthlich gefärbten Nadeln abscheidet, die man filtrirt. Durch Eindampfen des Filtrates wird eine weitere Menge des Aldoxims gewonnen.

Dasselbe wird behufs Reinigung in Kalilauge gelöst und daraus durch genaues Neutralisiren mit Salzsäure als weisser, flockiger Niederschlag ausgefällt, eine Operation, die man zweckmässig wiederholt. Den abfiltrirten und gut ausgewaschenen Niederschlag krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um. Das Aldoxim wird so in kleinen weissen, verfilzten Nadelchen erhalten, welche bei 164–165° schmelzen. Bei ca. 110° beginnt der Körper etwas zu sublimiren, zersetzt sich aber dabei. Er ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin.

Die Elementaranalyse ergab:

Theorie		Versuch			
		I.	II.	III.	IV.
C <sub>7</sub>	84 48.98	49.30	49.27	—	—
H <sub>6</sub>	6 3.50	4.04	3.94	—	—
O <sub>2</sub>	32 18.66	—	—	—	—
Cl	35.5 20.70	—	—	—	20.64
N	14 8.16	—	—	8.27	—
	171.5 100.00.				

$\alpha$ -Chlorfurfuracrylsäure, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O . CH : CCl . COOH.

Versuche, diese Säure aus dem zugehörigen Aldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung zu erhalten, waren ohne Erfolg, denn der Aldehyd wurde dabei entweder völlig zersetzt oder unverändert wiedergewonnen.

Es gelang jedoch, die Säure zu gewinnen durch mehrtägiges Erhitzen des Aldehyds am Rückflusskühler mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd. Allerdings war die Ausbeute sehr gering, denn ein grosser Theil des Aldehyds blieb immer unverändert. Nach beendeter Operation wurde die angesäuerte Oxydationsflüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung wiederholt mit concentrirter Natriumbisulfidlösung behandelt, um den unveränderten Aldehyd zu entfernen. Die ätherische Lösung giebt die darin zurückgebliebene  $\alpha$ -Chlorfurfuracrylsäure beim Schütteln leicht an Sodalösung ab. Beim Ansäuern des durch Erwärmen von gelöstem Aether befreiten alkalischen Flüssigkeit fällt die  $\alpha$ -Chlorfurfuracrylsäure als hellgelber flockiger Niederschlag. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle.

Die reine Verbindung bildet weisse, rosettenförmige Krystallbüschel. Sie ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Ihr Schmelzpunkt wurde um 142° beobachtet, nachdem die Substanz vorher zusammengesintert war. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine rothe Farbenreaction, die auf Zusatz von Wasser in gelb übergeht.



Die Elementaranalyse ergab:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>7</sub>	84	48.69	48.88	—
H <sub>5</sub>	5	2.90	3.30	—
O <sub>3</sub>	48	27.83	—	—
Cl	35.5	20.58	—	20.72
	172.5	100.00.		

In einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure (Verhältniss 1 : 25) erzeugen:

Kupfersulfat einen grünlichen, in Ammoniak mit blauer Farbe löslichen Niederschlag;

Bleiacetat ruft eine weisse, flockige, in heissem Wasser lösliche Fällung hervor;

Silbernitrat giebt einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag, beim Erkalten auskrystallisirend;

Eisenchlorid bewirkt einen rothbraunen Niederschlag;

Zinksulfat erzeugt eine weisse, gelatinöse Fällung, die beim Erwärmen deutlicher zum Vorschein kommt.

Ihre Salze mit Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich.

$\gamma$ -Chlorfurfurpentinsäure,  $C_4H_3O \cdot CH:CCl \cdot CH:CH \cdot COOH$ .

Diese Säure wird erhalten, indem man 4 Theile  $\alpha$ -Chlorfurfuracrolein mit 3 Theilen wasserfreiem Natriumacetat und 5 Theilen Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die entstandene dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wird in viel kaltes Wasser gegossen und erstarrt darin momentan zu gelb bis gelbbraun gefärbten [Flocken. Um die Ausscheidung zu vollenden, lässt man 12 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht gut aus. Durch Behandeln desselben mit erwärmter Sodalösung geht fast die gesammte Menge in Lösung; im Rückstand bleiben nur unbedeutende Antheile eines braunen, harzigen Productes, welche durch Filtriren entfernt werden. Aus dem Filtrat scheidet Salzsäure die  $\gamma$ -Chlorfurfurpentinsäure in hellgelben Flocken aus.

Behufs weiterer Reinigung wurde die isolirte Säure mit Thierkohle behandelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie wurde daraus in hellgelben, verfilzten Nadelchen erhalten, die nach vorherigem Zusammensintern um 168° schmelzen. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine rothbraune, ins röthlich violett übergehende Farbenreaction.

Die Elementaranalyse ergab:

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C <sub>9</sub>	108.0	54.41	54.01	54.19	—	
H <sub>7</sub>	7.0	3.53	4.30	3.89	—	,
Cl	35.5	17.88	—	—	17.5	,
O <sub>3</sub>	48.0	24.18	—	—	—	,
	198.5	100.00.				

In einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure bewirkt Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, der sich in heissem Wasser wenig, in Ammoniak mit tiefblauer Farbe löst.

Bei der Bestimmung des Kupfers in diesem Salz wurden folgende Zahlen erhalten:

	Ber. für (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu	Gefunden
Cu	13.85	13.99 pCt.

Silbernitrat erzeugt eine weisse Fällung, in heissem Wasser etwas löslich und ziemlich beständig, leicht löslich in Ammoniak. Eisenchlorid giebt einen rothbraunen Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt eine schwach gelblich Fällung, in heissem Wasser löslich. Zinksulfat bewirkt einen schwach gelblichen Niederschlag, in heissem Wasser etwas löslich. Bleiacetat giebt eine hellgelbe Fällung. Die Salze der  $\gamma$ -Chlorfurfurpentinaure mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich.

#### 71. R. Nietzki und A. L. Guiterman: Zur Kenntniss der Chinondioxime.

(Eingegangen am 4. Februar.)

Vor etwa einem Jahre hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit F. Kehrman<sup>1)</sup> das Chinondioxim beschrieben und gezeigt, dass sich dasselbe durch Einwirkung von Hydroxylamin sowohl aus Hydrochinon und Chinon, als auch aus Nitrosphenol erhalten lässt.

Inzwischen hat Zatkowski<sup>2)</sup> das Xylochinondioxim dargestellt, während Hantzsch und Zeckendorff<sup>3)</sup> den Dioxychinondicarbonsäureester ebenfalls in ein Dioxim übergeführt haben.

<sup>1)</sup> Nietzki und Kehrman, diese Berichte XX, 614.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1607.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2798.

Die nachstehend mitgetheilte Untersuchung verfolgte das Ziel, die noch etwas mangelhafte Kenntniss der Parachinondioxime zu erweitern, und noch einige weitere Repräsentanten dieser Körperklasse kennen zu lehren.

Von den oben angeführten Bildungsweisen der Dioxime erwies sich die, welche von den Nitrosophenolen ausging, für die Darstellung der Körper als die zweckmässigste.

Für die Darstellung des gewöhnlichen Chinondioxims diente uns nachstehendes Verfahren, welches die Beschaffung beliebiger Quantitäten des Körpers gestattet.

Nitrosophenol wurde aus Phenol dargestellt, und wir bedienten uns der von Stenhouse<sup>1)</sup> und Groves veröffentlichten Vorschrift, mit der Abänderung, dass wir statt des Nitrosylsulfates Natriumnitrit und verdünnte Schwefelsäure anwandten.

Das nach mehrstündigem Stehen in Eiswasser ausgeschiedene Nitrosophenol wurde abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen. Alsdann wurde das noch feuchte Product mit so viel Wasser angeschlemmt, dass die Menge des letzteren etwa das Fünfzigfache des angewandten Phenols beträgt.

Man fügt nun für jedes Molekül Phenol etwa 2 Moleküle salzsaures Hydroxylamin und 1 Molekül Salzsäure hinzu, und lässt das Ganze 6—8 Tage unter öfterem Umschütteln stehen. Das Nitrosophenol hat sich alsdann ziemlich vollständig in das Dioxim verwandelt, welches in der Flüssigkeit einen dicken Krystallbrei bildet. Etwa vorhandenes Nitrophenol kann durch Auswaschen mit verdünntem Ammoniak, in welchem das Dioxim fast unlöslich ist, entfernt werden.

Aus 94 g Phenol wurden etwa 55 g Dioxim erhalten.

Völlig rein erhält man es durch Lösen in concentrirter Ammoniakflüssigkeit und Ausfällen mit Kohlensäure.

Das Chinondioxim krystallisirt in zwei Modificationen, welche vielleicht durch verschiedenen Wassergehalt bedingt sind. Es finden sich stets farblose kurze Nadeln neben langen (feinen) Nadeln, welche letztere die lebhaft gelbe Färbung des Chinons besitzen und beim Trocknen in ein farbloses Pulver zerfallen.

Es gelingt kaum, die eine oder andere Modification rein zu erhalten, stets treten beide neben einander auf.

Vielleicht liegt hier ein Fall von Desmotropie vor, wie Hantzsch diese an den Chinonderivaten so zahlreich beobachtet hat.

Die nähere Untersuchung des Chinondioxims hat ergeben, dass dasselbe durchaus nicht so zersetzlich ist, wie wir zu Anfang geglaubt

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 360.  
Beilstein's Handb. 1. Aufl., 1013.

haben, und dass die früher beobachtete Zersetzlichkeit wohl einer mangelhaften Reinheit des Productes zugeschrieben werden muss.

Obwohl das Chinondioxim, wie alle Paradoxime den bekannten Orthodioximen in seinen Eigenschaften ziemlich nahe steht, fehlt hier eine für letztere Körper charakteristische Reaction vollständig: die Anhydridbildung.

Orthodioxime, wie z. B. das  $\beta$ -Naphtochinondioxim, gehen mit grosser Leichtigkeit unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser in Anhydride über, und die Anhydrisation wird am zweckmässigsten durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bewirkt.

Die Paradoxime werden dagegen durch dieses Reagens ziemlich glatt in Diacetylivate umgewandelt.

Erhitzt man das Chinondioxim kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid und fügt dann Wasser hinzu, so scheiden sich nach kurzer Zeit farblose Nadeln aus.

Der Körper löst sich wenig in Wasser und Aether, etwas leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in Eisessig. Er wurde durch Krystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Die Analyse führte zu der Formel  $C_6H_4(NO_2C_2H_3O)_2$ .

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_4$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	54.05	54.09	—	
H	4.50	4.90	—	
N	12.61	—	12.94	

Durch kalte alkoholische Kalilauge wird der Körper allmählich verseift. Dabei geht ein Theil des zurückgebildeten Dioxims durch Oxydation an der Luft in Dinitrosobenzol über, welches sich als gelber Niederschlag abscheidet, während ein anderer Theil aus der Lösung gewonnen werden kann.

Die Paradoxime sowie die daraus erhaltenen Dinitrosokörper lassen sich durch concentrirte Salpetersäure leicht in Dinitrokörper überführen, während diese Reaction bei den Orthodioximen weder Goldschmidt und Koreff, noch Ilinski gelungen ist.

Das Chinondioxim dürfte sogar das bequemste Material für die Darstellung des bisher schwierig zu beschaffenden *p*-Dinitrobenzols bilden.

Man trägt Ersteres zu diesem Zwecke in die 5—6 fache Menge gewöhnlicher rauchender Salpetersäure unter Kühlung ein, lässt dann etwa 24 Stunden stehen, und erwärmt schliesslich gelinde auf dem Wasserbade.

#### Toluchinondioxim.

Es gelang nach einigen vergeblichen Versuchen sowohl das Nitrosometa- als das Nitrosoorthakresol in Toluchinondioxim überzuführen,

die Reaction verlief jedoch bei weitem nicht mit derselben Leichtigkeit wie beim Nitrosophenol.

Während salzsaures Hydroxylamin in der Kälte auf die Nitrosokresole sehr wenig einwirkt, konnten wir durch Kochen beider Körper in alkoholischer Lösung ebensowenig ein Dioxim erhalten, wie dieses Goldschmidt und Schmid (diese Berichte XVII, S. 2060) gelungen ist.

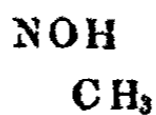
Die Reaction verläuft jedoch leidlich glatt, wenn man das Nitrosokresol mit 50 — 60 Theilen Wasser anschlemmt, und mit der berechneten Menge Hydroxylamin etwa 10 Stunden auf 60—70° erwärmt.

Für die Darstellung des Materials haben wir uns des leichter zugänglichen Nitroso-Orthokresols bedient, haben uns jedoch davon überzeugt, dass Nitrosomotakresol denselben Körper liefert.

Das entstandene Dioxim ist in Ammoniumcarbonatlösung unlöslich und lässt sich durch diese von noch vorhandenem Nitrosokresol befreien. Für weitere Reinigung wurde es aus Aether krystallisirt.

Es bildet, ähnlich dem Chinondioxim gelbe Nadeln, welche beim Trocknen farblos werden. Bei 220° verpufft es, ohne zu schmelzen. Beim Reiben wird die getrocknete Substanz stark elektrisch. Reduktionsmittel wie Zinnchlorür und Salzsäure führen es leicht in das *p*-Diamidotoluol über, welches durch die Safraninreaction, sowie durch sein bei 220° schmelzendes Acetylderivat identificirt wurde.

Die Analyse des Toluchinondioxims bestätigte die Formel:



NOH

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 55.26	55.25	55.43	— pCt.
H 5.26	5.84	5.24	— „
N 18.42	—	—	18.85 „

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird es in das Diacetylderivat übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 120° schmelzenden, Nadeln krystallisirt.

Die Analyse führte zu der erwarteten Formel  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2\text{H}_3\text{O})_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	55.93	55.60	— pCt.
H	5.08	5.56	— „
N	11.86	—	12.71 „

Der Körper sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzer-  
setzt.

Durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung  
wird das Toluchinondioxim in Dinitrosotoluol übergeführt.

Der Dinitrosokörper scheidet sich in Form eines hellgelben Nieder-  
schlags aus und ist in seinem Verhalten dem Dinitrosobenzol sehr  
ähnlich.

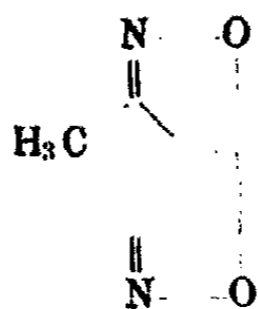
Es ist, ausser in Eisessig, in allen Lösungsmitteln unlöslich,  
konnte aus Ersterem jedoch nicht krystallisirt erhalten werden. Es  
besitzt eine viel grössere Flüchtigkeit als das Dinitrosobenzol und  
einen viel ausgesprocheneren chinonartigen Geruch. Bei 100° subli-  
mirt es merklich, und lässt sich, wenn auch unter theilweiser Zer-  
setzung, mit Wasserdämpfen übertreiben. Sein Schmelzpunkt liegt  
bei 133°.

Die Analyse bestätigte die Formel  $C_7H_6(NO)_2$ .

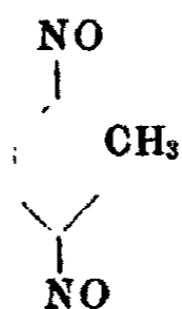
	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	56.00	55.69	—	
H	4.00	4.31	—	>
N	18.66	—	19.17	>

Die Eigenschaften des Körpers, namentlich die Sublimirbarkeit,  
sowie der chinonartige Geruch, lassen wohl auf verwandtschaftliche  
Beziehungen zwischen der Constitution der Chinone und der Dinitroso-  
körper schliessen.

Es hat daher die Formel:



wie sie Ilinski in analoger Weise für das Dinitrosonaphtalin auf-  
stellt, mehr Wahrscheinlichkeit, als die Formel



Oxydirt man das Dinitrosotoluol oder das Toluchinondioxim in  
der oben beim *p*-Dinitrosobenzol angegebenen Weise mit rauchender

Salpetersäure, so gelangt man zu dem bisher noch ziemlich unbekanntem Paradinitrotoluol.

Nach Limpricht<sup>1)</sup> entsteht dieser Körper in kleinen Mengen bei der Nitrierung des Toluols, konnte von diesem Forscher jedoch nicht isolirt, sondern nur durch die Ueberführung in Nitrotoluidin



identificirt werden.

Die Oxydation des Toluchinondioxims verläuft weniger glatt als beim gewöhnlichen Chinondioxim, und wir haben deshalb das Dinitrotoluol nur in kleinen Quantitäten in Händen gehabt. Es krystallisirt mit Alkohol in schwach gelblich gefärbten, ziemlich dicken büschelförmig geordneten, Nadeln deren Schmelzpunkt bei 48° liegt.

Der Stickstoffgehalt entsprach der Formel  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$

	Berechnet	Gefunden
N	15.16	15.63 pCt.

#### $\alpha$ -Naphtochinon-Dioxim.

Die Darstellung dieses Körpers ist erst nach vielen vergeblichen Versuchen unter Einhaltung der nachstehenden Bedingungen gelungen: 5 g  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -Naphtol werden in 500 ccm Wasser suspendirt und nach Hinzugabe des nöthigen Hydroxylaminsalzes soviel Alkohol hinzugefügt, dass sich eben beim Erwärmen Alles klar löst.

Man kocht alsdann zwei Tage lang am Rückflusskühler und filtrirt möglichst rasch ab.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Waschen mit kalter Sodalösung von einigen Verunreinigungen befreit, darauf aus Aether, und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Der Körper bildet feine, farblose, bei 207° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. (Das  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtochinondioxim schmilzt bei 149°).


Die Analyse führte zu der Formel:  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NOH})_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	63.83	64.26	— pCt.
H	4.25	4.70	— „
N	14.89	—	15.16 „

Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid geht das Naphtochinondioxim leicht in ein in farblosen verfilzten Nadeln krystallisirendes Diacetylderivat vom Schmp. 160° über.

Hierdurch unterscheidet sich das Dioxim in auffallender Weise von seinem Isomeren, dem  $\beta$ -Naphtochinondioxim, welches bei der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1402.

Behandlung mit Essigsäureanhydrid, aber auch schon beim blossen Erhitzen seiner Lösung, in den Anhydrokörper  $C_{10}H_6$   O übergeht.

Das Acetylderivat ergab den für die Formel  $C_{10}H_6(NO.C_2H_3O)_2$  verlangten Stickstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden
C	10.29	10.51 pCt.

Ein Anhydrokörper von obiger Formel würde 16.4 pCt. Stickstoff verlangen.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das  $\alpha$ -Naphtochinondioxim zu einem Diamin reducirt, welches bei der Oxydation  $\alpha$ -Naphtochinon liefert und dadurch als Paradiamidonaphtalin charakterisirt wird.

Ferricyankalium oxydirt das Dioxim in alkalischer Lösung zu einem Dinitrosonaphtalin. Man thut hier jedoch gut, das Oxim nicht in Alkalilauge, sondern in warmer concentrirter Sodalösung zu lösen und Ferricyankaliumlösung hinzuzufügen.

Das  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinitrosonaphtalin bildet ein hellgelbes Pulver, welches sich beim Trocknen etwas röthlich färbt. Es ist in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Im Capillarröhrchen verpufft es bei  $120^\circ$ , die Verpuffung fand jedoch einigemal schon beim Trocknen im Wasserbade statt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_6(NO)_2$	Gefunden
C	64.51	64.58 pCt.
H	3.19	3.71 »

Es ist nicht flüchtig und in Folge dessen geruchlos.

Das  $\alpha$ - $\beta$ -Dinitrosonaphtalin von Koreff<sup>1)</sup> und Ilinski<sup>2)</sup> schmilzt bei  $126$ — $127^\circ$  und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Basel. Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 176.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 249.



72. C. Liebermann: Ueber die Leukostufen der Anthrachinonfarbstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wie andere Farbstoffe und farbige Substanzen, so zeigen bekanntlich auch die Anthrachinonfarbstoffe die Fähigkeit, durch Reduction in farblose oder ganz schwach gelbliche Leukosubstanzen überzugehen, welche ein grosses Bestreben besitzen, durch Aufnahme von Sauerstoff die Farbstoffe wieder zu regeneriren. Die Reduktionsfähigkeit dieser Farbstoffe beruht offenbar auf der in ihnen enthaltenen Doppelketongruppe  $\begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix}$  und es sind bei successiver Reduction derselben für jeden Farbstoff eine ganze Reihe ihm zugehöriger Reduktionsstufen denkbar, wie das für das einfachste Glied der Gruppe, das Anthrachinon, bereits vor längerer Zeit thatsächlich von mir<sup>1)</sup> und Andern nachgewiesen worden ist. Von einzelnen Farbstoffen sind auch bereits einige ihrer Leukostufen genauer untersucht worden, so von mir und Giesel (loc. cit.) beim Chinizarin, von mir und Simon (loc. cit.) beim Oxyanthrachinon, von Römer<sup>2)</sup> und Römer und Schwarzer<sup>3)</sup> in meinem Laboratorium beim Alizarin und der Isoanthraflavinsäure, von Klobukowski<sup>4)</sup> bei der Rufigallussäure; und im Chrysarobin des Goapulvers haben Seidler und ich ein natürlich vorkommendes Leukoprodukt der Chrysophansäure nachgewiesen. Umfassender sind diese Verbindungen aber noch nicht untersucht worden, obwohl es gewiss erwünscht wäre, ein genaueres Bild der dabei stattfindenden Vorgänge zu gewinnen. Ich habe diese Arbeit neuerdings zuerst in der Absicht aufgenommen, das bisher nur aus seinem natürlichen Vorkommen bekannte Chrysarobin durch Reduction der Chrysophansäure künstlich darzustellen, und habe sie dann auf die Reduction zahlreicher anderer Farbstoffe der Gruppe z. Th. aus Gründen ausgedehnt, die aus der vorgehenden Abhandlung ersichtlich sind. Ich bin dabei auch zu einigen chemischen Resultaten gelangt, welche sich auch bereits zu allgemeinen Regeln zusammenfassen lassen. So ergibt sich, dass verschiedene Reduktionsmittel zwar einen etwas verschiedenen Verlauf der Reaction herbeiführen, dass auf die eine Substanz das eine, auf die andere ein anderes Reduktionsmittel besser anwendbar ist, dass dasselbe Reduktionsmittel nach einander mehrere

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 63.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1260.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1040.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 1258.

Reductionsproducte erzeugt, dass das erste, wahrscheinlich die modifizierte Mittelgruppe  $\begin{matrix} \text{C(OH)} \\ | \\ \text{C(OH)} \end{matrix}$  enthaltende Reductionsproduct seiner

ungemein leichten Oxydirbarkeit wegen meist nicht in reinem Zustande fassbar ist, dass aber fast allgemein eine Leukostufe in reinem Zustande erhältlich ist, welche nichts anderes als die Anthranol-

stufe, d. h. die die modifizierte Mittelgruppe  $\begin{matrix} \text{C(OH)} \\ | \\ \text{CH} \end{matrix}$  enthaltende

Ausgangssubstanz ist. Bisweilen kommt auch die isomere Hydroanthronstufe  $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$  vor. Durch einen Kunstgriff, welcher darin

besteht, mit der Reduction gleichzeitig die Acetylierung der gebildeten Hydroxylgruppen zu bewerkstelligen, gelingt es auch, bisweilen die für sich schwer fassbare unbeständigere Stufe  $\begin{matrix} \text{C(OH)} \\ | \\ \text{C(OH)} \end{matrix}$  in ihrer

beständigen acetylierten Form  $\begin{matrix} \text{C(OA)} \\ | \\ \text{C(OA)} \end{matrix}$  festzuhalten.

Reduction der Chrysophansäure; Chrysophanhydrantbron,



Rhabarberchrysophansäure wurde mit ihrem 15fachen Gewicht Eisessig und ihrem 3fachen Gewicht Zinn im Kolben auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und in kleinen Antheilen rauchende Salzsäure zugegeben, bis unter starker Wasserstoffentwicklung die ursprünglich tiefgelbe Lösung sich bis auf einen ganz schwach hellgelben Farbenton entfärbt hatte und alle Chrysophansäure in Lösung übergegangen war. Das Produkt wurde dann kochend filtrirt und durch Eingiessen in die 5fache Gewichtsmenge Wasser in farblosen Flocken gefällt, filtrirt, ausgewaschen<sup>1)</sup>, auf Porzellan getrocknet und 2 mal aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält es so in hellgelben, mikroskopischen Blättchen, welche dem Chrysarobin sehr ähnlich sehen. In Uebereinstimmung mit diesem und im Gegensatz zur Chrysophansäure gehen dieselben mit Alkalilauge schwierig in Lösung, der sie eine gelbe Farbe und grüne Fluorescenz mittheilen. Beim Schütteln mit Luft absorbirt diese Lösung Sauerstoff und nimmt die rothe Farbe alkalischer Chrysophansäurelösung an. Auch das Verhalten gegen Ammoniak wie gegen concentrirte Schwefelsäure stimmt mit dem des Chrysarobins überein. Obwohl der Schmelzpunkt der Substanz bei

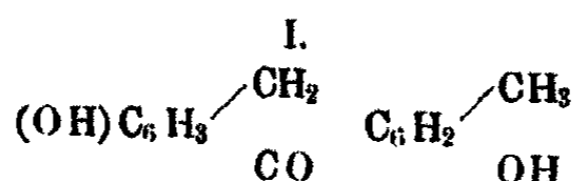
<sup>1)</sup> Die weiterhin beschriebenen Reductionen ähnlicher Substanzen mit Zinn, Eisessig und Salzsäure sind alle in gleicher Weise ausgeführt.

200—206°, demnach etwas höher als der des Chrysarobins lag, glaubte ich schon diese Substanz in Händen zu haben. Die Analyse belehrte aber eines andern, indem sie folgende Werthe ergab:

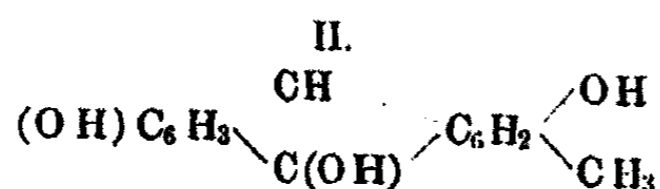
	Gefunden			Ber. für $C_{18}H_{19}O_3$
C	75.15	74.57	74.63	75.00 pCt.
H	5.19	5.32	5.19	5.00 »

Die Zusammensetzung ist also nicht die des Chrysarobins (gefunden für Letzteres im Mittel 72.6 pCt. C und 5.5 pCt. H), sie steht aber zu der der Chrysophansäure in dem einfachen Zusammenhange eines um 2 Wasserstoffatome reicheren und 1 Sauerstoffatom ärmeren Products. Höchst wahrscheinlich ist die Substanz mit der gleich zusammengesetzten identisch, welche Seidler und ich<sup>1)</sup> früher in kleiner Menge bei der Sublimation des natürlichen Chrysarobins isolirt haben.

Gemäss ihrer Zusammensetzung und Abstammung, sowie ihrer Rückverwandlung in Chrysophansäure können der Verbindung folgende 2 Formeln:



oder



zukommen. Nach ersterer wäre sie das Hydroanthron, nach letzterer das Anthranol der Chrysophansäure.

Acetylchrysophanhydroanthron,  $C_{30}H_{20}O_7(C_2H_3O)_6$ .

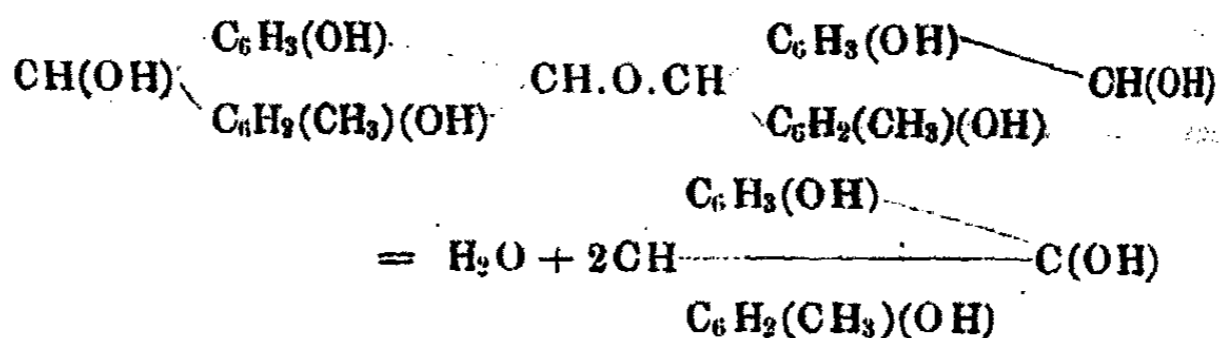
Das Acetylderivat, welches zwischen den beiden Formeln entscheiden sollte, hat leider nicht ganz die gewünschte Aufklärung gegeben. Man erhält es übrigens recht hübsch bei der üblichen Art der Acetylierung in mikroskopischen, gelblichweissen Blättchen, welche bei 230—231° schmelzen und in Eisessig leicht, schwerer in Alkohol löslich sind. Bei der Analyse ergaben Substanzen verschiedener Darstellung:

	Gefunden			Ber. für $C_{30}H_{20}O_7(C_2H_3O)_6$
C	66.99	67.39	67.12	67.20 pCt.
H	5.07	5.09	5.02	5.07 »

Diese Zahlen stimmen weder mit einer Diacetylverbindung der vorigen, welche nach Formel I, noch mit einer Triacetylverbindung,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 41.

welche nach Formel II zu erwarten wäre, dagegen sehr nahe mit denen des Acetylchrysarobins überein. Da auch alle übrigen Eigenschaften, wie auch der Schmelzpunkt beider Verbindungen zusammenfielen, so war ich schon geneigt anzunehmen, dass beim Acetylieren des Chrysophanhydroanthrons Acetylchrysarobin entstanden sei. Dies wäre um so eher denkbar, als 1 Molekül Chrysarobin nur 1 Molekül Wasser zu verlieren braucht, um in 2 Moleküle Chrysophanhydroanthron überzugehen:



Acetylchrysarobin wurde daher zum Vergleich von neuem aus reinem Chrysarobin sorgfältig hergestellt. Es zeigte alle früher beobachteten Eigenschaften und auch dieselbe Zusammensetzung wie früher<sup>1)</sup>:

	Gefunden
C	67.64 pCt.
H	5.12 „

Trotzdem erwiesen sich die beiden fraglichen Acetylverbindungen nicht als identisch. Als sie nämlich behufs Abspaltung ihres Acetyls zur Gewinnung der entacetylierten Grundsubstanz mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte zerlegt wurden, ergab das Acetylchrysarobin wieder Chrysarobin vom Schmelzpunkt 177—180° und der richtigen Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_7$
C	72.17	72.29 pCt.
H	5.23	5.22 „

während Acetylchrysophanhydroanthron wieder Chrysophanhydroanthron vom Schmelzpunkt 200—203° und der Zusammensetzung:

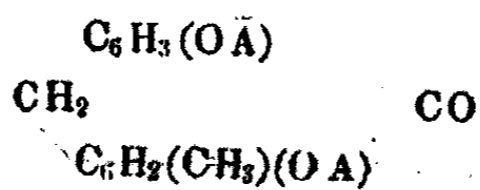
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$
C	74.57	75.00 pCt.
H	5.32	5.00 „

lieferte. Eine gleichzeitige quantitative Bestimmung der Acetylzahl

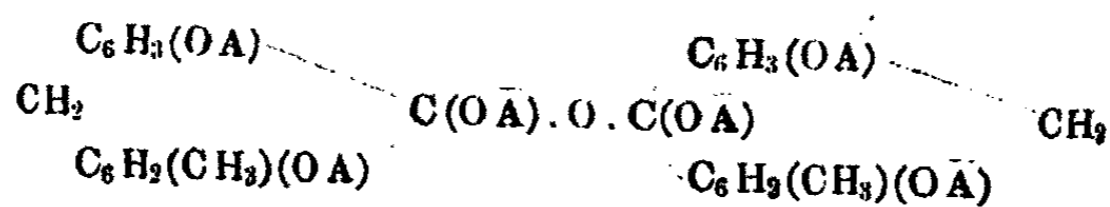
<sup>1)</sup> Die sämtlichen Analysen des Acetylchrysarobins stimmen übrigens besser als zu der früher angenommenen Formel einer Tetracetylverbindung,  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$ , zu der einer Hexacetylverbindung,  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_6$ , welche auch der Constitution des Chrysarobins besser entspricht. Letztere Formel erfordert: 67.20 pCt. Kohlenstoff und 5.07 pCt. Wasserstoff.

mittels dieser sonst so häufig bewährten Methode erwies sich leider in beiden Fällen wegen theilweisen Durchlaufens der äusserst feinvertheilten Niederschläge durch die Filter als unausführbar.

Das Acetylchrysophanhydroanthron kommt nach Vorstehendem aus Chrysophanhydroanthron nicht durch einfache Acetylierung zu Stande, vielmehr addirt sich zu 2 Molekülen des Diacetylhydroanthrons noch ein Molekül Essigsäureanhydrid. Diese Eigenthümlichkeit dürfte mit der Constitution des Chrysophanhydroanthrons:



zusammenhängen und zu folgender Formel der Acetylverbindung führen:



welche zu der des hexaacetylierten Chrysarobins (vergl. dessen Formel oben) eine feinere Isomerie zeigt, die die ungemene Aehnlichkeit beider Verbindungen verständlich macht.

Beim Behandeln des Acetylchrysophanhydroanthrons mit kalter concentrirter Schwefelsäure spaltet sich ausser den Acetylgruppen auch das Essigsäureanhydrid wieder ab, wodurch sich Chrysophanhydroanthron zurückbildet.

Mit Zinkstaub und Ammoniak reducirt sich die Chrysophansäure zunächst zu einem Reductionsproduct, welches so leicht oxydabel ist, dass man es nach dem Umkrystallisiren wieder grossentheils in Chrysophansäure zurückverwandelt findet. Man muss daher hier die Einwirkung des Zinkstaub-Ammoniaks viel länger als in anderen Fällen<sup>1)</sup> verlaufen lassen um ein für die Untersuchung geeignetes Product zu erlangen. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die noch freies Ammoniak enthaltende Flüssigkeit sich bei der durch Schwenken des Kolbens bewirkten Luftberührung nicht mehr tief gelb färbt. Zur Reduction war meist eine Dauer der Reaction von circa 1 1/2 Stunde erforderlich. In der ammoniakalischen Lösung befindet sich nun fast Nichts mehr, vielmehr bleibt fast das gesammte Reductionsproduct beim abfiltriren des Zinkstaub. Diesen behandelt man mit verdünnter Salzsäure und zieht dann das Reductionsproduct mit Alkohol aus. Das Product

<sup>1)</sup> Im Allgemeinen fanden wir bei diesen Reductionen die von Römer (diese Berichte XIV, 1260) benutzten Mengen und Verdünnungsverhältnisse bei etwa halbstündiger Zeitdauer bewährt, doch sind Abweichungen in einigen Grenzen wohl zulässig und bisweilen nothwendig.

erschien nicht so rein wie bei der Methode mit Eisessig, Zinn und Salzsäure, glich aber im Uebrigen wieder durchaus dem Chrysarobin oder Chrysophanhydranthron. Welches von beiden vorlag konnte nur die Analyse sicher entscheiden. Um das Product ganz vollständig zu reinigen wurde es nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol in die Acetylverbindung verwandelt, diese umkrystallisirt, wieder mit Schwefelsäure zerlegt, und das von Neuem umkrystallisirte Product analysirt. Die Analyse zeigt, dass auch bei dieser Reductionsart Chrysophanhydroanthron entsteht.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$
C	74.79	75.00 pCt.
H	5.09	5.00 »

Auch bei gleichzeitiger Reduction und Acetylirung der Chrysophansäure mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (siehe weiter unten bei Flavopurpurin) wurde lediglich dasselbe Resultat erhalten. Das Einwirkungsproduct lässt sich zwar durch Aether in eine darin fast unlösliche und eine lösliche Acetylverbindung trennen. Die erstere glich ganz dem obigen Acetylproduct des Chrysophansäurehydroanthrons und ergab auch bei der Analyse dessen Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	66.93	67.20 pCt.
H	5.27	5.06 »

Das in Aether lösliche und daraus durch Ligroin gefällte Product war aber nach dem Trocknen der Substanz gleichfalls in Aether fast unlöslich geworden<sup>1)</sup> und zeigte nun auch gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung wie das vorige. Nur der Schmelzpunkt war noch stark herabgedrückt.

	Gefunden	Berechnet
C	67.17	67.20 pCt.
H	5.02	5.06 »

Auch war das Spaltungsproduct wieder Chrysophanhydroanthron.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3$
C	74.97	75.00 pCt.
H	5.00	5.00 »

<sup>1)</sup> Dies hängt nicht mit einer chemischen Veränderung der Substanz zusammen, sondern ist ein rein mechanischer Vorgang. Man begegnet dieser scheinbar wechselnden Löslichkeit in der Anthracenreihe fortwährend. Sobald die Substanzen, namentlich bei höherer Temperatur, getrocknet werden, erhärten sie derartig, dass sie den Lösungsmitteln, in denen sie sich ganz leicht lösten, oft den grössten mechanischen Widerstand entgegensetzen. Für die praktische Behandlung dieser Substanzen gilt dann häufig die Vorschrift, die noch filterfeuchten oder nur auf Porcellan abgesaugten Niederschläge umzu-krystallisiren.

Reduction des Flavopurpurins<sup>1)</sup>. Das wie bei der Chryso-  
phansäure angegeben, aber durch etwas kürzeres Kochen mit Eis-  
essig, Zinn und Salzsäure gewonnene Reductionsproduct scheidet sich  
beim Eingiessen in Wasser leicht harzig aus. Man muss es daher  
durch Wasserzusatz — etwa das 3—5fache Volum Wasser — zur  
kalten Lösung sich erst theilweise bei ruhigem Stehen ausscheiden  
lassen, und erst nach einiger Zeit den Rest durch vermehrten Wasser-  
zusatz fällen. Auswaschen mit verdünnter Salzsäure ist nöthig um  
es vom Zinn zu befreien. Das Umlösen geschieht am besten mit  
kochendem Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol. Durch  
Petroläther fällt die Substanz in hellgelben Nadelchen, die sich in  
Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, schwerer in Benzol lösen. In  
Alkali löst sich die Substanz mit gelbrauner Farbe und grünlicher  
Fluorescenz, bei Zutritt der Luft geht diese Farbe bald in die der  
alkalischen Flavopurpurinlösung über. Beizen färbt das Reductions-  
product ähnlich wie Gelbbeeren; die Farbe ist aber selbstverständlich  
seifunecht, da selbst dieses milde Alkali die Reoxydation der Ver-  
bindung bewirkt.

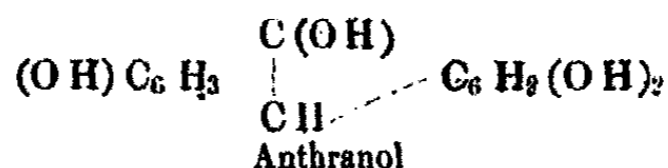
Da der leichten Oxydirbarkeit dieser Substanz wegen ihre Ana-  
lysenreinheit nicht zweifellos schien, so wurde sie für die Analyse in  
die Acetylverbindung übergeführt. Letztere Verbindung ergab:

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_4$	für $C_{14}H_6\begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ (OC_2H_3O)_3 \end{matrix}$
C	64.70	64.39	65.21 pCt.
H	4.67	4.39	4.34 >

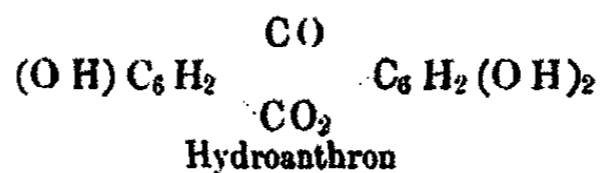
Die Acetylzahlen sind aus der Analyse derartiger Verbindungen,  
weil die Prozentzahlen einander oft zu nahe liegen, nicht immer ganz  
scharf ersichtlich; wohl ist dies aber bezüglich der Oxydationsstufe  
der Fall. Die vorliegende Verbindung ist daher das Tri- oder Tetra-

<sup>1)</sup> Das für die folgenden Versuche benutzte Flavo- und Anthrapurpurin  
erhielt ich in bereits recht reinem Zustande von der Badischen Anilin- und  
Sodafabrik, der ich für diese gütige Zuwendung zu bestem Dank verpflichtet bin.  
Von noch in ziemlicher Menge vorhandener Anthra- resp. Isoanthraflavinsäure  
wurde das Flavopurpurin durch Auskochen der Baryumsalze mit Wasser oder nach  
Versuchen, welche Hr. Bowman in meinem Laboratorium anstellte, so ge-  
trennt, dass die alkoholische Lösung der Farbstoffe mit essigsauerm Blei  
gefällt wurde. Die bei der Bildung der Purpurinbleisalze freiwerdende Essig-  
säure verhindert alsdann die Salzbildung der Anthra- und Isoanthraflavinsäure,  
welche demnach im Alkohol gelöst bleiben, während die Purpurine als Blei-  
salze ausfallen.

acetylproduct einer Verbindung  $C_{14}H_{10}O_4$ . Das Ausgangsproduct muss daher das



oder



des Flavopurpurins sein.

Um einen genaueren Einblick in den Gang dieser Reductionen zu gewinnen, wurde nun versucht, die Reductionsproducte gleich bei ihrer Entstehung zu acetyliren und dadurch beständiger zu machen. Dies gelingt leicht durch Acetyliren der Farbstoffe mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei Gegenwart von Zinkstaub. Beispielsweise wendet man auf 1 Theil Flavopurpurin 2 Theile Natriumacetat, 3 Theile Zinkstaub und 10—15 Theile Essigsäureanhydrid an, und kocht das Ganze einige Minuten, wobei die Lösung fast farblos wird. Nach dem Erkalten wird das Product mit viel Wasser versetzt und einige Stunden sich selbst überlassen, filtrirt, und aus dem Niederschlag die Producte mit kochendem Eisessig ausgezogen<sup>1)</sup>.

Das Favopurpurin liefert hierbei, und so auch viele der übrigen Farbstoffe, zwei durch ihre verschiedene Löslichkeit von einander trennbare Verbindungen. Die eine ist in Eisessig schwerlöslich, und krystallisirt in fast farblosen, hellgelblichen Blättchen, die bei 239 bis 240° schmelzen. In Alkali sind sie, weil alle Hydroxyle acetylirt sind unlöslich, die farblose alkoholische Lösung zeigt eine schöne blaue Fluorescenz.

<sup>1)</sup> Auf diesem Wege erhält man die meist schön krystallisirenden acetylirten Leukofarbstoffe leicht und fast augenblicklich auch da, wo die Leukostufen selbst ihrer Unbeständigkeit wegen sehr schwer darstellbar sind. Derartige Verbindungen habe ich z. B. vom Alkannin, Santalin und Indigo aus dargestellt. Das Acetylindigweiss z. B. ist eine in schönen fast weissen Nadeln aus Eisessig krystallisirende bei 226° schmelzende, sehr gut haltbare Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$ ,

	Gefunden	Berechnet
C	68.87	68.96 pCt.
H	4.69	4.59 „

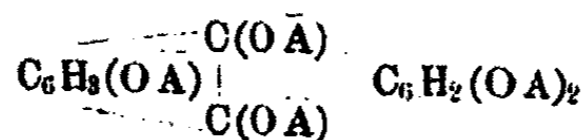
welche mit Alkali eine Indigoküpe liefert, aus der sich reiner Indigo abscheidet.



Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_5(OC_2H_3O)_5$
C	61.78	61.78	61.54 pCt.
H	4.47	4.37	4.27 »

Sie ist offenbar das Acetylproduct des Oxanthranols des Flavopurpurins:



Die Eisessigmutterlauge enthält nun noch eine leichtlösliche Verbindung, die durch Wasser gefällt, auf Porcellan getrocknet, in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt wird. Sie bildet fast farblose Flocken, die bei  $103-105^\circ$  schmelzen und in Alkali unlöslich sind.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_4$
C	64.18	64.50	64.39 pCt.
H	4.53	4.59	4.39 »

Hier liegt also wieder dieselbe Reduktionsstufe wie bei der Reduktion des Flavopurpurins mit Zinn, Eisessig und Salzsäure vor.

Reduktion des Anthrapurpurins. Bei gleichzeitiger Reduktion und Acetylierung nach obiger Methode wurde eine dem Reduktionsproduct des Flavopurpurins sehr ähnliche Substanz erhalten, welche auch dieselben Analysenzahlen

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_4$
C	63.99		64.39 pCt.
H	4.59		4.39 »

ergab, und welche wegen der isomeren Ausgangssubstanz jedenfalls ein Isomeres der vorigen Verbindung ist.

Um die Wirkung verschiedener Reduktionsmittel zu vergleichen, hat Hr. Bowman auf meinen Wunsch die Reduktion des Anthrapurpurins mit Ammoniak und Zinkstaub ausgeführt. Er erhielt dabei schliesslich helledergelbliche, mikroskopische Nadelchen, welche sich als das Anthranol oder Hydroanthron des Anthrapurpurins erwiesen.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6(OH)_4$
C	69.58	69.62	69.42 pCt.
H	4.56	4.28	4.13 »

Gegen Alkali verhalten sie sich den früher beschriebenen Verbindungen analog.

Acetylirt ergab diese Verbindung ein aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirendes, bei 167° schmelzendes Tetraacetylproduct:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_4$
C	64.35	64.12	64.39 pCt.
H	4.47	4.42	4.39 »

wonach also auch diese Verbindung der Anthranolstufe angehört.

Reduction des Anthragallols. Für dieselbe geht man von reinem Anthragallol aus, das zuletzt aus Eisessig umkrystallisirt ist. Die Reduction (1 Th. Farbstoff, 5 Th. Zinn, 40 Th. Eisessig unter allmählichem Zusatz von 5 Th. Salzsäure) wird unterbrochen, sobald die gelbe Farbe der Lösung am Verschwinden ist, und kochend filtrirt. Das Reductionsproduct fällt dann beim Erkalten der Lösung und geringem Wasserzusatz in schönen gelblichen Nadeln aus, die nochmals aus Eisessig umkrystallisirt ganz rein sind. Trotzdem lässt sich ein scharfer Schmelzpunkt, wie auch für viele der vorgenannten Reductionsproducte, weil sie sich beim Erhitzen leicht verändern, nicht feststellen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_{10}O_4$
C	69.04	69.42 pCt.
H	4.34	4.13 »

Hiernach ist die Substanz das Anthranol resp. Hydroanthron des Anthragallols. Sie zeigt einige recht charakteristische Eigenschaften. In Alkali löst sie sich mit gelbbrauner Farbe die beim Zutritt der Luft augenblicklich in ein prachtvolles Violett übergeht. Ebenso wirkt concentrirte Schwefelsäure, die die Substanz in der Kälte braungelb löst, in der Hitze oxydirend ein, wobei die Lösung schön violett wird. Beizen färbt sie ähnlich wie das Reductionsproduct des Flavopurpurins.

Beim Acetyliren erhält man die Triacetylverbindung, welche bei 203—205° schmilzt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7(OC_2H_3O)_3$
C	64.40	64.39 pCt.
H	4.45	4.39 »

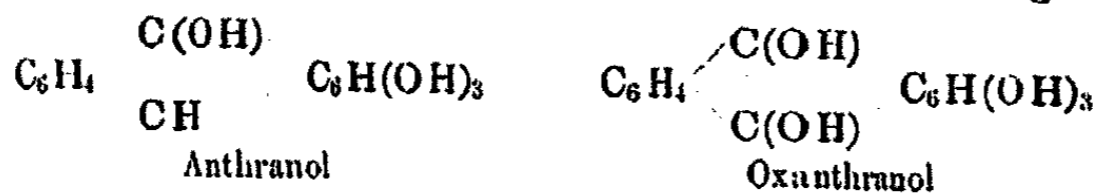
Auch hier liegt in dem Reductionsproduct die Anthranolstufe vor.

Besonders auffallend ist die prachtvoll violette Farbe, welche die alkalische Lösung des Reductionsproducts an der Luft annimmt, insofern, als diese Färbung nicht dem Anthragallol zukommt, in welches sich das Anthranol doch zurückverwandeln sollte. Um hierüber Aufschluss zu gewinnen, wurde daher die durch Luftabsorption oxydirte alkalische Lösung mit Säure gefällt, und die anageschiedenen violetten Flocken aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt.

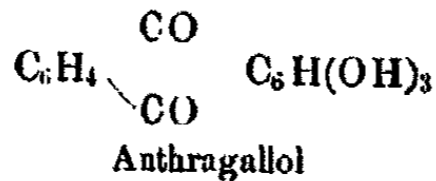
wobei man ein krystallinisches violettes Product erhielt. Dasselbe ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{14}H_8O_5$	$C_{14}H_{10}O_5$
C	65.78	65.62	65.12 pCt.
H	3.74	3.13	3.87 »

Zahlen, welche zwar mit denen des Anthragallols noch einigermaßen stimmen, aber doch auf einen etwas höheren Wasserstoffgehalt hindeuten. Das analysirte Product schien übrigens durch das Trocknen schon etwas verändert, indem es sich mehr mit der reinvioletten Farbe wie früher in Alkali löste. Ich vermuthete, dass die schöne violette Farbe einem Zwischenproduct, dem Oxanthranol des Anthragallols:



des:



angehört, welches dem höheren Wasserstoffgehalt entspricht. Diese Verhältnisse behalte ich mir indessen vor demnächst genauer feststellen.

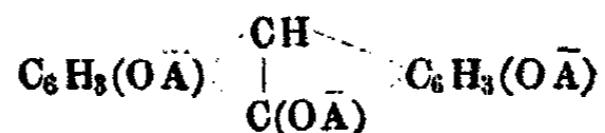
Mit Ammoniak und Zinkstaub reducirt sich das Anthragallol in derselben Weise wie mit Eisessig, Zinn und Salzsäure, das Product ist aber weniger leicht zu reinigen.

Reduction der Anthraflavinsäure. Diese Reduction hat auf meine Veranlassung Hr. stud. Lochner untersucht. Die aus der badischen Anilin- und Sodafabrik stammende Anthraflavinsäure enthielt noch viel der von Graebe und mir<sup>1)</sup> beschriebenen Oxyanthrachinonsulfosäure,  $C_{14}H_6O_2 \begin{cases} OH \\ SO_3H \end{cases}$  die man durch Auskochen mit Wasser entfernt. Die Anthraflavinsäure wird dann durch mehrfaches Ausziehen mit warmem Barytwasser, zersetzen ihres unlöslich zurückgebliebenen Barytlacks mit Säure, zuletzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Reductionsproduct der Anthraflavinsäure mit Zinkstaub und Ammoniak erhielt Hr. Lochner in kleinen, weisslichen Nadelchen, welche sich bei der Analyse als das Anthranol resp. Hydroanthron der Anthraflavinsäure erwiesen.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$
C	74.15	74.03	74.33 pCt.
H	4.23	4.09	4.42 »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 160, 139.

Die Verbindung wurde acetyliert, wobei schöne weisliche Nadeln erhalten wurden, welche bei 165° schmelzen. Ihre alkoholische Lösung zeigte die schön blaue Fluorescenz, welche auch für alle vorbeschriebenen Acetylleukoverbindungen charakteristisch ist. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen auf die Triacetylverbindung:



	Gefunden	Berechnet
C	68.07	68.18 pCt.
H	4.96	4.54 >

Reduction der Rufigallussäure bei gleichzeitiger Acetylierung (mittelst Essigsäureanhydrid, essigsaurem Natron und Zinkstaub). Das Hauptproduct ist leicht in reinem Zustande als hellgelbliche Krystalle zu erhalten, deren alkoholische Lösung schön fluorescirt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_3(\text{O}\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_7$
C	57.79	57.54 pCt.
H	4.22	4.11 >

Die Zusammensetzung stimmt auf ein völlig acetyliertes Anthranol der Rufigallussäure.

Aus dem Vorstehenden und früher bekannt Gewordenen ergibt sich, dass von den Anthrachinonfarbstoffen mehrere Leukostufen, d. h. entfärbte Verbindungen, welche sich leicht in die Farbstoffe zurückoxydiren, existiren; dass aber selbst unter recht verschiedenen Reductionsarten fast immer die charakteristische Anthranol, resp. Hydroanthronstufe festgehalten werden kann. Diese Stufe ist jetzt für folgende Farbstoffe bekannt: Oxyanthrachinon, Alizarin, Chinizarin, Chrysophansäure, Anthra- und Isoanthraflavinsäure, Anthragallol, Flavo- und Anthrapurpurin und Rufigallussäure. Für das Oxyanthrachinon, Anthragallol, Anthrapurpurin und die Anthraflavinsäure liegt nachweislich der Acetylverbindungen die Anthranolform, für die Chrysophansäure das Alizarin und die Isoanthraflavinsäure höchstwahrscheinlich die isomere Hydroanthronform vor.

Berlin. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

73. C. Liebermann: Ueber therapeutische Ersatzmittel  
des Chrysarobins.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Jahre 1878 habe ich<sup>1)</sup> gemeinsam mit Seidler gezeigt, dass der wirksame Bestandtheil des officinellen Goapulvers nicht wie Attfield angegeben hatte Chrysophansäure<sup>2)</sup>, sondern eine von uns näher studirte Reductionstufe derselben sei, welche wir mit dem Namen Chrysarobin belegten, den sie seitdem auch in der deutschen Pharmakopoe führt. Im Chrysarobin ist die Chinongruppe der Chrysophansäure theilweise reducirt, und diese Constitution verleiht dem Chrysarobin die charakteristische Eigenthümlichkeit, unter geeigneten Umständen begierig Sauerstoff aufzunehmen. Dies geschieht beispielsweise seitens alkalischer Chrysarobinlösungen dem Luftsauerstoff gegenüber, welcher in ähnlicher Weise quantitativ, wenn auch etwas langsamer, wie von alkalischer Pyrogallussäurelösung absorbirt wird.

Da hierbei Chrysarobin in Chrysophansäure übergeht, so musste der Umstand, dass Attfield zur Reinigung seiner Verbindung alkalische Lösungen benutzte, ihn statt der ursprünglichen Substanz deren Oxydationsproduct Chrysophansäure finden lassen.

Am Schlusse der oben erwähnten Abhandlung hatte ich bereits darauf hingewiesen, dass die Heilerfolge des Goapulvers bei mehreren Hautleiden (Psoriasis, Herpes tonsurans, Pityriasis versicolor, Eczema marginatum) wohl kaum der Chrysophansäure, sondern vielmehr der reducirenden und Sauerstoff absorbirenden Wirkung des Chrysarobins zuzuschreiben sein dürften, und hatte gesonderte therapeutische Versuche mit Chrysophansäure und mit Chrysarobin zur Entscheidung der Frage als wünschenswerth bezeichnet.

Besondere Versuche mit authentischer Chrysophansäure scheinen indessen auch seitdem nicht angestellt worden zu sein, doch hat Jarisch<sup>3)</sup> die Unwirksamkeit des der Chrysophansäure so nahe stehenden Alizarins bei Psoriasis erwiesen.

In meiner Ansicht von der Wirkungsart des Chrysarobins wurde ich noch durch die Heilerfolge bestärkt, welche Jarisch fast zur

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1603.

<sup>2)</sup> Auf diese Quelle für »Chrysophansäure« hatte damals Hr. Professor Köbner die Güte, mich aufmerksam zu machen. — Nach gef. Mittheilung der HHrn. Gehe & Co. dürfte der jährliche Gesamtimport Deutschlands an Goapulver (ca. 80 pCt. Chrysarobin enthaltend) etwa 10 000 k betragen.

<sup>3)</sup> Wiener mediz. Blätter 1878, No. 15 u. 16 und Mediz. Jahrbücher, redigirt von Stricker 1878, 511. — In der ersten Mittheilung spricht Jarisch von der »in einigen Fällen ausbleibenden Wirkung«, in der letzteren von der »Unwirksamkeit« des Alizarins.

selben Zeit, in der ich diese Ansichten aussprach, gegen die erwähnten Krankheiten mittelst Pyrogallol erzielte. Zur Anwendung dieses Mittels, welches sich seitdem neben dem Chrysarobin vollständig eingebürgert hat, gelangte Jarisch allerdings mittelst eines, von dem meinen ganz abweichenden, Gedankenganges, indem er Chrysophansäure und Pyrogallussäure als mehrwerthige Phenole in Parallele stellen wollte. Es liegt aber auf der Hand, dass Pyrogallussäure und Chrysarobin in der erwähnten Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff eine noch viel näher liegende Analogie haben, und Jarisch erkennt auch die Möglichkeit meiner Erklärungsweise der Wirkungsart des Chrysarobins vollständig an.

Auf diese Gedankenfolge wurde ich neuerdings durch meine Studien über die Rückführbarkeit der Chrysophansäure in Chrysarobin und eine sich daran anschliessende Untersuchung der Leukosubstanzen der Anthrachinonfarbstoffe<sup>1)</sup> von neuem hingelenkt. Dem Chrysarobin in seinen Sauerstoff absorbirenden Eigenschaften sehr nahe verwandt sind die Leukosubstanzen sehr vieler Farbstoffe, am nächsten aber stehen ihm ihrer Constitution nach die Leukosubstanzen der Anthrachinonfarbstoffe: Alizarin, Flavo-, Anthrapurpurin, Anthragallol, Anthraflavinsäure, Rufgallussäure u. A. Alle diese Leukosubstanzen absorbiren in alkalischer Lösung aufs Energischste Sauerstoff, um in die zugehörigen Farbstoffe überzugehen. War meine Ansicht über die Heilwirkungen des Chrysarobins richtig, so war es wahrscheinlich, dass diese Leukosubstanzen im Allgemeinen und einige der vorstehenden im Besonderen dem Chrysarobin ähnliche Heilwirkungen zeigen würden.

Für therapeutische Versuche durfte man von den hier in Betracht kommenden Körpern nur an solche denken, welche sich auch in grösserem Maassstabe technisch leicht herstellen lassen würden. Von diesen sind durch die Alizarintechnik namentlich das Alizarin, das Flavo- und das Anthrapurpurin in grösster Menge und zu relativ niedrigem Preise zugänglich. Es kam daher darauf an, zunächst deren Reductionsstufen darzustellen und diese alsdann in ihrer therapeutischen Wirkung zu untersuchen.

Zur Reduction dieser Farbstoffe verfuhr ich zuerst so, dass ich dieselben nach dem in der folgenden Abhandlung genauer beschriebenen Verfahren mit Eisessig und Zinngranalien kochte, und durch successiven Zusatz kleiner Mengen rauchender Salzsäure in der Lösung eine lebhafte Wasserstoffentwicklung herbeiführte. Schliesslich geht Alles mit hellgelblicher Farbe in Lösung, worauf man vom Zinn kochend abfiltrirt, und aus dem Filtrat durch Wasserzusatz das Reductionsproduct ausfällt. Letzteres wird auf dem Filter gesammelt,

<sup>1)</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung.

mit salzsäurehaltigem Wasser vollständig ausgewaschen und nach Verdrängung der Salzsäure auf Thontellern getrocknet.

Dieses Verfahren erheischt einige Uebung, da andernfalls das Product leicht verharzt. Für grössere technische Darstellungen ist dasselbe aber auch namentlich des grossen Verbrauchs und des hohen Preises des Eisessigs wegen wenig geeignet. Durch einen Kunstgriff<sup>1)</sup> kann man zwar den Verbrauch an Eisessig beträchtlich einschränken; aber auch so ist das Verfahren nicht ganz frei von technischen Schwierigkeiten. Ich habe es auch alsbald mit einem technisch völlig einwandfreien vertauscht, und erwähne ersteres Verfahren hier nur deshalb, weil ein Theil der ersten therapeutischen Versuche mit so dargestellten Material angestellt wurde.

Für die technische Reduction der Farbstoffe benutzt man als wasserstoffzuführende Mittel am besten Zinkstaub und Ammoniak, welche schon früher v. Perger<sup>2)</sup> zur Reduction des Anthrachinons, dann ich selbst mit Bollert<sup>3)</sup> und Simon<sup>3)</sup> zur Reduction von Anthrachinonsulfosäure und von Oxyanthrachinon, sowie Römer<sup>4)</sup> und Römer & Schwarzer<sup>4)</sup> in meinem Laboratorium zur Reduction von Isoanthraflavinsäure und Alizarin mit Erfolg angewendet haben. Man braucht nur die Farbstoffe, etwa nach der von Römer ausführlich gegebenen Vorschrift, eine Viertelstunde lang mit Zinkstaub und verdünntem Ammoniak zu kochen, die ammoniakalische Lösung vom Zinkstaub in Salzsäure hineinzufiltriren, die dabei sich ausscheidende Fällung der Leukosubstanzen zu sammeln, auszuwaschen und zu trocknen, um alsbald ein für die weiteren therapeutischen Zwecke genügend reines Material zu haben. Bei einiger Uebung sind die Ausbeuten nahezu quantitativ, und der Process mit geringen Kosten und ohne Schwierigkeit im grössten Maassstabe ausführbar.

Um mit reinen chemischen Verbindungen zu operiren, stellte ich das Material für die ersten therapeutischen Versuche anfangs durch Reduction von reinem Flavopurpurin dar. Diese Substanz wählte ich mehr zufällig deshalb, weil mir gerade eine grössere Menge derselben im reinen Zustand zur Verfügung stand. Sobald die therapeutische Wirksamkeit des Leukoflavopurpurins feststand, wurden dann einige therapeutische Parallelversuche mit dem Leukoprodukt des Alizarins, für dessen Darstellung ich von chemisch reinem Alizarin ausging, angestellt, die übrigens den gleichen Erfolg wie die Versuche mit dem Product aus Flavopurpurin hatten. Hiernach schien es nicht mehr

<sup>1)</sup> Erhitzen der Substanz mit Zinn und Salzsäure unter langsamem Zufluss von Eisessig.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 139.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 9 und 57.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 1260 und XV, 1040.

nöthig, die beiden Farbstoffe mit aller Strenge gesondert zu halten und es konnten daher für die ferneren Versuche ohne Weiteres die technischen Alizarin- resp. Purpurinmarken als Ausgangsmaterial der Reduction benutzt werden, wie das bei etwaigem späteren technischen Betriebe doch unumgänglich nothwendig sein würde.

Von den Reductionsproducten der beiden vorgenannten Farbstoffe ist dasjenige des Alizarins bereits früher von Römer dargestellt worden, der es als Desoxyalizarin bezeichnete. Man könnte demgemäss auch die von mir neu dargestellten Verbindungen als Desoxyflavo-, Desoxyanthrapurpurin u. s. w. bezeichnen. Mir scheint weder diese Benennung noch die von mir für die wissenschaftliche Bezeichnung dieser Verbindungsgruppe bevorzugte als »Anthranole« der betreffenden Farbstoffe den Anforderungen an die Namenbildung technischer oder pharmazeutischer Producte zu entsprechen. Ich schlage daher vor, die Leukverbindungen der technischen Alizarinfarbstoffe allgemein als »Anthrarobine« zu bezeichnen, welcher Name zugleich an die Abstammung von den Anthrachinonfarbstoffen (Alizarin, Flavo-Anthropurpurin) wie an die chemischen und therapeutischen Beziehungen zum Chrysarobin erinnern soll. Anthrarobin kurzweg würde man das Product aus käuflichem Alizarin (»Blaustich«) nennen, während die Producte aus den käuflichen Purpurinen (»Alizarin gelbstich«) durch Zusatz eines Buchstabens (P oder F) markirt werden könnten. Unter dieser Bezeichnung wird auch die chemische Fabrik der HH. Dr. Jaffé und Darmstädter das in der vorbeschriebenen Weise (mit Ammoniak und Zinkstaub) dargestellte Product in den Handel bringen.

Indem ich bezüglich der chemischen Beziehungen des Anthrarobins auf meine weiter unten folgende Abhandlung verweise, möchte ich hier nur noch einige äussere Eigenschaften des Anthrarobins, wie es von den HHrn. Jaffé und Darmstädter geliefert wird, und soweit die Eigenschaften mir für den Mediciner von Interesse erscheinen, anführen.

Das käufliche Anthrarobin bildet ein gelblich weisses Pulver, welches sich im trockenen Zustand an der Luft sehr gut hält. In Wasser und wässrigen Säuren ist es unlöslich, dagegen löst es sich mit der grössten Leichtigkeit schon in der Kälte in verdünnten wässrigen Alkalien, Ammoniak und auch Erdalkalien mit braungelber Farbe auf. Diese Lösungen sind aber nicht beständig, mit der grössten Begierde absorbiren sie, zumal die der fixen Alkalien, den Sauerstoff der Luft, wobei die Farbe der Lösung durch Grün in Blau und schliesslich Alizarinviolett übergeht. Diese Farbfolge, welche auch zur Erkennung der Substanz dienen kann, beobachtet man am besten beim Schütteln verdünnter Lösungen im Reagensglas an den der Luft am meisten ausgesetzten Glaswandungen über einer weissen Papierunterlage. Die Ab-



sorption des Luftsauerstoffs lässt sich leicht in der Weise sichtbar machen, dass man eine etwas grössere Menge, etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  g Substanz, mit etwas Alkalilauge in einem Reagensglas bei fest aufgesetztem Daumen schüttelt, welcher dabei durch die im Reagensglas entstehende Luftverdünnung lebhaft angesaugt wird.

Anthrarobin ist in Benzol und Chloroform schwer löslich, seine Löslichkeit in Eisessig und namentlich in Alkohol ist aber viel grösser als die des Chrysarobins. 5 Theile 90—95 pCt. Alkohols genügen, es auch in der Kälte gelöst zu behalten. Das technische Product löst sich mit braungelber Farbe. Am besten löst man in kochendem Alkohol, wobei die Lösung fast momentan vor sich geht; langes Kochen ist aber wegen der Zersetzlichkeit der Substanz durchaus zu vermeiden. Kalte alkoholische Lösungen oxydiren sich zwar an der Luft etwas, doch hielt sich eine derartige Lösung in wohl verkorkter Flasche wochenlang ziemlich unverändert. Mit Glycerin lässt sich die alkoholische Lösung verdünnen, ohne dass die Substanz, die auch in Glycerin löslich ist, ausfällt.

Das technische Product enthält eine Spar zinkoxydhaltiger Asche, die aber nur etwa  $\frac{1}{3}$  pCt. betrug, also für die Verwendung nicht weiter ins Gewicht fällt.

Die therapeutischen Versuche mit Anthrarobin hat Hr. Dr. G. Behrend, Privatdozent an der hiesigen Universität, in seiner Poliklinik für Dermatologie vorzunehmen die Güte gehabt. Derselbe theilt mir gütigst mit, dass er bisher 14 Fälle und zwar:

- 9 Fälle von Herpes tonsurans,
- 1 Fall von Pityriasis versicolor,
- 1 Fall von Eczema marginatum,
- 3 Fälle von Psoriasis

behandelt habe, die sämmtlich geheilt wurden, während andere Patienten noch in Behandlung seien. An der geringeren Zahl behandelter Fälle der 3 letzteren Krankheiten trägt z. Th. Mangel an klinischem Material vornehmlich aber der Umstand Schuld, dass zuerst das Medikament nicht in ausreichendem Maasse zur Verfügung stand; doch ist dieser Uebelstand jetzt gehoben.

Ferner theilt mir Hr. Dr. Behrend noch Folgendes mit:

»Mit Anthrarobin lassen sich dieselben Krankheiten heilen, welche durch Chrysarobin geheilt werden. Die Wirkung des Anthrarobins steht der des Chrysarobins etwas nach, ist aber intensiver als die der Pyrogallussäure.

Vor dem Chrysarobin hat das Anthrarobin den Vorzug, dass es keine Hautentzündung erzeugt, dass man es daher auch auf dem Kopfe und im Gesicht anwenden kann. Die Haut färbt es schwach braun. Ein weiterer Vorzug besteht darin, dass die Flecke, welche das An-

thrarobin auf der Wäsche erzeugt, durch Seife und Soda entfernt werden können, während dies für die durch Chrysarobin entstehenden Flecke nicht der Fall ist.«

Die Einzelheiten seiner therapeutischen Versuche wird Hr. Dr. Behrend an einem andern Orte mittheilen.

Da sonach für das Anthrarobin, das Reductionsproduct des Alizarins, eine therapeutische Wirksamkeit nachgewiesen ist, welche nach Jarisch das Alizarin, selbst nicht besitzt, so wird der Grund für diese Wirkung des Anthrarobins doch höchst wahrscheinlich in dessen reducirenden Eigenschaften zu suchen sein. Und da sich die Anthrarobine unter sich und mit dem Chrysarobin therapeutisch ganz gleich verhalten, so wird auch die therapeutische Wirkung des Chrysarobins, meiner ersten Annahme entsprechend, auf den gleichen Grund der Absorptionsfähigkeit für Sauerstoff zurückzuführen sein.

Gewinnt man hierdurch einen Einblick in die bisher unbekanntere Wirksamkeit dieser Heilmittel, so eröffnet sich gleichzeitig die Aussicht auf eine sehr ausgedehnte Reihe analoger Heilmittel. Kennen wir doch zu einer Unzahl von Farbstoffen, wenn auch nicht immer chemisch genügend, derartig sauerstoffgerige Leukoderivate. Derartige Verbindungen finden sich auch vielfach, beispielsweise das Indigweiss der Indigofera Arten, in der lebenden Pflanze, und es wäre nicht unmöglich, dass manche früheren Heilwirkungen mit Kräutersäften darauf zurückzuführen wären. Demnach darf man hoffen, dass, wenn sich das Princip von der therapeutischen Wirksamkeit dieser Stoffe in weiteren Versuchen, zu denen diese Zeilen anregen sollen, weiter bewährt, es dann der Chemie, bei der Möglichkeit zahlreicher Varianten, gelingen wird, unter Beibehaltung der Vorzüge dieser Heilmittel ihre etwaigen Mängel zu verändern oder zu beseitigen.

Schliesslich kann ich es nicht unterlassen, Hrn. Dr. G. Behrend für die gefällige Uebernahme des therapeutischen Theils der Untersuchung meinen besten Dank zu sagen.

Nachschrift: In jüngster Zeit hat auch Herr Professor Dr. Köbner einige Erfahrungen über das Verhalten des Anthrarobins bei Psoriasis, Pityriasis versicolor, papulösem Syphilis u. A. gesammelt, welche, wenigstens bezüglich der Wirksamkeit des Anthrarobins im Allgemeinen, zu einem dem obigen ähnlichen Resultat führen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

## Berichtigungen:

- Jahrg. XX, No. 18, S. 3325, Z. 12 v. u. lies: »thatsächlich« statt »selbstverständlich.«
- » » » 18, » 3405, » 1 v. u. lies: Wird von Wasser bei 100° »nicht« statt »leicht«.
- Jahrg. XXI, No. 1, S. 12, Z. 6 v. u. ist das Wort »also« zu streichen.
- » » » 1, » 15, » 6 v. o. lies: »Diacetbernsteinsäureäther« statt »Diacetherenthensäureäther«.
- » » » 1, » 22, » 14 v. u. lies: »Dampfdichte« statt »Dampfdichte«.
- » » » 1, » 25, » 19 v. o. lies: »Jodallyl« statt »Jodäthyl«.
- » » » 1, » 57, » 13 v. u. lies: »N. lg. c = N. T lg β = β<sup>r</sup> = c« statt »N. lg. c = N. T lg β<sup>r</sup> = c«
- » » » 1, » 58, » 8 v. o. lies:  $\frac{d \cdot \lg c}{dT} = -\frac{A}{T^2} + B'$  statt  $\frac{d \cdot \lg c}{d \cdot T} = -\frac{A}{T} + B'$
- » » » 1, » 111, » 2 v. u. lies:  $\begin{array}{c} \text{CH} < \text{OH} \\ | \\ \text{SO}_2 \text{ONa} \end{array}$  statt  $\begin{array}{c} \text{C} < \text{OH} \\ | \\ \text{SO}_2 \text{ONa} \end{array}$
- » » » 1, » 113, » 6 v. o. lies: } »β-Naphtindolsulfosäure« statt
- » » » 1, » 113, » 11 v. o. lies: } »Naphtoxindolsulfosäure«.
- » » » 1, » 114, » 11 v. o. lies: }

Nächste Sitzung: Montag, 13. Februar 1888, Abends 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr,  
im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.



## Sitzung vom 13. Februar 1888.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Abrahall, John Leigh Hoskys, München;  
Sicha, Anton J., Wien;  
Boehmer, Carl, Aachen;  
Bruneau, B., St. Denis;  
Lang, Dr. Julius, Giessen;  
Hoppe-Seyler, Dr. Georg, Kiel;  
Fomin, Alexander, St. Petersburg;  
Salmon, Edgar H.R., } London;  
East, J. K. Ino, }  
Culmann, Julius, }  
Kohlrausch, Karl, } Würzburg;  
Neufeld, Albert, }  
Rudolph, Otto, }  
Bender, Adolf, Berlin S.;  
Stavenhagen, A., Lieutenant, Charlottenburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Blackshear, C. C., }  
Richardson, G. M., } Johns Hopkins } (durch J. Remsen  
Roode, R. J. J. de, } University, } und Ed. Renouf);  
Graham, R. O., } Baltimore, Md. }  
Rich, J. M., }  
Linn, A. F., }  
Kapf, Sigmund, } chem. Univers.- } (durch O. Fischer  
Hoermann, August, } Labor., Erlangen } und C. Paal);  
Hoffmann, Theodor, }  
Baltzer, Otto, Assistent, } Arcisstr. 1, } (durch G. Krüss und  
Morath, Hermann, } München } F. W. Schmidt);

- Tröger, Dr. Julius, Hobe Str. 31, Leipzig (durch A. Weddige und R. Behrend);
- Miller, William Lash, Georgenstrasse 35, Berlin (durch S. Gabriel und E. Richter);
- Nikolitsch, Marko, Mittelstrasse 39, II r., Berlin (durch W. Will und C. Peters);
- Prager, Bernh., Französische Strasse 43, Berlin W. (durch S. Gabriel und M. Freund);
- Trillat, Auguste, Pont de Beauvoisin, Isère [France] (durch E. Odernheimer und H. Astié);
- Tutton, Alfred Edwin, Assist., Royal of Mines, South Kensington, London SW. (durch J. R. Japp und Ferd. Tiemann);
- Löscher, Dr. Karl, Wollweberstr. 27, }  
 Tummeley, Eduard, Langefuhrtr. 19, } Greifswald (durch  
 Hanow, Heinrich, Wilhelmstr. 17, } H. Limpricht und  
 Held. Hans, Brüggstr. 5, } H. Schwanert);  
 Schulze, Wilhelm, Anolamerstr. 53, }
- Bode, Joh., Assist. a. pharm.-chem. Labor. Marburg (durch E. Schmidt und C. Denner);
- Sert, Francisco Bultó, Ecole de chimie, Mülhausen i./E. (durch E. Wild und St. v. Kostanecki);
- Koenig, Theodor, { Arcistr. 1, { (durch O. v. d. Pfordten  
 Jonas, August, { München } und O. Boekmann);
- Zielke, O., chem.-techn. Labor. d. techn. Hochschule Karlsruhe i./B. (durch H. Bunte und P. Friedlaender);
- Otte, Rudolf, Hirtenstr. 23, I  
 Walker, James, }  
 Bischof, Arthur Wright, { Arcis- } München (durch  
 Besemfelder, Eduard, { strasse 1, } H. Cornelius und  
 Bammann, Johannes, } Ed. Buchner);
- Nagai, Prof. Dr. Nagajosi, Tokio [Japan] (durch F. Mylius und F. v. Dechend).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

580. Mineral resources of the United States. Calendar year 1886. (David T. Day) Washington 1887.
581. Reverdin, F. und Nölting, E. Sur la constitution de la naphtaline et de ses dérivés. Mulhouse 1888.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 74. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

(II. Mittheilung.)

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

In der vorigen Mittheilung<sup>1)</sup> sind die Kohlenwasserstoffe der Terpengruppe behandelt worden. In Nachstehenden sollen die sauerstoffhaltigen Derivate untersucht werden.

#### § 1.

##### Menthol, $C_{10}H_{20}O$ , und dessen Abkömmlinge.

Im Oel von *Mentha piperita*, dem Pfeffermünzöl, ist neben einem bei  $175^{\circ}$  siedenden Terpen, welches die Surationsformel  $C_{10}H_{16}$  besitzt und mit Pinen stellungsisomer ist<sup>2)</sup>, hauptsächlich Menthampher oder Menthol, dessen empirische Zusammensetzung der Formel  $C_{10}H_{20}O$  entspricht, enthalten. In geringer Menge wurde fernernoch von Beckett und Wright<sup>3)</sup> ein ölförmiger Körper,  $C_{10}H_{18}O$ , aufgefunden, der sehr wahrscheinlich mit dem weiter unten erwähnten Oxydationsproduct des Menthols, dem Menthon, ident ist.

In der ersten Gruppe der folgenden Tafel, welche genau so eingerichtet ist, wie die in meiner vorigen Abhandlung mitgetheilte, sind die physikalischen Constanten des Menthols und seiner Derivate zusammengestellt. Aus Brechungsindex  $n_c$ , Dichte  $d$  und Molekulargewicht  $P$  ergibt sich die in Columne X angeführte Molekularrefraction  $\frac{(n^2 - 1)P}{n^2 + 2}d$  zu 47.52. Für die vermuthliche, in Spalte III angegebene Surationsformel, in diesem Falle  $C_{10}H_{20}O'$ , ist der theoretisch verlangte Werth (Spalte XI) 47.18 Diese Uebereinstimmung bestätigt also die vermuthete Surationsformel, und die Annahme dass im Menthol einfach gebundener Sauerstoff (O') und keine Aethylenbindung ( $\text{C}=\text{C}$ ) vorhanden ist.

Das Menthol ist bekanntlich ein Alkohol. Seine Halogenabkömmlinge,  $C_{10}H_{19}Cl$  u. s. w., gehen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff sehr leicht in einen Körper  $C_{10}H_{18}$  über, welchen ich

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 145 (1888).

<sup>2)</sup> Man vergleiche am angeführten Orte, 157 und 174.

<sup>3)</sup> Beckett und Wright, Journ. Chem. Soc. 29, 1 (1876).

Hydromenthen nenne. (Den bisher gebrauchten Namen »Menthen« reservire ich für das im Pfeffermünzöl enthaltene Terpen, wie man auch rationeller Weise die in Citrusölen, Pinusölen etc. vorkommenden Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{16}$  als Citren, Pinen u. s. w. bezeichnet.) Die Abspaltung der Salzsäure aus dem Menthylchlorid  $C_{10}H_{19}Cl$  könnte nun in verschiedener Weise erfolgen. Entweder wie beim Camphen<sup>1)</sup> an paraständigen Kohlenstoffatomen, unter Erzeugung einer Parabindung, oder an benachbarten, unter Bildung einer Aethylengruppe, oder endlich unter Sprengung des im Menthol nothwendig vorhandenen Ringes. Im letzteren Falle müssten also in der *olefinischen* Substanz  $C_{10}H_{18}$  zwei Aethylenbindungen enthalten sein. Die bisher bekannten chemischen Reactionen lassen jede dieser Annahmen zu. Denn nach Walter<sup>2)</sup> giebt das Hydromenthen mit Chlor und Brom nicht Additions-, sondern Substitutionsproducte (wie das Camphen). Das Bromid  $C_{10}H_{17}Br$  liefert ein Terpen  $C_{10}H_{16}$ . Nach Beckett und Wright<sup>3)</sup> kann man aber auch ein Additionsproduct  $C_{10}H_{18}Br$  darstellen, aus welchem durch Abspaltung von  $4HBr$  Paracymol erhalten wird.

Die Bestimmung der Molekularrefraction entscheidet diese Frage. Es ergibt sich aus den Beobachtungen, wie in der Tafel angegeben ist, der Werth 45.49, welcher mit dem für die Saturatedformel  $C_{10}H_{18}$  theoretisch abgeleiteten Werthe 45.30 so vollkommen übereinstimmt, dass an der Anwesenheit einer und nur einer Aethylenbindung im Hydromenthen nicht gezweifelt werden kann. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem Menthylhalogenid  $C_{10}H_{19}X$  oder von Wasser aus Menthol selbst (durch Chlorzink u. s. w.) erfolgt somit an benachbarten Kohlenstoffatomen. Während das Menthol ebenso wie das Menthen linksdrehend ist, dreht bemerkenswerther Weise das Hydromenthen nach rechts.

Aus dem Menthol erhielt Moriya<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Chromsäuremischung das Menthon,  $C_{10}H_{18}O$ . Dieser Körper verhält sich zum Menthol,  $C_{10}H_{20}O$ , genau so wie Campher,  $C_{10}H_{16}O$ , zu Borneol,  $C_{10}H_{18}O$ . Wie diese Körper ineinander übergeführt werden können, so auch die beiden vorgenannten, und zwar durch dieselben Reagentien. Das Menthon darf daher wohl als das Keton des Menthols, welches nach Oppenheim's Untersuchungen ein secundärer Alkohol ist, aufgefasst werden, seine Saturatedformel wäre alsdann  $C_{10}H_{18}O$ . Die Molekularrefraction dieses Körpers bestätigt die genannte Annahme vollständig. Aus den Beobachtungen von Atkinson und Yoshida

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 156 und 177.

<sup>2)</sup> Walter, Ann. Chem. Pharm. 32, 294 (1839).

<sup>3)</sup> Beckett und Wright, Journ. Chem. Soc. 29, 1 (1876).

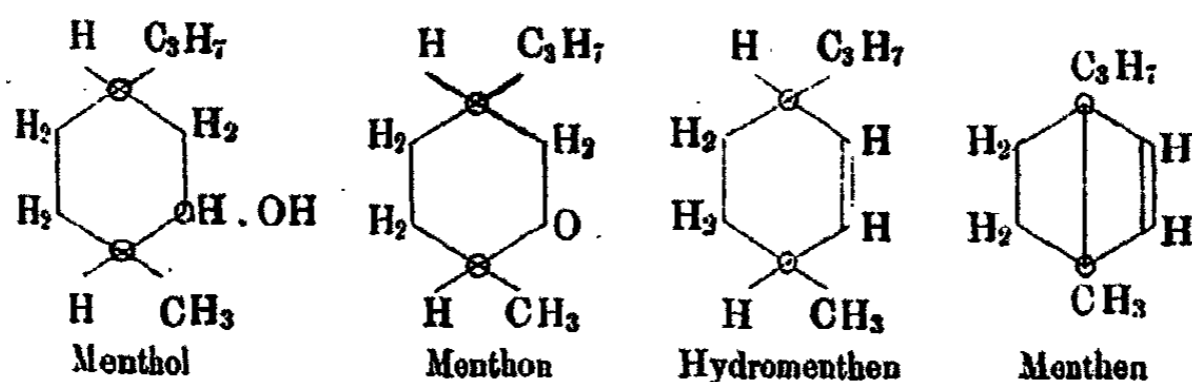
<sup>4)</sup> Moriya, Journ. Chem. Soc. 40, 77 (1881).



ergibt sich, wie aus der Tafel ersichtlich, ein Werth, welcher mit dem für obige Satisfactionsformel theoretisch erforderlichen fast absolut zusammenfällt: beobachtet 45.93, Theorie 45.86. Auch das Menthon ist, wie das Hydromenthen, rechtsdrehend.

Als Hydroxylderivat eines Kohlenwasserstoffs,  $C_n H_{2n}$ , in welchem keine Aethylenbindung vorkommt, stellt also das Menthol,  $C_{10} H_{19} \cdot OH$ , eine gesättigte Substanz dar, in welcher eine ringförmige Atomgruppe vorhanden sein muss. Dieser unmittelbar aus der Molekularrefraction des Menthols abgeleitete Schluss wird in chemischer Beziehung insofern bestätigt, als mit Halogen oder Halogenwasserstoff keine Additions-, sondern Substitutionsproducte entstehen. Durch Oxydation geht, wie wir sahen, das Menthol in das zugehörige Keton,  $C_{10} H_{18} O$ , über, das Menthon, welches ebenfalls keine Aethylengruppe enthält. Durch Wasserentziehung bildet sich aus dem Alkohol der Kohlenwasserstoff  $C_{10} H_{18}$ , in welchem nur eine Aethylen-, also ebenfalls noch eine Ringgruppe vorkommt. Das Bromid  $C_{10} H_{18} Br_2$  ist nun aus dem Kohlenwasserstoff, dem Menthen, entweder durch Sprengung des Ringes entstanden, oder, und ich halte dies für das wahrscheinlichere, es liegt hier eine Molekularverbindung vor, von der Formel  $C_{10} H_{18} Br_2 + Br_2$ , ähnlich den lockeren Additionsproducten mancher anderen Terpenabkömmlinge (Campher, Borneol u. s. w.) mit Halogen oder Halogenwasserstoff. Dass die ringförmige Atomgruppe, welche im Menthol und allen seinen Derivaten vorhanden ist, nichts anderes sei, als das Cymolskelett, darf von vornherein wegen der nahen Beziehung dieser Körper zu den Terpenen und dem Campher vermuthet werden, und in der That wird ja auch aus dem obigen Bromid, durch Abspaltung von Bromwasserstoff, Paracymol erhalten.

Danach ist also das Menthol als hydroxyliertes Hexahydroparacymol zu betrachten. Da es dem Borneol in seinem physikalischen und chemischen Verhalten nahe steht und wie dieses durch Oxydation in einen Campher verwandelt wird, so können wir vor der Hand annehmen, dass Menthol Hydroborneol und dass Menthon Hydrocampher sei, und es ergäben sich etwa folgende Constitutionsformeln:



Ob nun wirklich der Sauerstoff in den genannten Körpern, wie dies wohl im Borneol und Campher anzunehmen ist, sich in der Ortho-

stellung zum Methyl befindet, darüber müssen besondere Versuche entscheiden. Die vorstehenden Constitutionsformeln sind als vorläufige, allen bisherigen Erfahrungen, auch bezüglich des Verhaltens gegen polarisirte Licht, genügende Ausdrücke zu betrachten.

## § 2.

Cineol,  $C_{10}H_{18}O$ .

Das, dem vorher erwähnten Menthon isomere, optisch inactive Cineol oder Cajeputol bildet den Hauptbestandtheil des Wurmsamenöles (aus *Artemisia Cinae*)<sup>1)</sup>, des Cajeputöles (*Melaleuca leucodendron*)<sup>2)</sup>, des Oeles aus *Eucalyptus globulus*<sup>3)</sup>, und kommt ferner auch im Rosmarinöl (*Rosmarinus officinalis*)<sup>4)</sup> vor. Der Sauerstoff ist im Cineol<sup>5)</sup> weder als Hydroxyl noch Carbonyl enthalten, er muss daher zwei Kohlenstoffatome mit einander verketteten. Da nun das Cineol durch Wasserabspaltung sehr leicht in ein Terpen (Dipenten) und auch direct in Cymol (z. B. durch Schwefelphosphor) übergeführt werden kann, so enthält es wahrscheinlich auch den Cymolring. Als dann müsste aber ein solcher Körper von der empirischen Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$ , obwohl Abkömmling eines Kohlenwasserstoffes ( $C_nH_{2n+2} - 2H_2$ , eine gesättigte Verbindung, ohne Aethylgruppen darstellen; seine Sättigungsformel wäre  $C_{10}H_{18}O'$ . Das chemische Verhalten des Cineols, wie es von Wallach und anderen beschrieben wird, giebt hierüber zwar keinen bestimmten Aufschluss, aber es widerspricht auch der erwähnten Auffassung betreffs des Sättigungszustandes nicht. Denn obwohl sich das Cineol mit Halogenwasserstoffsäuren zu Additionsproducten vereinigt, z. B.  $(C_{10}H_{18}O)_2HCl$ , so sind diese doch höchst unbeständig und zerfallen theils schon spontan, theils durch Uebergiessen mit Wasser in die Componenten. Ebenso zersetzlich sind die Producte der Anlagerung von Brom:  $C_{10}H_{18}O \cdot Br_2$  und  $(C_{10}H_{18}O)_2Br_2$ , etwas beständiger das Jodid  $(C_{10}H_{18}O)_2J_2$ . Man

<sup>1)</sup> Wallach & Brass, Ann. Chem. Pharm. 225, 291 (1884).

<sup>2)</sup> Blanchet, a. a. O. 7, 161 (1833); Schmidl, Journ. Chem. Soc. 14, 63 (1860); Gladstone, loc. cit. 25, 9 (1872); Wallach, Ann. Chem. Pharm. 225, 314 (1884). Das aus anderen *Melaleuca*-arten, *M. ericifolia* und *M. linarifolia* erhaltene Cajeputöl fand Gladstone rechtsdrehend, wahrscheinlich in Folge eines allen diesen Oelen eigenen, mehr oder weniger grossen Gehaltes an activen Terpenen.

<sup>3)</sup> Jahns, diese Berichte XVII, 2941 (1884). Auch im Oel von *Eucalyptus oleosa* ist nach Gladstone (loc. cit.) Cajeputol vorhanden. Die Rohöle enthalten auch hier active Terpene, während die Verbindung  $C_{10}H_{18}O$  inactiv ist.

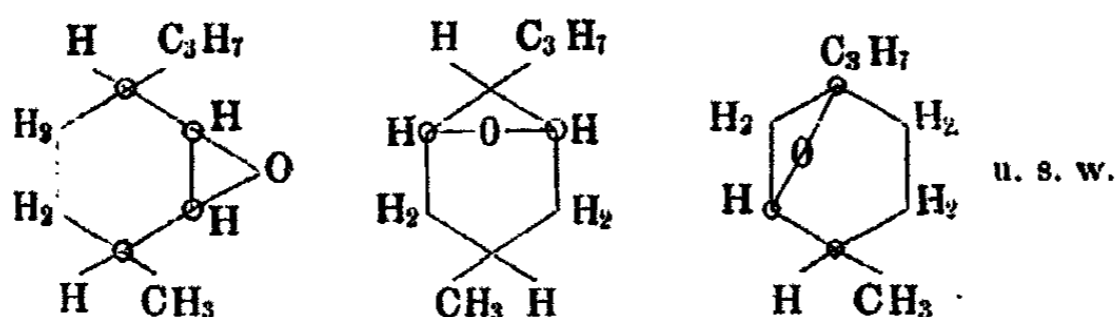
<sup>4)</sup> Weber, Ann. Chem. Pharm. 238, 89 (1887).

<sup>5)</sup> Wallach & Brass, loc. cit.

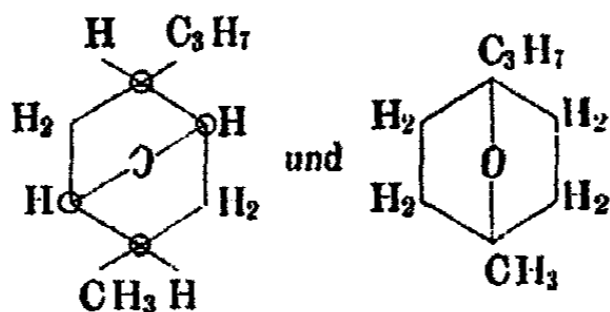
kann in diesen Additionsproducten molekulare Verbindungen vermuthen, wie solche von dem Camphen und anderen gesättigten Körpern gleichfalls erhalten werden können. Diese Annahme wird nun durch die Molekularrefraction des Cineols in willkommener Weise bestätigt.

Aus den kürzlich von Gladstone an einem aus Cajeputöl dargestellten Präparate gemachten Messungen ergibt sich, wie aus der Tafel zu entnehmen, die Molekularrefraction zu 45.56, während die Saturationsformel  $C_{10}H_{18}O$  den theoretischen Werth 45.10 erfordert. Diese befriedigende Uebereinstimmung bestätigt also die angenommene Saturationsformel. Das Cineol enthält danach sicher keine Aethylen-gruppe. Wie könnten nun die Atome im Cineol gruppirt sein? Diese auf den ersten Blick als zur Zeit kaum lösbar erscheinende Frage ist jedoch thatsächlich nicht schwer und mit grosser Wahrscheinlichkeit zu beantworten.

Da die Richtigkeit der Saturationsformel  $C_{10}H_{18}O$  feststeht und ferner auch der Umstand, dass der Sauerstoff nicht in Form von Hydroxyl oder Carbonyl vorhanden ist, da ferner der Terpen- oder hydrirte Paracymolring ebenfalls als fertig gebildet angenommen werden darf, so bleiben noch 9 Structurformeln für das Cineol übrig, nämlich 3, in welchen der Sauerstoff orthoständige, 4 in denen er in Metastellung befindliche Kohlenstoffatome verknüpft, wie z. B.

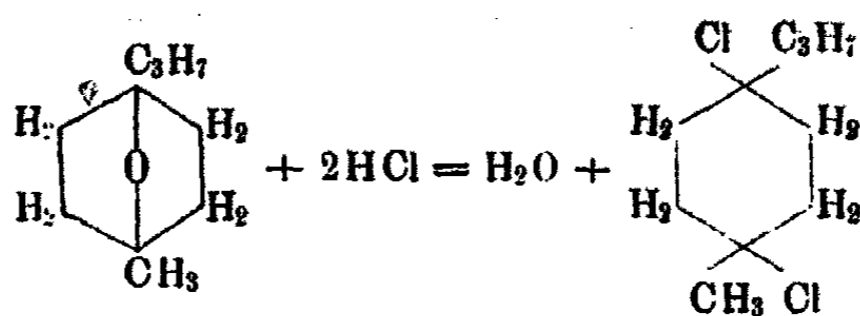


und 2, in denen paraständige Kohlenstoffatome verkettet sind, nämlich

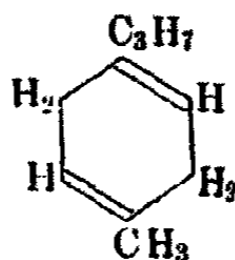


Nun ist es leicht zu ersehen, dass von allen 9 möglichen Structurformeln nur die letztere keinen *asymmetrischen Kohlenstoff* enthält. Das Cineol ist aber in der That optisch inactiv, wie nach der Le Bel-van t'Hoff'schen Theorie von einem Körper der letztgenannten Structur zu erwarten ist. Dieses Schema drückt demnach die Constitution des Cineols mit Wahrscheinlichkeit aus. Alle be-

kannten Thatsachen stehen mit dieser Auffassung im Einklang, keine einzige widerspricht ihr. Ausser den vorhin genannten sei noch erwähnt, dass nach Wallach's Beobachtung durch Einleiten von Salzsäure in das erwärmte Cineol dieses mit der grössten Leichtigkeit in das optisch inactive, bei 50° schmelzende Dipentenbichydrochlorid übergeht. Die Constitution dieses Körpers habe ich in der vorigen Mittheilung<sup>1)</sup> erörtert, und nimmt man die dort angegebene Structurformel an, so ist es klar, dass das Cineol, wenn ihm die oben zugeschriebene Atomconfiguration in der That zukommt, mit Leichtigkeit das Dipentenbichydrochlorid bilden muss:



Dieser glatte Uebergang von Cineol in das Bichydrochlorid des Dipentens bildet also eine werthvolle Stütze für die obigen Constitutionformeln und die zugehörige, ebenfalls in meiner ersten Abhandlung schon aufgestellte



für das Dipenten selbst.

### § 3.

Terpin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  und Terpeneol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ .

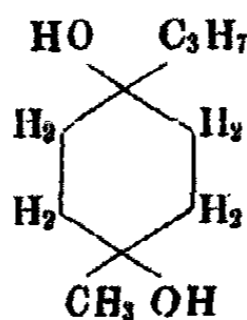
Durch Stehenlassen von Rechts- oder Linkspinen mit verdünnter alkoholischer Salpetersäure erhält man bekanntlich ein Hydratationsproduct,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_3$ , das krystallisirte Terpinhydrat. Dasselbe entlässt beim Erwärmen eine Molekel Krystallwasser und verwandelt sich in den ebenfalls krystallisirten Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , das Terpin. Dieses sowohl als das Hydrat sind in Lösungen optisch inactive. Das Terpin scheint eine gesättigte Verbindung zu sein, sie vermag kein Brom aufzunehmen, und es kann in der That nicht anders sein, wenn man annimmt, dass auch in diesem Körper noch der Terpenring enthalten ist. Aus der empirischen Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 169.

ergibt sich alsdann unmittelbar, dass die beiden Sauerstoffatome in Hydroxylgruppen enthalten sind, und damit stimmt denn auch das chemische Gebaren des Terpins überein.

Durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren werden zwei Molekel Wasser abgespalten und die Verbindungen  $C_{10}H_{18}Cl_2$  u. s. w. gewonnen, welche identisch sind mit den Additionsproducten des Dipentens mit Halogenwasserstoff. Durch Kochen mit wässerigen Mineralsäuren wird zunächst eine Molekel Wasser entzogen und Terpeneol,  $C_{10}H_{18}O$ , gebildet, alsdann spaltet sich auch die zweite Molekel ab, und es resultirt Dipenten,  $C_{10}H_{16}$ <sup>1)</sup>. Nach neueren Beobachtungen<sup>2)</sup> entstehen hierbei je nach dem Agens und den Reaktionsbedingungen auch isomere Terpene, das Terpinen und Terpinolen und kleine Mengen des mit Terpeneol isomeren Cineols. Wird eine wässerige Lösung des Dipentenbichydrochlorids,  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , gekocht, so entsteht (offenbar unter intermediärer Bildung von Terpin,  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ ), Terpeneol,  $C_{10}H_{18}O$ , und Dipenten,  $C_{10}H_{16}$ <sup>3)</sup>.

Dieser besonders leichte Uebergang des Terpins in Dipenten und seine Derivate und die Rückbildung des Terpins aus Dipentenverbindungen giebt Aufschluss über die Constitution des genannten Körpers, welcher als Dipentenbichydrochlorid, in welchem die beiden Halogenatome durch Hydroxyl ersetzt sind, aufgefasst werden kann:



Mit dieser Auffassung stehen alle bisher bekannten Thatsachen im Einklang, keine, soweit ich übersehen kann, widerspricht ihr.

Das Terpin ist, wie schon erwähnt, optisch inactiv, wie es nach vorstehender Structurformel nothwendig sein muss. Nicht nur die Beziehungen zum Dipenten werden durch dieselbe ausgedrückt, sondern sie macht auch die Bildung des Cineols, des Terpinens und Terpinolens, deren Constitution theils hier, theils früher<sup>4)</sup> erörtert wurde, verständlich und zeigt, wie diese drei Producte je nach den Bedingungen der Wasserabspaltung aus Terpin entstehen können. Ein Neben-

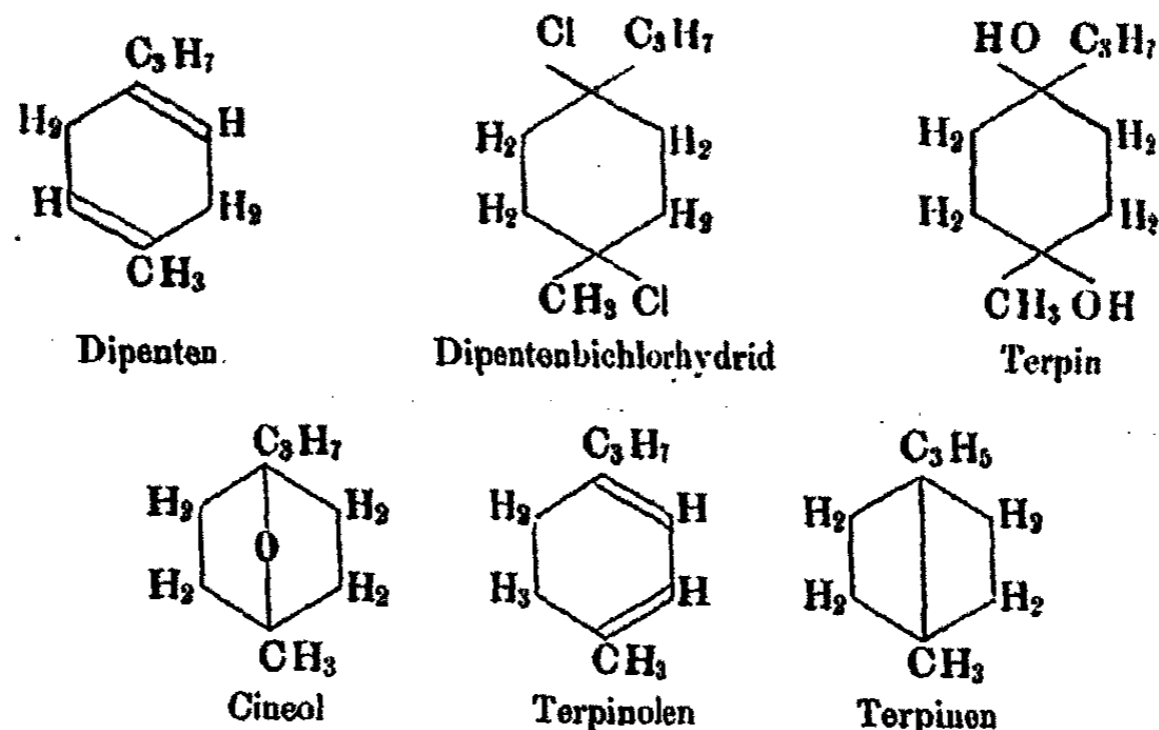
<sup>1)</sup> W. A. Tilden, Journ. Chem. Soc. 31, 247 (1878); 32, 286 (1879).

<sup>2)</sup> O. Wallach, Liebig's Ann. 230, 253 (1885), 239, 18 (1887).

<sup>3)</sup> Tilden, diese Berichte XII, 1132 (1879).

<sup>4)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 175 und 172.

einanderstellen der für die genannten Substanzen von mir abgeleiteten Structurformeln wird dies besonders deutlich machen:



Zu bemerken ist noch, dass, obwohl die Mehrzahl der Terpene und ihrer Abkömmlinge optisch activ sind, kein einziger der vorstehend genannten Körper diese Eigenschaft besitzt und nach den ihnen hier zugeschriebenen Constitutionsformeln in der That auch nicht besitzen kann.

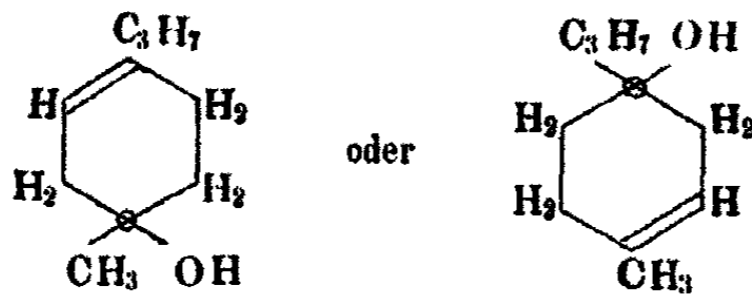
Was nun das mit dem Cineol isomere Terpeneol,  $C_{10}H_{18}O$ , anbelangt, so entsteht dasselbe, wie oben erwähnt, durch Dehydratation des Terpins,  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ . Andererseits bildet sich dieses nach Tilden<sup>1)</sup> und nach Flawitzky<sup>2)</sup> aus dem Terpeneol durch Stehenlassen mit verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur, indem unter Aufnahme von Krystallwasser Terpinhydrat erzeugt wird. Hiernach ist anzunehmen, dass bei der Darstellung des letzteren aus dem Pinen Terpeneol als Zwischenproduct auftritt. In der That ist es Flawitzky<sup>3)</sup> gelungen, indem er anstatt alkoholischer Salpetersäure alkoholische Schwefelsäure anwandte, und nicht bis zur Abscheidung von Terpinhydratkrystallen wartete, das Terpeneol aus der Säuremischung zu isoliren. Erwägt man nun ferner, wie leicht die Pinene durch den Einfluss von Säuren isomerisirt werden, so darf man vermuthen, dass bei der Bildung von Terpinhydrat aus Pinen zuerst Terpinolen oder Dipenten oder beide entstehen und dann durch successive Hydratation das Terpeneol und schliesslich das Hydrat des Terpins erzeugt wird. Dann

<sup>1)</sup> W. A. Tilden, diese Berichte XII, 848 (1879).

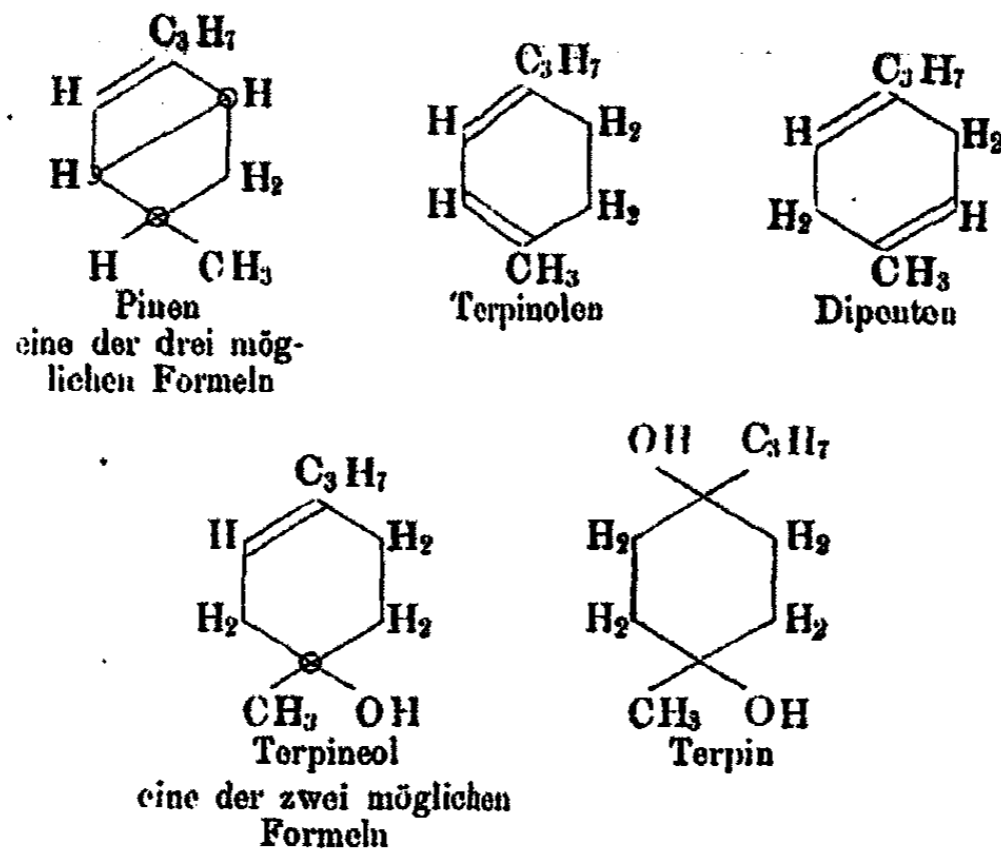
<sup>2)</sup> F. Flawitzky, a. a. O. 2355.

<sup>3)</sup> F. Flawitzky, a. a. O. 2354.

würden sich aber als wahrscheinliche Ausdrücke der Constitution für das intermediäre Product, das Terpeneol, die Formeln



ergeben, indem die Terpinbildung in folgenden Phasen vor sich ginge:



Ist diese Auffassung die richtige, so wäre das Terpeneol ein mit einer Aethylenbindung ausgestatteter Alkohol, und ferner, wie die vorstehenden und die weiter oben angeführten Structurformeln zeigen, der einzige Dipentenabkömmling, welcher asymmetrischen Kohlenstoff enthält, also optisch activ sein könnte. Und in der That, allen diesen Postulaten entspricht das Terpeneol.

Mit Natrium reagirt der Körper zwar nur äusserst träge und kann sogar ohne erheblichen Verlust darüber destillirt werden, auch sind Ester, z. B. das Acetat, schwer in reinem Zustande zu isoliren<sup>1)</sup>, die Anwesenheit der Hydroxylgruppe wird aber nichtsdestoweniger durch die Leichtigkeit, mit welcher das Terpeneol mit Phenylisocyanat zu dem Urethan  $C_{10}H_{17}O.CO.NHC_6H_5$  zusammentritt<sup>2)</sup>, wahrscheinlich gemacht. Bezüglich der Gegenwart einer Aethylenbindung

<sup>1)</sup> F. Flawitzky, a. a. O. 2354; XX, 1956 (1887).

<sup>2)</sup> O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 280, 267 (1885).

hat das chemische Verhalten freilich bisher zu keinem entscheidenden Resultate geführt. Mit Chlorwasserstoff entsteht kein Additionsproduct, sondern es wird Dipentenbichlorid gebildet. Brom wird zwar nach Wallach<sup>1)</sup> aufgenommen, es entsteht aber kein fassbares Product, sondern eine bei gewöhnlicher Temperatur ölförmige, leicht veränderliche Substanz, die sich spontan in krystallisirendes Dipententetrabromid umsetzt. Es ist daran zu erinnern, dass auch Cineol solche lockeren Additionsproducte mit Brom liefert, obwohl es, wie vorhin nachgewiesen wurde, ein gesättigter Körper ist.

Wenn nun auch das chemische Benehmen des Terpeneols in dieser Frage zu keinem bestimmten Resultate führte, so hat dafür das physikalische Verhalten ein positives Resultat geliefert. Die Gegenwart einer und nur einer Aethylenbindung im Terpeneol ist durch die refractometrische Untersuchung ausser allen Zweifel gestellt. In unserer Tafel habe ich die von drei Forschern an drei verschiedenen Terpeneolpräparaten gemessenen Constanten angeführt, aus denen sich für die Molekularrefraction die Werthe 46.95, 46.96 und 47.10 ergeben, während die Saturationsformel  $C_{10}H_{18}O$  den theoretischen Betrag 46.88 verlangt. Diese treffliche Uebereinstimmung beweist nicht nur die Gegenwart einer Aethylenbindung im Terpeneol, sondern sie ergibt auch zugleich die Anwesenheit der Hydroxylgruppe. Denn da der Terpenring in diesem Körper jedenfalls anzunehmen ist, so folgt aus der Formel  $C_{10}H_{18}O$ , wie eine einfache Ueberlegung lehrt, unmittelbar, dass der Sauerstoff weder in einer Carbonyl- noch Alkoxyl-, sondern nur in einer Hydroxylgruppe enthalten sein kann.

Erwägt man noch den bereits erwähnten leichten Uebergang des Terpeneols in Dipenten durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure<sup>2)</sup> und von Kaliumhydrogensulfat<sup>3)</sup>, so kann auch dies als ein schätzbares Argument zu Gunsten der vorher aufgestellten Constitutionsformeln betrachtet werden. Die schönste Bestätigung giebt aber das Verhalten des Terpeneols gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Wie oben schon hervorgehoben wurde, enthalten die vermuthlichen Constitutionsformeln aller derjenigen Körper, welche durch Einwirkung von Säuren auf die Pinene entstehen, also des Dipentens, Terpinolens, Terpinens, des Terpins und Cineols keinen asymmetrischen Kohlenstoff; nur die Formel des Terpeneols weist solchen auf und die genannte Verbindung wäre daher das einzige Product dieser Umsetzungen, welche ein Drehungsvermögen besitzen könnte. Alle übrigen Umsetzungsproducte sind in der That inactiv, und Wallach<sup>4)</sup> giebt das-

<sup>1)</sup> O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. 230, 266.

<sup>2)</sup> W. A. Tilden, diese Berichte XII, 848, 1182 (1879).

<sup>3)</sup> O. Wallach, Liebig's Ann. 230, 265 (1885).

<sup>4)</sup> Derselbe, a. a. O. 230, 21 (1887).



es be auch betreffs des Terpeneols an. Das ist aber ein Irrthum. Das Terpeneol ist vielmehr an sich ein optisch activer Körper. Flawitzky<sup>1)</sup> hat schon im Jahre 1879 durch Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf Linkspinen (Terebenten), indem er das Terpeneol ausschied, ehe die Hydratation bis zum Terpenhydrat vorgeschritten war, ein sehr stark linksdrehendes Product ( $[\alpha]_D = -56.2^\circ$ ) erhalten. Vor Kurzem<sup>2)</sup> hat derselbe Forscher aus Rechtspinen (Australen) auf gleichem Wege ein nicht viel weniger intensiv nach rechts drehendes ( $[\alpha]_D = +48.4^\circ$ ) gewonnen. Die optische Activität des Terpeneols sinkt, wie Flawitzky erwähnt<sup>3)</sup>, in der Lösung in alkoholischer Schwefelsäure rasch und kann zuletzt ganz verschwinden. Das von Wallach und früher schon von Tilden aus Terpinhydrat durch Kochen mit Salzsäure erhaltene inactive Terpeneol ist also eine racemisch neutralisirte Mischung. Im übrigen verhalten sich alle drei Modificationen, die rechts- und linksdrehende und die desactivirte, chemisch sowohl, wie auch physikalisch übereinstimmend, wclch letzteres aus der Zusammenstellung der Constanten in unserer Tafel für alle drei Präparate evident wird.

Die oben mitgetheilte Auffassung bezüglich der Atomconfiguration des Terpeneols wird also durch die bekannten Thatsachen, die chemischen sowohl, als auch, und besonders überzeugend, durch die physikalischen allseitig bestätigt.

## § 4.

Campher,  $C_{10}H_{16}O$ , und Derivate.

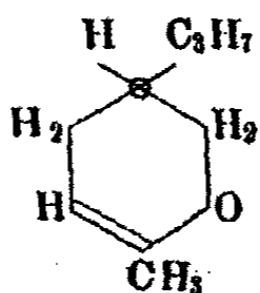
Obwohl wenige Körper so eingehend studirt worden sind wie der Campher, so ist man doch über die Constitution desselben nicht klar. Seine leichte Ueberführbarkeit in Paracymol und seine glatte Bildung aus Terpenen (Camphenen) machen es jedoch wahrscheinlich, dass er den Terpenring enthält. Der Sauerstoff ist in Form von Carbonyl vorhanden (Verbindung mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin), und zwar, da die Eigenschaften des Camphers die Aldehydgruppe ausschliessen (Verhalten gegen Silbersalze, gegen verdünnte Salpetersäure etc.), so muss man diesen Körper, wie es schon Kekulé gethan hat, als ein Keton und das Borneol als den zugehörigen secundären Alkohol auffassen. Der empirischen Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O$  zufolge könnten bis zu drei Aethylenbindungen und bei Anwesenheit des Benzolringes noch immer zwei solcher vorhanden sein. Diese letztere Annahme ist in der That von mehreren Forschern

<sup>1)</sup> F. Flawitzky, diese Berichte XII, 857, 1022, 1406, 2354.

<sup>2)</sup> Derselbe, diese Berichte XX, 1957 (1887).

<sup>3)</sup> Derselbe, an angeführtem Orte XII, 2355 (1879).

gemacht worden, während Kekulé, entsprechend der Auffassung des Camphers als hydrirtes Cymoketon (Ueberführbarkeit in Cymphenol  $C_6H_5 \cdot C_3H_7 \cdot OH \cdot CH_3$  [Carvacrol]) die Anwesenheit einer Aethylenbindung annahm und die bekannte Formel

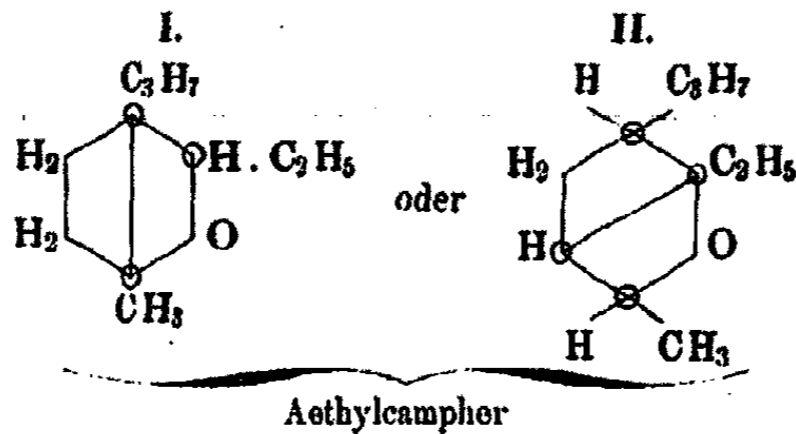
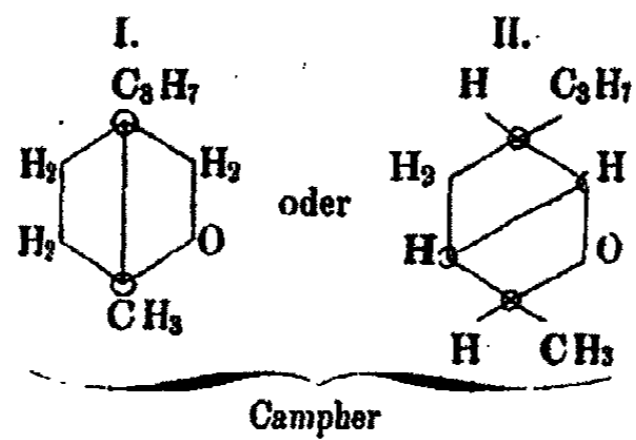


aufstellte. Nun lässt sich aber keine Thatsache dafür angeben, dass der Campher eine oder gar mehrere Aethylenbindungen enthalte. Derselbe bildet bekanntlich mit Halogenwasserstoff keine Additionsproducte; mit Brom entsteht zwar eine Verbindung  $C_{10}H_{16}OBr_2$ , welche aber sehr locker ist und spontan unter Bildung von Monobromcampher,  $C_{10}H_{15}BrO$ , zerfällt.

Die Molekularrefraction des reinen Camphers ist bisher nicht bestimmt worden, dagegen die seiner Lösungen in Alkohol und in Benzol<sup>1)</sup>. Aus diesen Messungen geht übereinstimmend hervor, dass der Campher wahrscheinlich keine Aethylenbindung enthält. Da indessen derartige aus Lösungen abgeleitete Zahlenwerthe der Molekularrefraction selten ganz genau sind, so ist es sehr erwünscht das erwähnte Resultat an einem reinen, flüssigen Campherderivat controlliren zu können. Ein solches stellt Baubigny's Aethylcampher dar und diese Verbindung ist von Kanonnikoff untersucht worden. Die betreffenden Beobachtungen sind in unserer Tafel angeführt. Es ergiebt sich aus denselben die Molekularrefraction 53.11, während der Satisfactionsformel  $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$  die theoretische Ziffer 52.90 zukommt. Im Aethylcampher ist daher keine Aethylenbindung anzunehmen, ein Resultat, zu dem auch Kanonnikoff mit Hülfe der alten Refractionconstante  $\frac{n-1}{d}$  gelangt war.

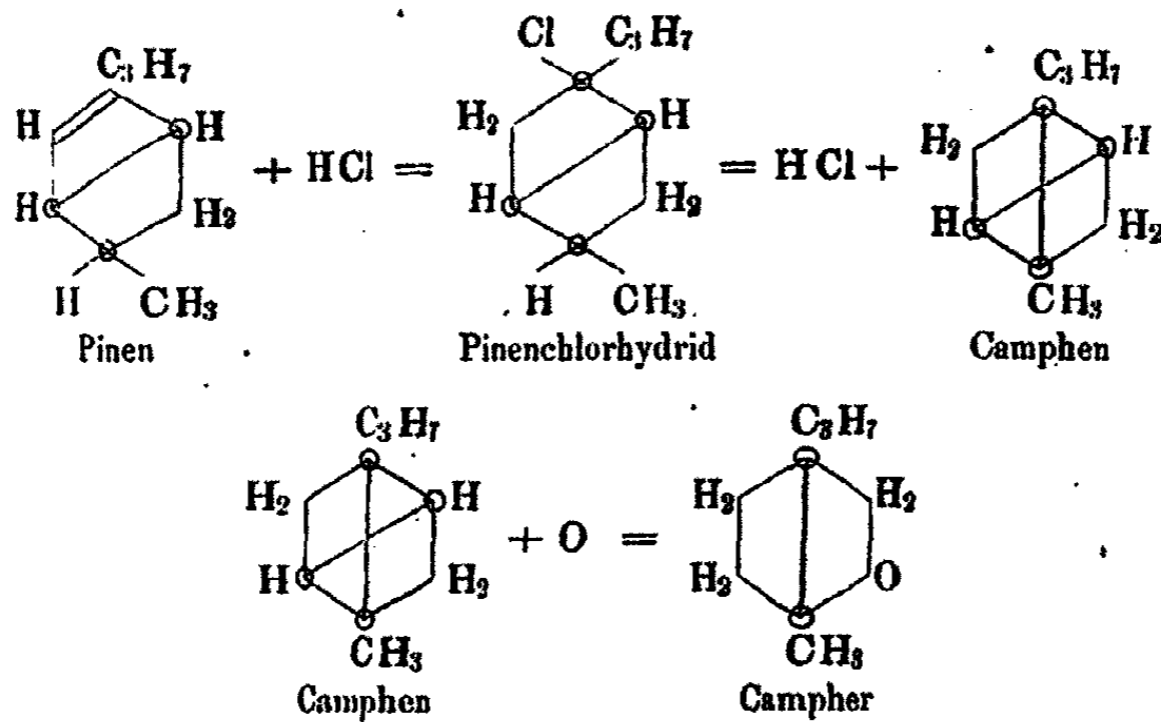
Da nun der Aethylcampher ein einfaches Substitutionsproduct des Camphers ist, so kann in diesem selbst auch keine Aethylenbindung vorhanden sein und die wahrscheinlichste Constitutionsformel wird also von der Kekulé'schen sich nur darin unterscheiden, dass statt einer Aethylen-, eine Parabindung angenommen wird. Danach wäre die Structur des Camphers und seines Aethylderivats auszudrücken durch die Formeln

<sup>1)</sup> J. H. Gladstone, Journ. Chem. Soc. 23, 101 (1870); J. J. Kanonnikoff, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 31, 321, 32, 497 (1885).



von denen, aus weiter unten angegebenen Gründen, nur die mit I. bezeichneten allen bekannten Thatsachen genügen.

Die zuerst von Berthelot<sup>1)</sup> ausgeführte, dann von Riban<sup>2)</sup> genauer festgestellte Synthese des Camphers aus Terpentinöl (Pinen) durch Vermittlung von Camphen steht im besten Einklang mit dieser Auffassung. Legt man dem Pinen und Camphen die folgenden in meiner vorigen Mittheilung<sup>3)</sup> motivirten Constitutionsformeln zu, so ist der Vorgang auszudrücken durch die Schemata:



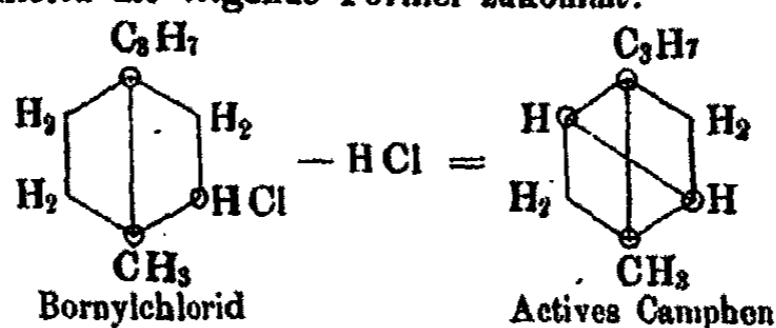
<sup>1)</sup> M. Berthelot, Ann. chim. phys. [4] 19, 427 (1870).

<sup>2)</sup> J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 386 (1875).

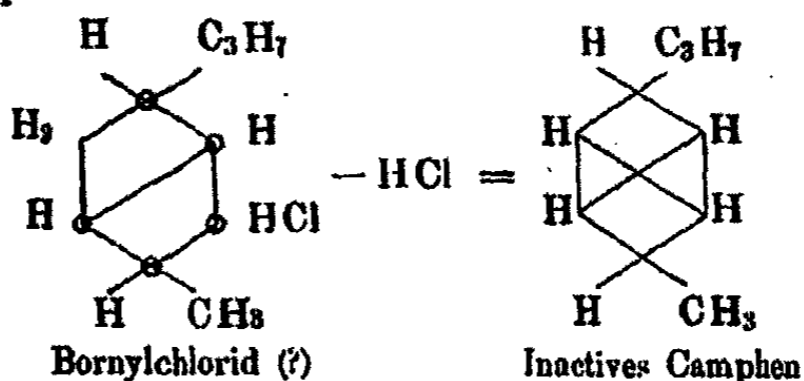
<sup>3)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 174 und 177.

Das Borneol, welches als secundärer Alkohol des Camphers anzusprechen ist, verhält sich wie dieser als ein gesättigter Körper. Mit Halogen und mit Halogenwasserstoff bildet es zwar lockere Additionsproducte von der Form  $(C_{10}H_{18}O)_2Br_2$ ,  $(C_{10}H_{18}O)_2HBr$  u. s. w., die aber sehr leicht in ihre Componenten zerfallen und offenbar nur Molekularverbindungen sind. Kanonnikoffs<sup>1)</sup> Beobachtungen betrefte des refractometrischen Verhaltens von Borneollösungen bestätigen gleichfalls die Annahme, dass dieser Körper gesättigt, ohne Aethylenbindung ist.

Das Borneol giebt mit Phosphorchlorid ein optisch actives<sup>2)</sup>, durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure dagegen ein inactives<sup>3)</sup> (wahrscheinlich racemisches) Chlorid  $C_{10}H_{17}Cl$ . Dasselbe ist isomer mit dem analogen Additionsproduct des Pinens und scheint auch von der Verbindung des Camphens mit Chlorwasserstoff verschieden zu sein. Es ist viel leichter zerlegbar als das Chlorhydrid des Pinens, aber schwerer als dasjenige des Camphens<sup>4)</sup>. Durch Abspaltung des Chlorwasserstoffs wird aus dem Bornylchlorid gerade so wie aus der entsprechenden Pinenverbindung Camphen gewonnen, und zwar actives, wenn man von activem, inactives, wenn man von inactivem Bornylchlorid ausgeht. Actives Camphen kann nur gebildet werden, wenn dem Bornylchlorid die folgende Formel zukommt:



Geht man hingegen von der obigen Campherformel II aus, so könnte aus dem correspondirenden Borneol beziehungsweise Bornylchlorid unter allen Umständen, insofern man keine Atomumlagerung und wie bisher im Camphen zwei Parabindungen annimmt, nur inactives Camphen entstehen:



<sup>1)</sup> J. J. Kanonnikoff, Journ. für prakt. Chem., N. F. 31, 348 (1885).

<sup>2)</sup> J. Kachler, Ann. Chem. Pharm. 197, 92 (1879).

<sup>3)</sup> J. Riban, Ann. chim. phys. [5] 6, 353 (1875).

<sup>4)</sup> Derselbe, a. a. O. 353 und 473.

Da dies den Thatsachen widerspricht, so ist die letztere Bornylchloridformel und das zugehörige Schema II für den Campher als unzulässig eliminirt.

Das aus dem racemisch desactivirten Bornylchlorid erhaltliche inactive Camphen besteht vermuthlich selbst auch aus einer racemischen Mischung und es ist möglicherweise verschieden von demjenigen inactiven Camphen, welches man durch Zerlegung des activen Pinenchlorhydrids mit Natriumbenzoat oder Acetat gewinnt. Denn es ist wahrscheinlicher, obwohl nicht sicher, dass dieses Camphen seine Inactivität nicht racemischer Neutralisation, sondern symmetrischer Molekularstructur, wie solche durch die letzt angeführte Camphenformel ausgedrückt wird, zu verdanken habe<sup>1)</sup>. Zur Entscheidung dieser Frage bedarf es noch einer speciellen Untersuchung.

## § 5.

## Isomere des Camphers: Myristicol und Absinthol.

In den ätherischen Oelen von *Myristica aromatica* (Muscatnussöl) und *Artemisia Absinthium* (Wermuthöl) sind von Gladstone neben Terpenen (Gemenge von Pinen und Citren im Muscatöl, hauptsächlich Pinen im Wermuthöl) sauerstoffhaltige, flüssige Körper von der empirischen Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O$  aufgefunden und Myristicol bezw. Absinthol benannt worden. Ueber die chemische Natur dieser Campherisomeren ist bisher äussert wenig bekannt. Beide Verbindungen sind nach den Beobachtungen von Beilstein und Kupfer<sup>2)</sup> und von Wright<sup>3)</sup> leicht in Cymol überzuführen (durch  $P_2S_5$  oder  $ZnCl_2$ ). Das Myristicol liefert mit Phosphorchlorid den Körper  $C_{10}H_{15}Cl$ , welcher bei höherer Temperatur in Salzsäure und Paracymol zerfällt. Myristicol ist demnach wohl ein Alkohol. Ueber die Form, in welcher der Sauerstoff im Absinthol enthalten ist, weiss man bisher nichts.

Einige weitere Aufschlüsse giebt die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften dieser beiden Substanzen. Aus den in unserer Tafel angeführten Beobachtungen ersieht man, dass sowohl die Siedepunkte, als auch, und noch beträchtlicher, die Dichten und Brechungsindices verschieden sind und daraus folgt also zunächst, dass diese dem Campher isomeren Verbindungen auch unter einander verschieden sind. Berechnet man aus den genannten Daten die specifische und die Molekularrefraction, so zeigt sich, dass auch diese Constanten nicht

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, diese Berichte XXI, 177.

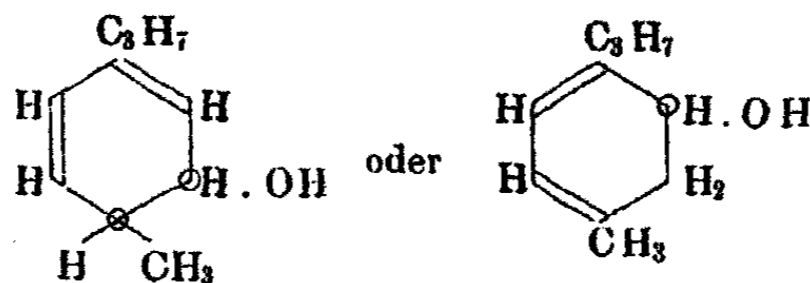
<sup>2)</sup> F. Beilstein und A. Kupfer, diese Berichte VI, 1183 (1873).

<sup>3)</sup> C. R. A. Wright, diese Berichte, VI, 1320; Chem. Soc. 26, 549 (1873) und 27, 1 (1874).

übereinstimmen, dass somit nicht Stellungen- sondern Sättigungsisomerie vorliegt. Die Molekularrefraction des Myristicols ist grösser als diejenige des Absinthols, und zwar beträgt die Differenz  $46.42 - 44.62 = 1.80$  nahezu absolut den Refractionswerth einer Aethylenbindung:  $r = 1.78$ .

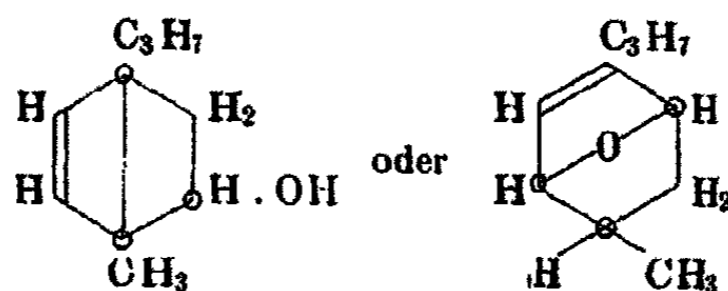
Das Myristicol ist, wie oben erwähnt, wahrscheinlich ein Alkohol. Berechnet man nun für die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O'$ , also unter Annahme von Hydroxylsauerstoff, den Refractionswerth, so ergibt sich die Zahl 43.02. Beobachtet wurde aber die Molekularbrechung 46.42, also eine um 3.4 grössere Ziffer, welche fast genau das optische Aequivalent zweier Aethylenbindungen:  $r = 2 \cdot 1.78 = 3.56$  darstellt. Die beobachtete Molekularrefraction des Myristicols stimmt somit sehr nahe überein mit dem theoretischen Werthe, welchen die Saturationsformel  $C_{10}H_{16}O'$  ergibt.

Das Myristicol ist demnach als zwei Aethylenbindungen enthaltender, ringförmig geschlossener Alkohol — als hydrirtes Paracymphenol zu betrachten. Seine Constitutionsformel könnte etwa durch



oder ähnliche Schemata, welche zugleich, wie die vorstehenden, der optischen Activität des Körpers Rechnung zu tragen haben, ausgedrückt werden.

Das Absinthol unterscheidet sich wie erwähnt von dem Myristicol durch einen Minderbetrag in der Molekularbrechung, der gerade einer Aethylenbindung gleich kommt. Die Saturationsformel des Absinthols ist demnach wahrscheinlich,  $C_{10}H_{16}O'$ . Da über die Form, in welcher der Sauerstoff im Absinthol vorkommt, zur Zeit noch keine Versuche vorliegen, so ist es zunächst nicht zu entscheiden, ob der fragliche Körper ein Alkohol mit einer Para- und einer Aethylenbindung, oder eine dem Cineol ähnliche Substanz darstellt, etwa von der schematischen Structur:



Nur kann als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, dass das Absinthol (es ist ebenfalls optisch activ) einer dieser beiden Arten

zugehört, nicht aber ein Aldehyd oder, wie der Campher, ein Keton ist, denn seine Surationsformel wäre alsdann  $C_{10}H_{16}O''$  beziehungsweise  $C_{10}H_{16}O''$  und die entsprechenden theoretischen Molekularrefractionen 43.78 resp. 45.56 stimmen mit der beobachteten 44.62 viel weniger als der theoretische Werth 44.80, welcher der Surationsformel  $C_{10}H_{16}O'$  zukommt.

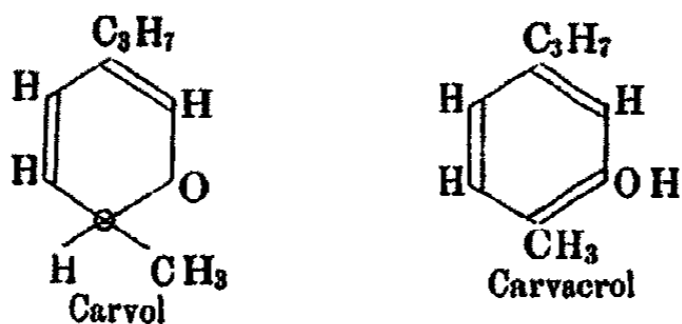
Auch in dem Citronellaöl (aus den Blättern von *Andropogon Schoenanthus*) ist ein den vorigen ähnlicher sauerstoffhaltiger Körper enthalten und seine physikalischen Constanten sind von Gladstone bestimmt worden. Da es jedoch nicht einmal feststeht, ob die Zusammensetzung der Verbindung der Bruttoformel  $C_{10}H_{16}O$  oder  $C_{10}H_{18}O$  entspricht, so gehe ich auf die erwähnten Beobachtungen hier nicht weiter ein.

## § 6.

Carvol und Carvacrol,  $C_{10}H_{14}O$ .

Der Vollständigkeit halber sind die für diese beiden Körper vorhandenen physikalischen Constanten, die ich bereits früher angeführt und discutirt habe<sup>1)</sup>, auch in die gegenwärtige Tafel aufgenommen worden.

Durch Heinr. Goldschmidt's<sup>2)</sup> Untersuchungen ist es bekanntlich wahrscheinlich gemacht worden, dass das bisher räthselhafte Carvol,  $C_{10}H_{14}O$ , zu dem isomeren Carvacrol (Paracymophenol) in derselben Beziehung steht wie Ad. Baeyer's secundäres zum tertiären Phloroglucin:



Die Bestimmung der Molekularrefraction der genannten Körper bestätigt diese Auffassung.

Das Carvacrol sollte entsprechend der Surationsformel  $C_{10}H_{14}O'$  eine Aethylengruppe mehr und eine Ketongruppe weniger enthalten als das Carvol,  $C_{10}H_{14}O''$ . Demgemäss sollte die Molekularrefraction des Carvacrols gleich derjenigen des Car-

<sup>1)</sup> J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 352 (1887) und diese Berichte XX, 2306 (1887).

<sup>2)</sup> H. Goldschmidt, diese Berichte XX, 490 (1887).

vols  $+ 1.78 - 0.76 = + 1.02$  sein<sup>1)</sup>. Die Beobachtung ergab die Werthe 45.90 und 45.49 für die beiden Körper, daher ein Plus von 0.51 für das Carvacrol, statt 1.02. Die Abweichung von dem theoretisch erforderlichen Differenzwerthe liegt durchaus innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen. Die beobachteten Molekularrefractionen für Carvacrol, 45.90, und Carvol, 45.49 stimmen in der That mit den von den Saturationsformel  $C_{10}H_{14}O'$   $\bar{F}_3$ , bzw.  $C_{10}H_{14}O''$   $\bar{F}_2$  verlangten theoretischen Ziffern 46.28 resp. 45.26 sehr befriedigend, nämlich auf 0.33 bzw. 0.23, überein, so dass die angenommenen Saturations- und Structurformeln durch das refractometrische Verhalten der erwähnten Körper eine vollkommene Bestätigung finden.

## § 7.

Safrol und Shikimol,  $C_{10}H_{10}O_2$ .

Das Safrol, welches den Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles von *Sassafras officinalis* bildet und vor einigen Jahren von Poleck und Schiff<sup>2)</sup> näher untersucht worden ist, bietet ein frappantes Beispiel dafür, mit welchem Nutzen die refractometrische Methode bei Untersuchungen bezüglich der chemischen Constitution der Körper angewandt werden kann. Hr. Poleck spricht sich über diesen Gegenstand mit folgenden Worten aus: »Es dürfte nicht uninteressant sein, schliesslich daran zu erinnern, dass bei der Untersuchung des Safrols zunächst das physikalische Verhalten, die Molekularrefraction, diesen Körper als ein Benzolderivat erkennen liess, während zwingende chemische Gründe dieser Auffassung damals nicht zur Seite standen«<sup>3)</sup>. In der That giebt, wie ich hier zeigen werde, die Kenntniss der Molekularrefraction, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der chemischen Verhältnisse, welche bei den auf physikalische Argumente gestützten Folgerungen selbstverständlich immer mit zu Rathe zu ziehen sind, sehr genauen Aufschluss über die Constitution des Safrols. Lässt man die von Poleck und Schiff aufgefundenen chemischen That-

<sup>1)</sup> Die Atomrefraction des carbonyliischen Sauerstoffs,  $rO''$  ist gleich 2.34; die des einfach verketteten (in Hydroxyl oder Alkoxyl)  $rO'$  = 1.58, daher ist das Refractionsäquivalent der Carbonyl- oder sog. Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff  $2.34 - 1.58 = 0.76$  — unter der conventionalen Voraussetzung, dass die Atomrefraction des Kohlenstoffs im Carbonyl dieselbe ist wie diejenige in paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Man vergleiche die Begründung in Bezug auf die alte Refractionsconstante  $\frac{n-1}{d}$  in Ann. Chem. Pharm. 203, 42 § 9 und diese Berichte XIII, 1124 (1880).

<sup>2)</sup> Julius Schiff, diese Berichte XVII, 1935 (1884); Th. Poleck, loc. cit. 1940.

<sup>3)</sup> Th. Poleck, diese Berichte XIX, 1094 (1886).



suchen nicht ausser Acht, so erlaubt die Molekularrefraction thatsächlich nicht nur auf die Gegenwart von drei oder vier Aethylenbindungen im Safrol zu schliessen<sup>1)</sup>, sondern sie liefert dann eine viel bestimmtere Auskunft.

Nach den genannten Beobachtern ist das Safrol unter keinen Umständen reducirbar, eben so wenig bildet es Additionsproducte mit Halogenen oder Halogenwasserstoffsäuren. Die chemische Untersuchung hatte ferner ergeben, dass die beiden Sauerstoffatome weder in der Form von Hydroxyl, Carbonyl oder Carboxyl vorhanden seien, dass sie äusserst fest gebunden sind und sich durch kein Agens herausnehmen lassen. Es bleibt daher nur der Schluss übrig, dass beide Sauerstoffatome direct mit je zwei Kohlenstoffatomen verkettet seien. Durch Erhitzen mit Aetzkalk, Zinkstaub und reducirtem Kupfer bis zur Rothgluth konnte weder Benzol, noch ein Derivat desselben erhalten werden, auch gelang es nicht, eine Sulfosäure oder eine Nitroverbindung darzustellen. Die Oxydation ergab Kohlen-, Oxal-, Ameisen- und Propionsäure.

Diese chemischen Thatsachen bieten offenbar keinen Anhalt, in dem Safrol ein Benzolderivat zu vermuthen. Noch weniger aber konnte man den Körper als olefinisches Gebilde ansehen. Hiergegen sprach die Unmöglichkeit der Reduction und die Unfähigkeit, Halogene etc. zu addiren. Das chemische Verhalten lieferte darnach kein bestimmtes Resultat. Es hätte vielleicht die Vermuthung wecken können, dass man es hier mit einem eigenthümlichen gesättigten Gebilde, in welchem nur einfache Atombindungen enthalten seien, zu thun habe. Eine Aufklärung brachte erst die Bestimmung der Molekularrefraction des Safrols.

Aus Brechungsindex, Dichte und Molekulargewicht ergibt sich der experimentelle Werth  $\left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}\right) \frac{P}{d} = 45.77^2)$ . Erinnern wir uns nun daran, dass die Sauerstoffatome im Safrol nicht in carbonylischer Bindung, also nicht als O'', sondern in einfacher, alkoxyli-cher Bindung (C.O.C), also als O' enthalten sind. Es ergibt sich dann für die vorläufige Safrolformel C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O'<sub>2</sub> das Refractionsäquivalent 38.36. Zieht man diesen Betrag von dem beobachteten ab, so resultirt das Increment 7.41. Dieses entspricht aber fast genau dem refractometrischen Werthe von vier Aethylenbindungen, denn es ist  $r_{\text{Aethylen}}^{\text{ref}} = 4 \cdot 1.78 = 7.12$ ; oder mit anderen Worten: die Saturationsformel C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O'<sub>2</sub>,<sup>4</sup> verlangt die theoretische Molekularrefraction  $38.36 + 7.12 = 45.48$ ,

<sup>1)</sup> Wie in diesen Berichten XVII, 1944 von Hrn. O. E. Meyer erklärt und von Hrn. Th. Poleck angenommen wird.

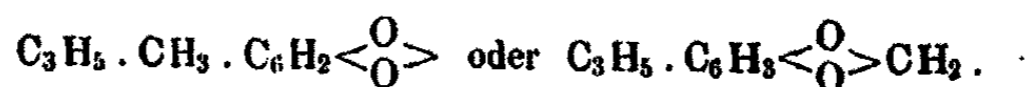
<sup>2)</sup> In Hrn. Poleck's Abhandlung (diese Berichte XVII, 1943) ist der durch einen Rechenfehler entstellte Werth 46.13 angegeben.

während die Beobachtung 45.77 ergibt, wodurch also die Gegenwart von vier Aethylenbindungen im Safrol angezeigt wird.

Auf Grund der so festgestellten Satisfactionsformel  $C_{10}H_{10}O_2 \equiv 4$  lassen sich dann noch weitere Schlüsse betreffs der Structur des Körpers ziehen. Da nach dem chemischen Verhalten ein olefinisches Gebilde hier keinesfalls angenommen werden darf, so liegt der Gedanke nahe, dass, obwohl kein Glied der aromatischen Reihe durch Abbau gewonnen werden konnte, dennoch das Safrol ein Derivat des Benzols sei, wie solche ja in den ätherischen Oelen sehr häufig vorkommen. Und dieser Sachverhalt wurde denn auch von Hrn. Poleck sofort erkannt, indem er das Safrol als einen Cymolabkömmling ansprach.

Aus der Kenntniss der Bindungsweise der beiden Sauerstoffatome und der Molekularrefraction des Safrols folgt aber, wie wir sahen, die Satisfactionsformel  $C_{10}H_{10}O_2 \equiv 4$ , d. h. die Anwesenheit von vier, nicht von drei Aethylenbindungen. Darnach wäre also der fragliche Körper am wahrscheinlichsten als ein in der Seitenkette ungesättigtes Cymol-derivat aufzufassen, also als Verwandter des Anethols oder Eugenols, Körper, deren Anwesenheit in vielen ätherischen Oelen ja bekannt ist.

Als in dem Derivat eines Kohlenwasserstoffes  $(C_nH_{2n+2}) - 6H_2 + \equiv 4$  müssen nun im Safrol vier Valenzen zu Ringschliessungen, und also zur Erzeugung zweier Ringgruppen benutzt sein. Ausser dem sechsgliedrigen Benzolkern ist daher noch eine ringförmige Atomgruppe im Safrol enthalten. Da die ungesättigte Seitenkette am wahrscheinlichsten Allyl oder Propenyl ist, so ergeben sich dann folgende aufgelöste Formeln:



Eine Substanz von der ersteren Zusammensetzung würde jedenfalls zu einem Phenol reducirbar sein, was im vorliegenden Falle nicht stattfindet; so ist denn die zweite Formel als der am meisten wahrscheinliche Ausdruck der chemischen Beschaffenheit des Safrols zu bezeichnen. Weitere Beobachtungen haben auch in der That dieses Resultat ergeben.

Eijkmann<sup>1)</sup> fand nämlich im ätherischen Oele der Blätter und und Früchte von *Illicium religiosum*, dem japanischen Shikimino-ki, neben geringeren Mengen eines Terpens hauptsächlich Eugenol und einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{10}O_2$ , der Shikimol genannt wurde. Diese Substanz erwies sich als dem Safrol in allen Beziehungen sehr ähnlich und die Bestimmung der physikalischen Constanten hat die Identität höchst wahrscheinlich gemacht. Die in unserer Tafel angeführten Beobachtungen zeigen, dass Dichte, Brechungs-

<sup>1)</sup> J. F. Eijkmann, Rec. trav. chim. Pays Bas 4, 32 (1885).

(Zu Seite 457.)

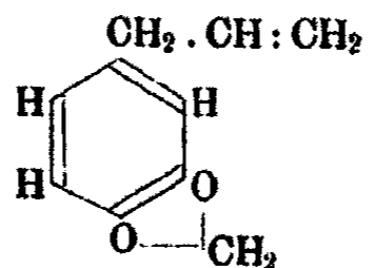
Tafel der physikalischen Constanten der Sauerstoff-haltigen Terpenabkömmlinge.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.		
Name und Herkunft des Körpers	Beobachter	Saturations-Formel	Siede-punkt	Rotations-vermögen	Temperatur für Dichte und Brechungs-index	Dichte d	Brechungs-index $n_D$	$n^2 - 1 / (n^2 + 2) d$	Beobachtete Mol. Refract. $(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}) P$	Theoretische Mol. Refract. $M = E + z \cdot r$		
§ 1.												
Menthol ( <i>Mentha piperita</i> ) . . . . .	Gladstone u. Dale	(1) $C_{10}H_{20}O'$	212°	—	43	0.8786	1.4479	0.3046	47.52	47.18		
Hydromenthen (aus Menthol mit $ZnCl_2$ )	Atkinson u. Yoshida	(2) $C_{10}H_{18}$	167.4	+	8.5	0.8137	1.4490	0.3296	45.49	45.30		
Menthon (Oxydation des Menthols) . .	»	(2) $C_{10}H_{18}O''$	206.3	+	8.5	0.9060	1.4528	0.2982	45.93	45.86		
§ 2.												
Cineol (Cajeputöl, <i>Melaleuca leucodendr.</i> )	Gladstone	(3) $C_{10}H_{18}O'$	ca. 175	0	21.5	0.9207	1.4571	0.2959	45.56	45.10		
§ 3.												
Terpineol, aus Linkspinen } mit alkoh-	Kanonnikoff u. Flawitzky (4)	$C_{10}H_{18}O''$	212-215	—	19.7	0.9183	1.4719	0.3049	46.95	46.88		
» » Rechtspinen } lischer $H_2SO_4$			Flawitzky	(5) »	214-218	+	16	0.9215	1.4739	0.3049	46.96	46.88
» » Terpinhydrat . . . . .			Gladstone	(6) »	210?	0	10	0.9296	1.4805	0.3059	47.10	46.88
§ 4.												
Aethylcampher (aus Campher nach Baubigny) . . . . .	Kanonnikoff	(7) $C_{10}H_{16}O''$	226	+	20	0.9446	1.4694	0.2951	53.11	52.90		
§ 5.												
Myristicol ( <i>Myristica aromatica</i> ) . .	Gladstone	(8) $C_{10}H_{16}O''$	224	+	20	0.9446	1.4887	0.3054	46.42	46.58		
Absiathol ( <i>Artemisia Absinthium</i> ) . .	»	(3) $C_{10}H_{16}O''$	217	+	22	0.9128	1.4485	0.2936	44.62	44.80		
§ 6.												
Carvol ( <i>Carum Carvi</i> ) . . . . .	Gladstone	(6) $C_{10}H_{14}O''$	227	+	11	0.9667	1.4981	0.3033	45.49	45.26		
Carvaerol (Umlagerung von Carvol) . .	Berliner	(9) $C_{10}H_{14}O''$	223	0	20	0.9612	1.5000	0.3060	45.90	46.28		
§ 7.												
Safrol ( <i>Sassafras officinalis</i> ) . . . . .	Poleck u. Meyer	(10) $C_{10}H_{16}O''$	232	0	18	1.0956	1.5313	0.2825	45.77	45.48		
Shikimol ( <i>Illicium religiosum</i> ) . . . .	Eijkman	(11) $C_{10}H_{16}O''$	?	0	15	1.0960	1.5288	0.2813	45.57	45.48		

1) J. H. Gladstone u. T. P. Dale, Phil. Transact. 1863, 317.  
2) R. W. Atkinson u. H. Yoshida, Journ. Chem. Soc. 41, 49 (1882).  
3) Gladstone, Journ. Chem. Soc. 45, 241 (1884).  
4) J. J. Kanonnikoff u. F. Flawitzky, des Ersteren Dissertation, Kasan 1880 und Journ. pract. Chem. [2] 32, 497, (1885).  
5) Flawitzky, Diese Berichte XX, 1956 (1887).  
6) Gladstone, Journ. Chem. Soc. 40, 609 (1886).  
7) Kanonnikoff, Journ. pract. Chem. [2] 31, 321 (1885).  
8) Gladstone, Journ. Chem. Soc. 23, 147 (1870) und loc. cit. 25, 1 (1872).  
9) A. Berliner. Dissertation.  
10) Th. Poleck u. O. E. Meyer, Diese Berichte XVII, 1940; XIX, 1094 (1884 und 1886).  
11) J. F. Eijkman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 4, 32 (1885).

index<sup>1)</sup> und das daraus ermittelte Brechungsvermögen fast absolut übereinstimmen. Die Molekularrefraction ergibt sich zu 45.57 und bestätigt somit auch hier die Saturationsformel  $C_{10}H_{10}O_2$ , welche 45.48 verlangt, auf das genaueste.

Durch sehr gelinde Oxydation mittelst Permanganat gelang es Eijkmann, aus dem Shikimol Piperonylsäure zu erhalten. Die von Poleck<sup>2)</sup> dann wiederholte Oxydation des Safrols bestätigte auch in dieser Beziehung die Identität beider Körper. Mit sehr verdünnter Permanganatlösung wurde neben den schon früher beobachteten Fettsäuren auch, obwohl nur in kleiner Menge, Piperonal,  $HCO \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} O(3) \\ O(4) \end{matrix} > CH_2$  und Piperonylsäure aufgefunden. Damit war denn auch die chemische Natur des Safrols oder Shikimols aufgeklärt. Dieser Körper steht offenbar zum Piperonal in derselben Beziehung wie das Eugenol,  $C_6H_3 \cdot C_2H_5 \cdot OCH_3 \cdot OH$ , zum Vanillin,  $C_6H_3 \cdot CHO \cdot OCH_3 \cdot OH$ , er ist Piperonal, in welchem anstatt des Aldehydrestes die Allylgruppe enthalten ist. Das Safrol, welches mit Eugenol zusammen im *Illicium religiosum* vorkommt, unterscheidet sich vom Eugenol in der Zusammensetzung nur durch ein Minus von  $H_2$ , es ist offenbar ein Oxydationsproduct desselben und seine Constitutionsformel ist:



Hinzugefügt mag noch werden, dass Safrol und Shikimol optisch inactiv sind, wie es nach der obigen Structurformel der Fall sein muss. Mit derselben stimmt auch das vorher hauptsächlich aus der Molekularrefraction abgeleitete Resultat vollständig überein.

Die Brauchbarkeit der refractometrischen Untersuchungsmethode für chemische Zwecke hat sich somit auch an der hier zuletzt behandelten, verhältnissmässig verwickelten Aufgabe bewährt gefunden.

Freiburg i. B. Januar 1888.

<sup>1)</sup> Der Index für die Linie C, welcher nicht gemessen wurde, ist von mir aus denjenigen für B, F und G mittels Cauchy's dreigliedriger Formel interpolirt worden. Die beobachteten Indices für D und F stimmen bei Safrol und Shikimol ebenfalls nahezu vollkommen überein.

<sup>2)</sup> Th. Poleck, diese Berichte XIX, 1094 (1886).

75. J. Bongartz: Ueber Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit der Thioglycolsäure.

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

Wie schon früher von mir mitgetheilt (diese Berichte XIX, 1931), vereinigt sich die Thioglycolsäure im Allgemeinen viel leichter und energischer als die Mercaptane mit den Aldehyden.

Mischt man z. B. wasserfreie Thioglycolsäure mit Acetaldehyd vom Siedepunkte 21° C., so kommt letzterer in lebhaftes Sieden. Beim Vermischen von Furfurol mit der Thioglycolsäure tritt in Folge der bedeutenden Temperaturerhöhung eine weitergehende Zersetzung des entstandenen Condensationsproductes ein. Benzaldehyd verbindet sich mit der Thioglycolsäure erst nach einigen Stunden unter allmählicher Wärmeentwicklung, während bei Zimmtaldehyd die Reaction schon nach Verlauf mehrerer Minuten unter beträchtlicher Wärmeentwicklung beendet ist. Die Verbindung von Salicylaldehyd mit der Thioglycolsäure entsteht nur dann leicht, wenn die Reaction durch Zufuhr von trockenem Chlorzink eingeleitet wird, ebenso verhalten sich der Meta- und Paranitrobenzaldehyd, während der Orthonitrobenzaldehyd erst bei längerem Durchleiten von Salzsäuregas in Reaction tritt.

Die hierher gehörigen Körper bilden wohlcharakterisirte, meist gut krystallisirte Verbindungen. Sie sind stark zweibasische Säuren. Mit concentrirter Salzsäure zerfallen sie beim Kochen unter Rückbildung der Thioglycolsäure und des entsprechenden Aldehyds. Durch diese Eigenschaft unterscheiden sie sich von den aus Mercaptanen und Aldehyden gewonnenen Verbindungen, welche durch Salzsäure so wenig wie durch Alkalien zerlegt werden (Baumann, diese Berichte XVIII, 884). In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit braunrother Färbung, beim Erwärmen entwickelt diese Lösung schweflige Säure. Rauchende Salpetersäure bewirkt lebhafte Verpuffung unter Bildung von Schwefelsäure, Essigsäure und der dem Aldehyd entsprechenden Säure. Mit Jodmethyl oder Jodäthyl bilden dieselben keine Additionsproducte. Brom in Chloroform gelöst, wirkt auf die ebenfalls in Chloroform gelösten Verbindungen substituierend ein. Die so resultirenden Producte bilden meist gelblich gefärbte, amorphe oder ölige Körper, welche Gemenge darstellen und nicht weiter zu analysiren sind. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfallen sie unter Abgabe von Kohlensäure und Methylmercaptan, während im Rückstand eine schwarze, schmierige Masse bleibt. Die Verbindungen der Aldehyde der Fettreihe zeichnen sich durch grosse Löslichkeit in Wasser aus, während die aus den aromatischen Aldehyden gebildeten Producte in kaltem Wasser schwer löslich sind.

leichter dagegen in heissem. Alkohol und Aether nehmen schon in der Kälte reichliche Mengen auf, Chloroform nur in der Wärme, während Benzol und Petroläther selbst beim Erwärmen nur wenig zu lösen vermögen.

Die Salze der Alkalien dieser Säuren bilden hygroskopische Massen, die der alkalischen Erden amorphe, luftbeständige Pulver, welche in Wasser löslich. Die Lösungen der Salze des Kupfer, Kobalt und Nickel erleiden sehr rasch unter Reduction zu den entsprechenden Oxydulverbindungen mit der Dithiodiglycolsäure, sowie gleichzeitiger Abspaltung freier Dithiodiglycolsäure, Zersetzung.

Die Aethylidendithioglycolsäure,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} : (\text{SCH}_2\text{COOH})_2$

entsteht, wie schon vorhin erwähnt, beim Vermischen von Acetaldehyd mit Thidglycolsäure. Das Reactionsproduct erstarrt bald im Vacuum zu einer festen weissen Masse, welche nach dem Abpressen, aus Chloroform umkrystallisirt werden kann. Sie bildet wenig ausgeprägte farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 107—108° C.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$		Gefunden	
C	72	34.28	34.22	— pCt.
H	10	4.75	4.94	— „
S	64	30.47	—	30.51 „
O	64	30.47	—	— „
	210	99.98		

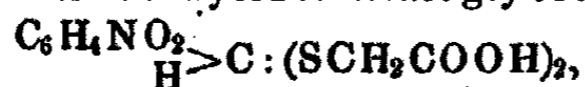
Die Benzylidendithioglycolsäure,  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} : (\text{SCH}_2\text{COOH})_2$

krystallisirt aus der 20—30fachen Menge heissen Wassers in wohl ausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkte 123—124° C.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4$		Gefunden	
C	132	48.5	48.58	pCt.
H	12	4.4	4.54	„
S	64	23.55	23.44	„
O	64	23.55	—	„
	272	100.00		

Die *o*-Nitrobenzylidendithioglycolsäure



bildet, aus heissem Chloroform gewonnen, farblose Krystalle, welche sich am Lichte allmählich gelb färben. Dieselben sind in heissem Wasser löslich und scheiden sich nach dem Erkalten zum Theil als

Öl ab, welches erst nach längerem Stehen in der Kälte erstarrt.  
Der Schmelzpunkt liegt bei 122—123° C.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{11}S_2NO_6$		Gefunden		
C	132 41.64	41.43	—	— pCt.
H	11 3.47	3.6	—	— „
S	64 20.19	—	20.1	— „
N	14 4.41	—	—	4.4 „
O	96 30.28	—	—	— „
	317 99.99			

#### Die *m*-Nitrobenzylidendithioglycolsäure

krystallisirt aus 10procentiger Essigsäure in festen, farblosen Nadelaggregaten, aus heissem Wasser in fast weissen mikroskopischen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 129—130° C.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{11}S_2NO_6$		Gefunden		
C	132 41.64	41.8	—	— pCt.
H	11 3.47	3.7	—	— „
S	64 20.19	—	20.05	— „
N	14 4.41	—	—	4.38 „
O	96 30.28	—	—	— „
	317 99.99			

#### Die *p*-Nitrobenzylidendithioglycolsäure

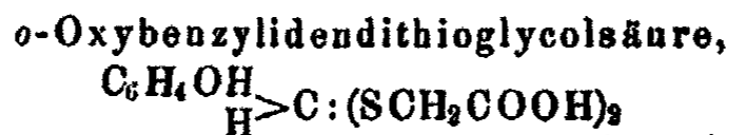
ist in heissem Wasser schwerer löslich wie die *m*-Verbindung und krystallisirt aus demselben in glänzenden gelblich gefärbten Blättchen, aus einer heissen Lösung von verdünnter Essigsäure in glänzenden gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 161—162° C.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{11}S_2NO_6$		Gefunden		
C	132 41.63	41.68	—	— pCt.
H	11 3.47	3.62	—	— „
S	64 20.19	—	20.23	— „
N	14 4.41	—	—	4.42 „
O	96 30.28	—	—	— „
	317 99.99			

Beim Vermischen von Salicylaldehyd mit Thioglycolsäure tritt keine Erwärmung ein; das Gemisch bleibt selbst nach tagelangem Stehen flüssig. Beim Durchleiten von Salzsäuregas tritt jedoch unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine energische Reaction ein, jedoch stellt das so erhaltene Product nach der Behandlung mit Wasser

eine amorphe röthlich gefärbte Masse dar, welche sich in Alkalien löst und nach Zusatz von Säuren anscheinend wieder unverändert ausgefällt wird. Versetzt man hingegen das Gemisch der Componenten mit wenig Chlorzink, so bildet sich beim Umrühren schon nach wenigen Minuten unter schwacher Erwärmung eine feste Masse, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. In wenig heissem Wasser gelöst, krystallisirt die Verbindung nach dem Erkalten in wenig ausgeprägten Krystallkrusten. Sie stellt die



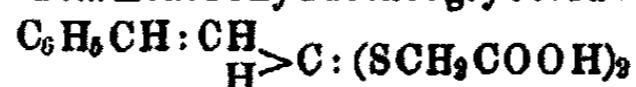
dar, ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol, Petroläther und Chloroform.

Der Schmelzpunkt liegt bei 147—148° C.

Analyse:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_5$		Gefunden	
C	132 45.88	46.00	— pCt.
H	12 4.16	4.35	— „
S	64 22.16	—	22.12 „
O	80 27.77	—	— „
	288 99.92		

Die Zimmtaldehyddithioglycolsäure,

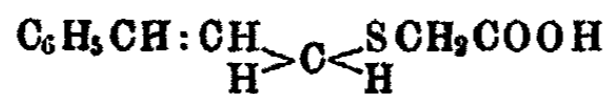


bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt, weisse Blättchen vom Schmelzpunkte 142—143° C., welche durch Auswaschen mit warmem Benzol vollkommen geruchlos erhalten werden können.

Analyse:

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$		Gefunden	
C	156 52.34	52.49	— pCt.
H	14 4.7	4.93	— „
S	64 21.48	—	21.4 „
O	64 21.48	—	— „
	298 100.00		

Behandelt man diese Verbindung mehrere Stunden lang in stark alkalischer Lösung mit Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur, so geht dieselbe, unter Abspaltung von einem Molekül Thioglycolsäure, in einen Körper von der Formel



über. Derselbe scheidet sich im Filtrate vom Zinkstaub durch Salzsäure anfangs ölig ab, erstarrt jedoch nach einiger Zeit. Die Ver-



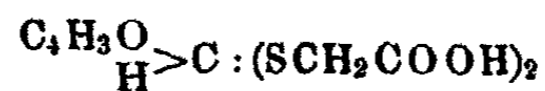
bindung lässt sich aus der alkoholischen Lösung durch Fällen mit vielem Wasser analysenrein erhalten. Sie bildet weisse seidglänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 76—77° C.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{13}SO_2$		Gefunden		
C	123 63.44	63.1	63.62	— pCt.
H	12 5.77	6.1	6.12	— >
S	32 15.38	—	—	15.1 >
O	32 15.38	—	—	— >
208 99.97				

In dem Filtrate von der mit Salzsäure gefällten Verbindung liess sich nach Ausschütteln mit Aether die Thioglycolsäure direct nachweisen. Versuche, aus der Benzylidendithioglycolsäure eine gleiche Abspaltung von Thioglycolsäure zu erzeugen, waren bis jetzt ohne Erfolg.

Die Verbindung des Furfurols konnte trotz wiederholter Fällung aus der Lösung in Chloroform, mit Petroläther, nicht vollständig rein erhalten werden. Das erhaltene Product schmilzt bei 104—105° C. unter gleichzeitiger Zersetzung. Eine Schwefelbestimmung ergab 22.8 pCt. Schwefel, während die Theorie für



24.52 pCt. verlangt.

Ketone und Thioglycolsäure wirken nur bei Gegenwart von Chlorzink oder beim Durchleiten von Salzsäuregas aufeinander ein. Die so erhaltenen Verbindungen bilden ohne Ausnahme gut krystallisierende Körper, welche beim Erhitzen oberhalb der Schmelzpunkte sich unter Abgabe von Kohlensäure und Methylmercaptan zersetzen, auch bezüglich ihrer Löslichkeit, ihres Verhaltens gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure, gegen Kalilauge, sowie in ihren Salzen mit den Aldehydverbindungen übereinstimmen.

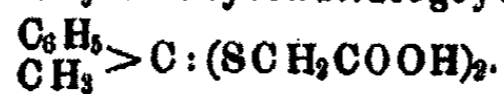
Dimethylmethylenedithioglycolsäure,  
 $(CH_3)_2 : C : (SCH_2COOH)_2$ .

Dieselbe bildet aus heissem Chloroform krystallisirt, wasserhelle Krystalle vom Schmelzpunkte 126—127° C.

Analyse:

Ber. f. $C_7H_{12}S_2O_4$		Gefunden		
C	84 37.55	37.47	—	pCt.
H	12 5.35	5.52	—	>
S	64 28.55	—	28.6	>
O	64 28.55	—	—	>
224 100.00				

## Methylphenylmethyldithioglycolsäure,



Diese Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, aus heissem Chloroform in wasserhellen Krystallen, aus verdünnter heisser Essigsäure in blumenkohlartigen Nadelaggregaten. Schmelzpunkt 135 — 136° C.

## Analyse:

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$		Gefunden	
C	144 50.37	50.49	— pCt.
H	14 4.89	4.93	— „
S	64 22.37	—	22.5 „
O	64 22.37	—	— „
	286 99.98		

## Diphenylmethyldithioglycolsäure,



Dieselbe entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Benzophenon mit Thioglycolsäure bei Gegenwart von Chlorzink. Sie krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure in farblosen derben Nadeln vom Schmelzpunkte 175 — 176° C. Dieselben erleiden schon beim Schmelzen unter Abgabe von Kohlensäure und Methylmercaptan eine Zersetzung. In heissem Wasser ist die Verbindung unlöslich.

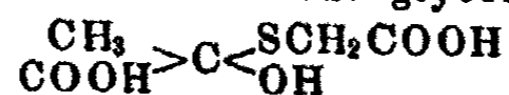
## Analyse:

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_4$		Gefunden	
C	204 58.6	58.64	— pCt.
H	16 4.6	4.6	— „
S	64 18.4	—	18.43 „
O	64 18.4	—	— „
	348 100.0		

Das Chinon sowie das Anthrachinon zeigen der Thioglycolsäure gegenüber ein verschiedenes Verhalten wie gegen Hydroxylamin. Schon beim Auflösen von Chinon in wasserfreier Thioglycolsäure tritt eine Umwandlung des Ersteren zu Hydrochinon ein, während die Thioglycolsäure in die Dithiodiglycolsäure übergeht. Das Anthrachinon verwandelt sich beim Erhitzen mit Thioglycolsäure und Chlorzink auf ca. 200° C. zum Theil in Anthrahydrochinon, welches aus dem alkalischen Auszuge, durch Zusatz von Salzsäure in gelben Flocken ausfällt.

Nach einer früheren Mittheilung von mir<sup>1)</sup> vereinigt sich die Brenztraubensäure mit der Thioglycolsäure unter Wärmeentwicklung zu dem wenig beständigen Additionsproducte der

Brenztraubensäure-Thioglycolsäure,

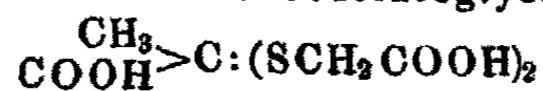


Sie bildet ein in kaltem wasserfreiem Aether nahezu unlösliches krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 109—110° C. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, zerfällt jedoch in diesen Lösungen, besonders beim Erwärmen wieder in ihre Componenten.

Analyse:

Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> SO <sub>5</sub>		Gefunden	
C	60 33.3	33.0	— pCt.
H	8 4.4	4.7	— „
L	32 17.7	—	17.9 „
O	80 44.6	—	— „
	180 100.0.		

Die Brenztraubensäuredithioglycolsäure,



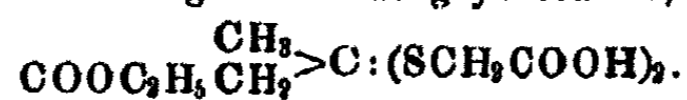
entsteht beim Behandeln eines Gemisches von Brenztraubensäure und Thioglycolsäure mit Salzsäuregas. Das Reactionsproduct lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Aether in farblosen kleinen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 161—162° C. In seinem Verhalten gegen Salzsäure, Kalilauge und concentrirte Schwefelsäure stimmt es mit den oben beschriebenen Aldehyd- und Ketonverbindungen überein, ebenso tritt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abgabe von Methylmercaptan und Kohlensäure, Zerfall ein. Von seinen Salzen sind nur die der Alkalien und alkalischen Erden beständig.

Analyse:

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		Gefunden	
C	84 33.07	33.3	— pCt.
H	10 3.93	4.0	— „
S	64 25.2	—	25.0 „
O	96 37.8	—	— „
	254 100.00.		

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1933.

## Acetessigesterdithioglycolsäure,



Durch ein Gemisch von reinem Acetessigester und Thioglycolsäure wurde eine Zeit lang trockenes Salzsäuregas geleitet, wobei sich unter Wärmeentwicklung ein dickflüssiges Product bildete, welches nach dem Lösen in Wasser mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein öliger Rückstand, welcher nach mehrstündigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Durch Auflösen in wenig wasserfreiem Aether und Versetzen mit viel Petroläther, scheidet sich die Verbindung als Oel ab, welches sehr bald zu einer Krystallkruste erstarrt. Der Körper bildet ein weisses Krystallpulver, leicht löslich in warmem Wasser, ebenso in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

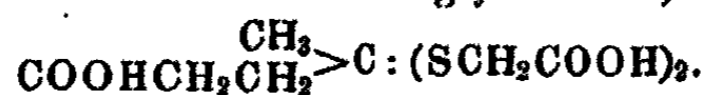
Der Schmelzpunkt liegt bei 95—96° C.

Analyse:

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		Gefunden	
C	120	40.54	40.4	— pCt.
H	16	5.4	5.65	— „
S	64	21.62	—	21.5 „
O	96	32.43	—	— „
	296	99.99.		

Zum Zwecke der Abspaltung des mit dem Ketoncarboxyl verbundenen Alkylrestes wurde die Verbindung mit überschüssiger Natronlauge auf dem Wasserbade verseift und der Rückstand nach Ansäuern mit Salzsäure durch Aether ausgeschüttelt. In dem Verdunstungsrückstande des ätherischen Auszuges konnte jedoch neben unverändertem Ausgangsproducte nur Thioglycolsäure nachgewiesen werden. Es unterscheidet sich mithin diese Verbindung von der Brenztraubensäuredithioglycolsäure, welche sich durch grosse Beständigkeit gegen Alkalien auszeichnet.

## Lävulinsäuredithioglycolsäure,



Dieselbe entsteht bei längerem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Lävulinsäure in Thioglycolsäure. Das Reactionsproduct lässt sich durch Umkrystallisiren aus der zehnfachen Menge heissen Wassers rein gewinnen. Es bildet Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 153—154° C. und ist im Gegensatze zu der Acetessigesterdithioglycolsäure beim Kochen mit Alkalien sehr beständig.

## Analyse:

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		Gefunden	
C	108	38.26	38.33	— pCt.
H	14	4.96	5.28	— >
S	64	22.69	—	22.4 >
O	96	34.03	—	— >
	282	99.94		

## Oxydationsversuche.

In einer vorläufigen Mittheilung zeigte ich (diese Berichte XIX, 1935), dass die Verbindungen der Thioglycolsäure mit den Aldehyden, beim Behandeln mit einer Permanganatlösung (1:500 — 600), unter Abspaltung von Kohlensäure aus den Carboxylgruppen, zum Theil in das Dimethylsulfon des dem Aldehyd entsprechenden Kohlenwasserstoffs übergehen, zum Theil weitergehende Zersetzung unter Bildung von Essigsäure, schwefliger Säure, Schwefelsäure und der dem Aldehyd entsprechenden Säure, erleiden.

Letztere Zersetzung ist bei den Verbindungen der Thioglycolsäure mit den Aldehyden der Fettreihe, eine vollständige.

Escales (diese Berichte XIX, 2814), welcher die Phenylmercaptolbrenztraubensäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix} > \text{C} : (\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  der Oxydation mit Permanganat unterwarf, erhielt ebenfalls unter Kohlensäureabspaltung, das Phenyldisulfon des Aethylidens  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} : (\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Es scheint demnach gleichgültig zu sein, ob sich die Carboxylgruppe an dem Mercaptanrest oder an dem Carbonylkohlenstoffatom befindet, in beiden Fällen wird dieselbe bei der Oxydation abgespalten.

Das Dimethylsulfon des Benzylidens  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} = (\text{SO}_2\text{CH}_3)_2$  entsteht beim Schütteln einer Lösung von 4.0 Permanganat in ca. 1000 ccn. Wasser, mit einer verdünnten wässrigen Lösung von 2.0 Benzylidendithioglycolsäure. Hierbei tritt lebhaftere Kohlensäureentwicklung ein. Beim Eindampfen des Filtrates vom Manganniederschlag, krystallisirt das Disulfon aus. Es wurden aus 2.0 Säure ca. 0.8 Disulfon erhalten. Dasselbe bildet aus heissem Alkohol krystallisirt, feine Nadeln, welche in heissem Wasser leicht löslich, in warmem Aether dagegen unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 162—163°.

## Analyse:

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden	
C	108	43.5	43.6	— pCt.
H	12	4.8	4.9	— >
S	64	25.8	—	25.7 >
O	64	25.8	—	— >
	248	99.9		

Dieselbe Verbindung konnte ebenfalls durch Oxydation des Dithiomethylbenzylidens  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{H})=\text{S}(\text{CH}_3)_2$  gewonnen werden. Letzteres wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Benzaldehyd mit überschüssigem Methylmercaptan erhalten. Dasselbe stellt nach dem Waschen mit kalihaltigem Wasser eine farblose, nicht unangenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche die äusseren Eigenschaften dieser von Baumann dargestellten und beschriebenen Körperklasse, besitzt. Das Oxydationsproduct dieser Verbindung wurde durch Schütteln derselben mit 5procentiger Permanganatlösung unter tropfenweisem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure erhalten, und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Dasselbe erwies sich durch seinen Schmelzpunkt, die Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien, als vollständig identisch mit dem aus der Benzylidendithioglycolsäure erhaltenen Disulfon.

Aus den entsprechenden Säuren wurden noch dargestellt das Disulfon des *m*- und *p*-Nitrobenzylidens. Ersteres krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure in feinen etwas gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 178—179° C., letzteres aus heissem Wasser in feinen, gelblich gefärbten Nadelchen, vom Schmelzpunkte 237—248° C.

Die Verbindungen der Ketone und Ketonsäuren mit der Thio-glycolsäure werden sowohl durch 5-procentige, als auch durch sehr stark verdünnte Permanganatlösung unter Rückbildung des Ketons, Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure und Bildung von Essigsäure, vollständig zerlegt.

Die vorstehende Arbeit ist zum Theil im Laboratorium des Hrn. Prof. Baumann in Freiburg<sup>1)</sup> und im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden.

Aachen, 24. Januar 1888.

Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Erlangen 1877.

## 76. Natalie Polonowska: Ueber die Oxime des Benzils.

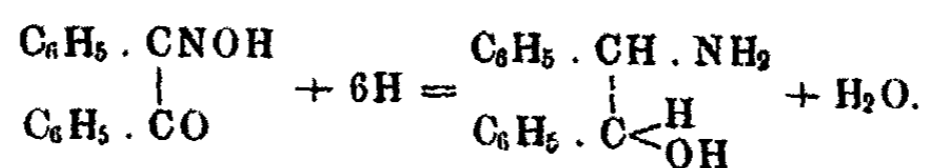
(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Prof. H. Goldschmidt das Reductionsproduct des Benzoinoxims, das Diphenyloxäthylamin,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ , beschrieben. Ich habe des weiteren Oxime des Benzils der Reduction unterworfen, und erlaube mir über die erhaltenen Resultate Mittheilung zu machen, da ich meine Arbeit gegenwärtig nicht fortsetzen kann.

## Reduction des Benzilmonoxims.

Das Benzilmonoxim,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CNOH \cdot C_6H_5$ , wurde in der für die Reduction der Oxime angegebenen Weise in alkoholischer Lösung mit  $2\frac{1}{2}$  pCt. Natriumamalgam bei Anwesenheit von Essigsäure reducirt. Aus der Reaktionsmasse liess sich ein basischer Körper isoliren, der aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt  $161^\circ$  bildete. Dies deutete darauf hin, dass hierbei Diphenyloxäthylamin entstanden war.

Die Bildung dieses Körpers erklärt sich sehr leicht, wenn man annimmt, dass der Wasserstoff nicht allein auf die Isonitrosogruppe, sondern auch auf den Carbonylsauerstoff des Benzilmonoxims eingewirkt hat.



Durch die Analyse und Vergleichung der Derivate wurde in der That nachgewiesen, dass sich Diphenyloxäthylamin gebildet hatte.

0.1108 g gaben 6.5 ccm feuchten Stickstoff bei  $16^\circ$  und 720 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	6.48	6.57 pCt.

Das salzsaure Salz glich im Aussehen dem des Diphenyloxäthylamins und besass auch den Schmelzpunkt desselben,  $210^\circ$ .

Durch die Einwirkung von Jodmethyl entstand eine Dimethylverbindung, die alle Eigenschaften des analogen Derivates des Diphenyloxäthylamins besass.

Das Platindoppelsalz wurde analysirt.

0.1348 g der bei  $110^\circ$  getrockneter Substanz gaben 0.0296 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{16}H_{19}NO, HCl)_2 PtCl_4$
Pt	21.92	21.81 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 492.

Damit ist das Vorliegen von Diphenyloxäthylamin bewiesen.

Neben dieser Verbindung wurden auch sehr geringe Mengen einer bei 128° schmelzenden Base erhalten, die sich durch ihre grössere Löslichkeit in Aether von Diphenyloxäthylamin unterschied, doch konnte sie der schlechten Ausbeuten wegen nicht näher untersucht werden.

Kürzlich haben Braun und V. Meyer<sup>1)</sup> angegeben, dass sie durch Reduction des Benzilmonoxims mit Zinn und Salzsäure das Tetraphenylaldin,  $(C_6H_5)_4C_4N_2$ , erhalten haben. Von diesem Körper konnte ich bei der oben angegebenen Weise des Reducirens nichts beobachten, hingegen habe ich schon vor einigen Monaten bei Reduction des Benzildioxims ( $\beta$ -Diphenylglyoxim) diese Verbindung erhalten.

#### Reduction des $\beta$ -Diphenylglyoxims.

$\beta$ -Diphenylglyoxim, nach der Vorschrift von H. Goldschmidt<sup>2)</sup> bereitet, wurde in alkoholischer Lösung mit 2½ pCt. Natriumamalgam und Essigsäure reducirt. Hierbei trat Erwärmung ein, weshalb es rathsam ist, unter Kühlung zu arbeiten. Die Flüssigkeit färbte sich zuerst grün, später hellgelb, und dabei schied sich eine grüngelbe, harzige Masse aus. Nach Beendigung der Reduction wurde in Wasser gegossen und von unangegriffenem Oxim und dem Harz abfiltrirt. Aus dem Filtrat fiel mit Natron ein weisser, flockiger Körper aus, der aber äusserst unbeständig war, da er rasch verharzte. Durch Extraction mit Aether liess er sich auch nicht gewinnen, da nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nur ein Harz zurückblieb. Ein Salz dieser Verbindung liess sich auch nicht isoliren. Ich kann das Studium dieser Substanz, die wahrscheinlich das Diphenyläthylendiamin,  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$  ist, gegenwärtig nicht fortsetzen, doch soll dieselbe im hiesigen Laboratorium neuerdings in Angriff genommen werden.

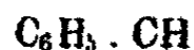
Der Rückstand von der Filtration, aus Diphenylglyoxim und dem Harz bestehend, wurde mit Natronlauge behandelt, wobei ersterer Körper in Lösung ging. Dann wurde das zurückbleibende Harz in heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten schieden sich gelbliche, glänzende Nadelchen aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wurden. Sie besaßen den Schmelzpunkt 240 bis 241°. In concentrirter Salzsäure lösten sie sich in der Wärme, in verdünnten Säuren und Alkalien sind sie unlöslich. Heisser Alkohol und Aether nehmen wenig davon auf.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 19.

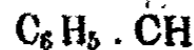
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2176.



Ich vermuthete zuerst, dass sich vielleicht ein Imid der Formel



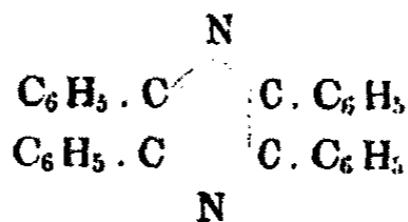
NH gebildet hatte. Dagegen sprach die Unfähigkeit des



Körpers, mit Essigsäureanhydrid und salpetriger Säure zu reagiren. Demnach musste wohl der Stickstoff in nitrilartiger Bindung enthalten

sein. Ein Nitril der Formel  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \\ | \\ \text{N} \end{array}$  schien nicht wahrscheinlich,

vielmehr liess sich eher vermuthen, dass ein ketinartiger Körper der Formel



entstanden war. Die Analyse sprach für das Vorliegen dieser Verbindung.

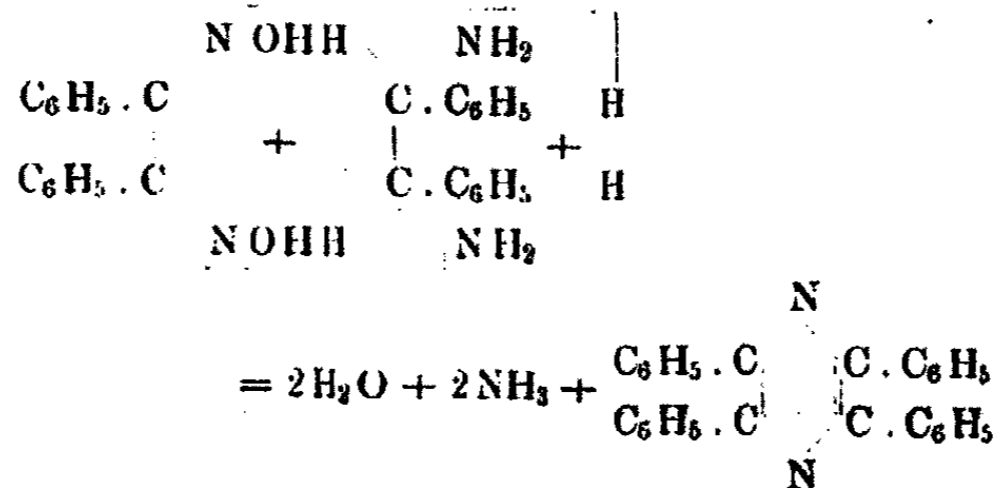
- I. 0.1283 g gaben 0.4084 g Kohlensäure und 0.0637 g Wasser.
- II. 0.117 g gaben 0.3688 g Kohlensäure und 0.0561 g Wasser.
- III. 0.1057 g gaben 7.1 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 721.5 mm Druck.

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2$
	I.	II.	III.	
C	86.60	86.00	—	87.50 pCt.
H	5.51	5.32	—	5.21 »
N	—	—	7.17	7.28 »

Da die oben angegebene Formel mit derjenigen des Tetraphenylaldins von Braun und V. Meyer identisch ist, wandte sich Hr. Prof. Goldschmidt an Hrn. Prof. V. Meyer mit der Bitte um Angabe der näheren Eigenschaften des Tetraphenylaldins. Hr. Prof. V. Meyer hatte die Güte, diesem Wunsche zu willfahren und gab auch eine charakteristische Reaction des Aldins an. Dieses soll sich nämlich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe lösen. Ich untersuchte den von mir erhaltenen Körper in dieser Hinsicht und beobachtete dieselbe Farbenreaction. Da auch der Schmelzpunkt ziemlich übereinstimmt, so ist wohl das Reductionsproduct des  $\beta$ -Diphenylglyoxims mit dem Tetraphenylaldin als identisch zu betrachten.

Hinsichtlich seiner Entstehung ist vielleicht die folgende Hypothese zulässig: 1 Molekül Diphenylglyoxim reagirt mit 1 Molekül Diphenyläthylendiamin und 2 Atomen Wasserstoff unter Abspaltung von

2 Molekülen Wasser und 2 Molekülen Ammoniak, wie dies folgende Gleichung versinnbildlicht:



Die Abspaltung von Ammoniak tritt wirklich ein. Beim Versetzen der Reductionsflüssigkeit mit Natronlauge ist starker Ammoniakgeruch wahrzunehmen.

Die Ausbeute an Tetraphenylaldin ist nur gering.

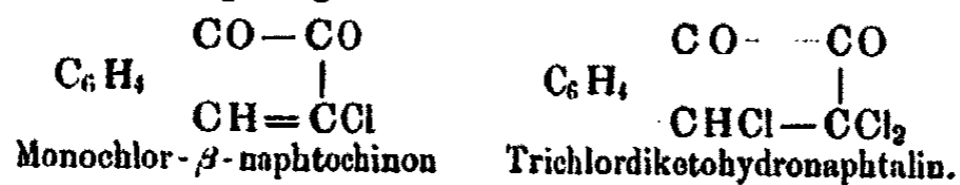
Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

#### 77. Th. Zincke: Untersuchungen über $\beta$ -Naphtochinon V.

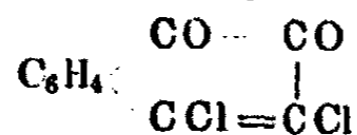
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

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

Aus dem  $\beta$ -Naphtochinon lässt sich, wie Fröhlich und ich gezeigt haben<sup>1)</sup>, je nach den eingehaltenen Bedingungen ein Monochlor- oder ein Trichlorderivat gewinnen; letzteres entsteht aus dem ersteren durch Anlagerung von 2 Atomen Chlor:



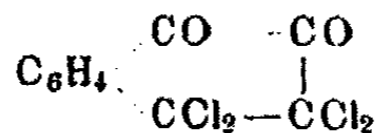
In ganz ähnlicher Weise können aus dem  $\beta$ -Amidonaphthol durch Einwirkung von Chlor zwei verschiedene Verbindungen erhalten werden; die mit Chlor behandelte Flüssigkeit giebt bei sofortiger Fällung mit Wasser Dichlor- $\beta$ -naphtochinon,



über welches wir bereits früher das Wesentlichste mitgeteilt haben;

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2493 und XX, 2890.

bleibt dagegen die chlorhaltige Flüssigkeit einige Tage stehen, so wird durch Wasser das Hydrat eines Tetrachlorids,  $C_{10}H_4Cl_4O_2$ , gefällt. Dasselbe kann seinem ganzen Verhalten nach nichts anderes sein, als gechlortes Diketon, es muss wie das oben erwähnte Trichlorid auf ein Hydronaphtalin zurückgeführt und als Tetrachlor-diketohydronaphtalin, entsprechend der Formel



bezeichnet werden.

Jedenfalls entsteht dasselbe aus dem Dichlor- $\beta$ -naphtochinon durch Anlagerung von 2 Atomen Chlor, doch ist es uns nicht gelungen, es aus dem letzteren durch Behandeln mit Chlor in essigsaurer Lösung darzustellen. Der Grund dieses Misserfolges liegt wohl in der Schwerlöslichkeit des Dichlor- $\beta$ -naphtochinons, resp. darin, dass dasselbe gleich nach der Bildung aus dem *o*-Amidonaphtol in Form eines Hydrates in der essigsauen Lösung enthalten ist und dann leichter Chlor addirt.

In seinem allgemeinen Verhalten gleicht das Tetrachlordiketon,  $C_{10}H_4Cl_4O_2$ , in sehr vielen Beziehungen dem früher beschriebenen Trichlorderivat,  $C_{10}H_5Cl_3O_2$ ; aus der essigsauen Lösung wird es durch Wasser in Form eines Hydrates gefällt, doch lässt sich aus diesem ohne Schwierigkeit die wasserfreie Verbindung erhalten und in reinem Zustande darstellen.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten des Tetrachlordiketons gegen Alkohol; damit in Lösung gebracht, nimmt es sofort Alkohol auf und geht in eine ziemlich beständige Verbindung über, welche sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren des Hydrates aus Alkohol bildet. Durch Erhitzen der Verbindung kann der Alkohol wieder ausgetrieben werden, trotzdem dürfte er wohl nicht in Form von Krystallalkohol angenommen werden können, sondern in Verbindung mit Carbonyl, wie es die Formel  $OH \cdot C \cdot OC_2H_5$  ausdrückt. Es folgt dieses aus dem Verhalten der Verbindung gegen Alkalien, welches ein durchaus anderes ist, als das des Hydrates oder wasserfreien Diketons.

Sowohl das Hydrat als auch das wasserfreie Tetrachlordiketon sind in kohlen saurem Alkali unter Bildung von Säuren löslich, während das Alkoholat darin unlöslich ist; scheinbar bleibt es ganz unverändert, ist aber doch nach einiger Zeit in einen anderen hübsch krystallisirenden Körper übergegangen. Aehnlich ist das Verhalten des Tetrachlordiketons gegen andere Alkohole, die entstehenden Verbindungen sind aber weniger charakteristisch, die Methylalkoholverbindung ist leicht löslich und krystallisirt schwierig, die Propylalkoholverbindung ist bis jetzt ölig geblieben; von

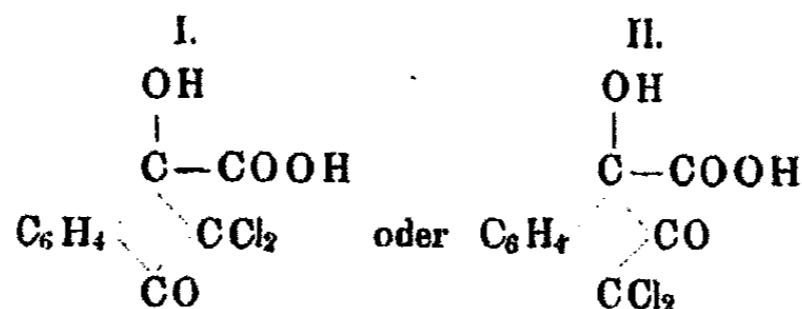
kohlensaurem Natron werden aber beide in sehr gut krystallisierende Verbindungen übergeführt.

Keinen der hier erwähnten Körper, weder die Alkoholate noch deren Umwandlungsproducte, konnte ich bis jetzt eingehend untersuchen, hoffe aber in nächster Zeit dazu kommen zu können.

Die leichte Bildung und die relative Beständigkeit des Aethylates, welches anfangs ganz übersehen wurde, haben Fröhlich und mich mehrfach irre geführt. Zur Reinigung des Tetrachlorids benutzten wir auch verdünnten Alkohol, wodurch jedenfalls mehr oder weniger Alkoholat gebildet wurde, und so fanden wir bei der Untersuchung der Hydrate nicht allein verschiedene Schmelzpunkte, sondern auch verschiedene Löslichkeit in kohlensaurem Natron. Bei der dann folgenden Behandlung mit Aetzalkalien ging aber auch das Alkoholat in Lösung und seine Umsetzungsproducte mischten sich den anderen einfacheren bei. (Vergl. unten.)

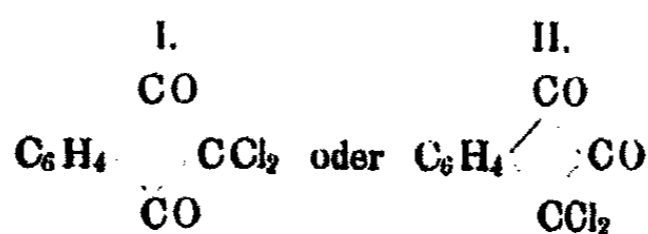
Was nun die oben erwähnte Einwirkung von Alkali auf das Tetrachlordiketon resp. auf Hydrate desselben angeht, so verläuft diese einerseits wie bei dem Dichlor- $\beta$ -naphthochinon, also unter Bildung einer Oxycarbonsäure, andererseits wie bei dem Tetrachlorketohydrindonaphten unter Bildung einer dreifach gechlorten Ketosäure.

Die entstehende Oxysäure enthält indessen nur noch 2 Atome Chlor, die beiden anderen Atome sind bei der Einwirkung von Alkali durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt, sie besitzt die Zusammensetzung  $C_{10}H_6Cl_2O_4$  und muss durch die Formel



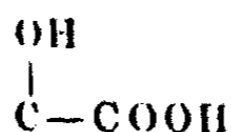
ausgedrückt werden.

Ihr Verhalten steht mit diesen Formeln ganz im Einklang, sie giebt eine Acetylverbindung und geht durch Oxydation unter Abspaltung von Kohlensäure in ein Keton  $C_9H_4Cl_2O_2$  über, welches obigen Formeln entsprechend durch



ausgedrückt werden muss.

Die Frage, welche von den gegebenen<sup>1)</sup> Formeln die richtige sei, sollte durch ein Studium der Umwandlungsproducte der zuletzt erwähnten Verbindung entschieden werden, sie hat indessen auf einem anderen Wege ihre Lösung gefunden. Bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Chloroxynaphthochinon haben Gerland und ich<sup>1)</sup> eine Verbindung  $C_9H_4Cl_2O_2$  erhalten, welche ganz sicher identisch mit dem Oxydationsprodukt der erwähnten Oxysäure ist. Für diese Verbindung kann man aber bezüglich der Constitution nicht zweifelhaft sein, sie wird der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{matrix} \text{CCl}_2$  entsprechen und damit wäre für die



Oxysäure die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{matrix} \text{Cl}_2$  gegeben, dieselbe ist eine

Dichlorketooxyhydrindocarbonsäure.

Dann muss aber auch die aus dem Dichlortriketohydro-naphtalin erhaltene Säure<sup>2)</sup> identisch sein mit der Säure aus dem Tetrachlordiketon. Nach den im Gang befindlichen Versuchen von Dr. Gerland ist dieses in der That der Fall und werden wir bald das Nähere darüber mittheilen können.

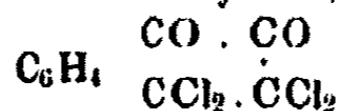
Die zweite Säure, welche bei der Einwirkung von Alkali auf dem Tetrachlorid,  $C_{10}H_4Cl_4O_2$ , entsteht, konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, auch der Methyläther ist nicht fest geworden und so kann auf die Constitution dieser Säure nur aus ihrem Oxydationsproduct geschlossen werden, sie liefert durch Behandeln mit verdünnter Chromsäure die früher beschriebene Trichlorvinylbenzoesäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{matrix} \text{CCl} = \text{CCl}_2$ , woraus folgen würde, dass ihr die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} - \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{matrix} \text{CCl} = \text{CCl}_2$  zukäme, sie also Trichlorvinylbenzoylameisensäure wäre. Die Bildung einer derartigen Säure ist leicht verständlich, die Spaltung des Ringes erfolgt unter Aufnahme der Elemente von Wasser und gleichzeitigem Austritt von Salzsäure<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3225.

<sup>2)</sup> Ebd.

<sup>3)</sup> Auf diese Weise lässt sich der Naphtalinring direct spalten und in ein Benzolderivat mit gleichviel Kohlenstoffatomen überführen, während bei der Spaltung mit Hilfe des Indonaphtenderivats (diese Berichte XX, 2053) ein Kohlenstoffatom in Form von Kohlensäure fortgenommen wird. Aus dem von Claus dargestellten Tetrachlorid,  $C_{10}H_4Cl_4O_2$ , welches ich, wie

## Tetrachlordiketonaphthalin,



Man vertheilt salzsaures *o*-Amidonaphthol in etwa der 15fachen Menge Eisessig und leitet, ohne zu kühlen, Chlor ein, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen hat und reichlich Chlor enthält, und lässt einen bis zwei Tage verschlossen stehen. Auf Zusatz von Wasser fällt jetzt ein Hydrat aus, welches man durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure reinigen kann.

Die wasserfreie Verbindung erhält man am besten durch Erhitzen dieser wasserhaltigen im Luftstrom auf 100–105° und Um-

schon früher erwähnt wurde, für orthoisomer mit dem oben beschriebenen,

also für  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CO}-\text{CCl}_2 \end{array}$  halte, entsteht in analoger Weise eine isomere,

gut krystallisirende Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3$ , welche jedenfalls  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{CO}-\text{CO}-\text{C}_2\text{Cl}_3 \end{array}$  ist. Mit Benzolderivaten, welche CO und  $\text{CCl}_2$  nebeneinander enthalten, werden sich ähnliche Umwandlungen und Spaltungen durchführen lassen und sind dieselben auch bereits beobachtet worden. Ich erinnere an die bekannte Ueberführung des Phloroglucins in Dichloressigsäure, hier entsteht gewiss als erstes Product das Hexachlorid,

$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CCl}_2 \diagdown \quad \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \diagup \quad \text{CO} \\ \text{CCl}_2 \end{array}$ , dessen Zersetzung in 3 Moleküle Dichloressigsäure leicht

verständlich ist und wie alle diese Reactionen mit der Spaltung des Chlorals verglichen werden kann. Wichtig erscheint mir in dieser Beziehung auch die Chloranilsäure, welche nach den bei anderen Phenolen von mir ge-

machten Erfahrungen zunächst des Tetrachlorid,  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \diagdown \quad \text{CCl}_2 \\ \text{CCl}_2 \diagup \quad \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}$ , liefern müsste.

Das grosse Interesse, welches derartige Chloride verdienen, hat mich veranlasst, schon vor längerer Zeit Versuche zur Darstellung derselben anzustellen; leider kann ich dieselben augenblicklich wenig fördern und möchte mir durch diese Bemerkungen die Fortführung der begonnenen Arbeiten sichern. Was das Phloroglucin angeht, so habe ich daraus neben einer dicken öligen Verbindung ein krystallisirendes Chlorid ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_3$ ?) erhalten, welches mit Wasser zusammengebracht, sofort Kohlensäure entwickelt, wobei wahrscheinlich eine neue Ringbildung stattfindet. Auch das ölige Product wird durch Wasser zersetzt, es entsteht eine schwer lösliche, aber auch leicht veränderliche krystallinische Verbindung. Aus der Chloranilsäure bildet sich leicht ein Additionsproduct, welches sich in Wasser löst, wie es scheint, ohne Verbindung.

krystallisiren des Rückstandes aus wasser- und alkoholfreiem Aether, eventuell unter Zusatz von etwas Benzin. Dieselbe bildet grosse, durchsichtige, glänzende, monokline Krystalle von schwach schwefelgelber Farbe, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig ist sie mit gelber Farbe leicht löslich, weniger löslich in Benzin.

Aus Schwefelkohlenstoff sowie aus Eisessig krystallisirt das Tetrachlorid ebenfalls gelblich gefärbt, so dass diese Farbe der Verbindung eigen zu sein scheint. Der Schmelzpunkt liegt bei 90—91°, beim Erkalten erstarrt die klare gelbliche Flüssigkeit krystallinisch und die erstarrte Masse schmilzt wieder bei 90—91°. Erhitzt man höher, so tritt Zersetzung ein, welche bei etwa 180° beginnt, es wird Chlor frei und im Rückstande befindet sich Dichlor- $\beta$ -naphthochinon. In essigsaurer Lösung mit Jodkalium erwärmt, findet Abscheidung von Jod statt und beim Erkalten krystallisirt Dichlor- $\beta$ -naphthochinon aus, die Verbindung verhält sich also ebenso, wie das von Claus dargestellte Tetrachlorid aus Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon. Zinnchlorür, sowie schwefligsaures Salz wirken ebenfalls ein, wobei Dichlor- $\beta$ -hydronaphthochinon entsteht.

#### Hydrate und Alkoholate des Tetrachlordiketohydro-naphthalins.

Nach den bisherigen Beobachtungen scheinen verschiedene Hydrate zu existiren, und ist es mir noch nicht gelungen, die hier obwaltenden Beziehungen genügend aufzuklären.

Die bei der Darstellung des Tetrachlordiketons erhaltene, durch Lösen und Wiederausfällen gereinigte Verbindung, welche bei 86° schmolz und kleine atlasglänzende Blättchen bildete, enthielt 3 Molekül Wasser. Durch Umkrystallisiren derselben aus einem Gemisch von Aether und Benzin oder auch von Aether allein wurden anfangs lange seidenglänzende, bei 90—91° schmelzende Nadeln und schliesslich grosse farblose glänzende monokline Krystalle erhalten, welche abgesehen von der Farbe ganz der wasserfreien Verbindung ähnlich waren. Beim Liegen nahmen sie bald eine gelbe Farbe an und wurden undurchsichtig; sie schmolzen ebenfalls bei 90—91°, aber unter starker Blasenbildung; in Eisessig lösten sie sich mit gelber Farbe.

Wurden die wasserfreien Krystalle in heisser Essigsäure gelöst und die Flüssigkeit mit etwa dem gleichen Volum heissen Wassers verdünnt, so schieden sich beim Erkalten atlasglänzende Nadeln oder Blättchen ab, welche bei 86—87° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, welche nur langsam vollkommen klar wurde. Dieselben enthalten nur 1 Molekül Wasser.

Am auffallendsten ist das Verhalten der erwähnten grossen Krystalle, das Aufschäumen beginnt schon bei 90—91° und kann also

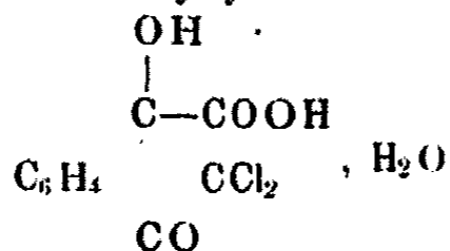
nicht durch Entweichen von Wasserdampf hervorgerufen werden; wahrscheinlich liegt hier eine Verbindung des Monohydrats mit Aether vor, wofür auch die Analysen sprechen. In chemischer Beziehung findet kein Unterschied zwischen diesen Verbindungen und der wasserfreien statt; die Hydrate lösen sich nur bedeutend leichter in kohlensaurem Natron. Mit Hydroxylamin konnte aus keiner der erwähnten Verbindungen ein Oxim erhalten werden, was in Anbetracht der leichten Hydrat- oder Alkoholatbildung verständlich ist.

Von den Alkoholaten ist nur das Aethylat untersucht worden. Dargestellt aus der wasserfreien Verbindung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es harte, völlig weisse Krystallkrusten oder isolirte säulenförmige Krystalle ohne charakteristischen Habitus: es schmilzt unter Aufschäumen bei  $103^{\circ}$ , erweicht aber meist schon etwas früher. Beim Erhitzen verliert es Alkohol; der Analyse nach ist es ein Monoäthylat.

Benzin löst die Verbindung in der Hitze leicht, beim Erkalten scheiden sich weisse verfilzte lange Nadeln ab, welche bei  $86-87^{\circ}$  schmelzen, bei weiterem Erhitzen findet Blasenbildung statt. Beim Liegen am Licht werden die weissen Krystalle gelb.

In chemischer Beziehung unterscheidet sich das Aethylat scharf von den Hydraten durch sein Verhalten gegen kohlensaures Natron, worauf bereits oben hingewiesen wurde. Von Natronlauge wird es gelöst; die alkalische Lösung enthält eine noch nicht untersuchte Säure.

Dichlordiketoxyhydrindocarbonsäure,

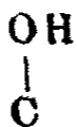


Diese Säure wird am besten durch Lösen der Diketohydrate in verdünntem kohlensaurem Natron dargestellt, wobei auch kleine Mengen der oben erwähnten Ketonsäure entstehen; beim Ansäuern der farblosen Lösungen scheidet sich der grösste Theil der Oxysäure ab, während die Ketonsäure gelöst bleibt. Durch Wiederauflösen in Soda und nochmaliges Ausfällen wird sie gereinigt und aus Aether-Benzin umkrystallisirt. Sie bildet dann grosse farblose, gut ausgebildete, monokline Krystalle, welche 1 Molekül Wasser enthalten, das durch Erhitzen ausgetrieben werden kann. Diese Krystalle schmelzen bei  $138-139^{\circ}$  unter Bildung starker Blasen, welche durch Wasserdampf hervorgerufen werden. Häufig findet man den Schmelzpunkt niedriger oder weniger constant, je nachdem das Erhitzen



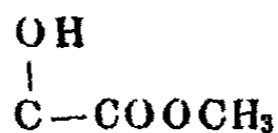
geleitet wird. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in dicken Nadeln oder kleinen Prismen, welche ebenfalls 1 Molekül Wasser enthalten, meistens aber niedriger — bei 128 — 129° — schmelzen; in Alkohol, Benzol und Eisessig ist sie leicht löslich.

Bei andauerndem Kochen mit Wasser tritt etwas Zersetzung ein, rasch beim Erhitzen mit verdünnter Sodalösung oder Barytwasser. Bei Anwendung des letzteren findet Abscheidung von kohlensaurem Baryt statt, während die Flüssigkeit sich braunroth färbt. Wahrscheinlich entsteht hier die bereits auf einem anderen Wege erhaltene



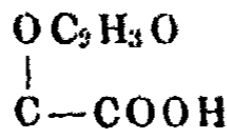
Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CCl} \end{array}$ , was bei der Untersuchung resp. Ver-

gleichung der Säure aus dem Triketon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} - \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CO} - \text{CO} \end{array}$  ent-  
den werden soll.



Der Methyläther  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CCl} \end{array}$  zeichnet sich durch grosse

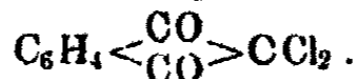
Krystallisationsfähigkeit aus; er bildet glänzende, durchsichtige monokline Krystalle von beträchtlicher Grösse; in dem gewöhnlichen Lösungsmittel ist er leicht löslich, sein Schmelzpunkt liegt bei 123 bis 124°.



Die Acetylverbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CCl}_2 \end{array}$  krystallisirt in klei-

nen säulenförmigen, wenig charakteristischen Krystallen, welche bei 126° schmelzen.

Dichlor- $\alpha$ -diketohydrindonaphthen,

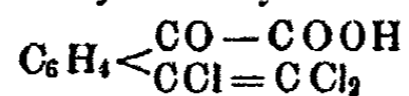


Zur Darstellung dieser Verbindung, welche aus der beschriebenen Oxysäure durch Oxydation mit verdünnter Chromsäure entsteht, ist es nicht nöthig, von der reinen Säure auszugehen. Man verwendet die mit Hilfe von kohlensaurem Natron dargestellte Lösung des Tetrachlordiketons, säuert dieselbe mit Essigsäure stark an, versetzt mit genügend Salzsäure und erwärmt gelinde mit Chromsäure, es

findet Entwicklung von Kohlensäure statt und beim Erkalten, resp. auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Hydrindoketon, gemischt mit Trichlorvinylbenzoësäure, welche aus der vorhandenen Ketonsäure entstanden ist, ab. Mit etwas Sodalösung wird die Säure entfernt und das Keton dann aus verdünntem Alkohol oder aus Aether-Benzin umkrystallisirt.

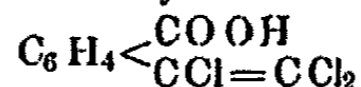
Das Dichlor- $\alpha$ -diketohydrindonaphten bildet aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisirt klein glänzende Blättchen, aus Aether-Benzinlösung krystallisirt es in dünnen grossen viereckigen, an den Ecken abgestumpften Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 124—125°, in kohlensaurem Natron ist es unlöslich, in Natronlauge löst es sich farblos unter Bildung leicht löslicher Verbindungen, welche noch nicht untersucht worden sind.

Trichlorvinylbenzoylcarbonsäure,



Wie schon erwähnt wurde, ist es nicht gelungen, diese Säure, an deren Vorhandensein nicht gezweifelt werden kann, in reinem Zustande zu erhalten oder in ein gut charakterisirtes Derivat überzuführen. Beim Lösen des Tetrachlordiketons oder dessen Hydrate in kohlensaurem Natron entsteht diese Säure nur in geringerer Menge, beim Lösen der erwähnten Verbindungen in Aetznatron dagegen in grösserer, beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheidet sie sich ölförmig aus und ist auch nach mehrmonatlichem Stehen nicht fest geworden. Ebenso ist es mit dem Methyläther, derselbe hat nur als Oel oder dickes zähes Harz erhalten werden können, doch wurde bei einigen Versuchen Abscheidung von fester Substanz beobachtet. Nach Entfernung der öligen Producte krystallisirte dieselbe in sehr gut ausgebildeten grossen monoklinen Krystallen, welche bei 82° schmelzen. Den Analysen zufolge kann diese Verbindung nicht der Methyläther der Ketonsäure sein, sie enthält auf 12 Kohlenstoffatome 3 At. Chlor und ist wahrscheinlich auf ein Umwandlungsproduct des Aethylats, welches dem angewandten Hydrat beigemischt war, zurückzuführen.

Trichlorvinylbenzoësäure,



Diese Säure entsteht bei der Oxydation der Ketonsäure und wird am einfachsten durch Lösen des Tetrachlordiketons in Natronlauge, Ansäuern mit Essigsäure und Erwärmen der sauren Lösung mit Chromsäure dargestellt. Durch Lösen in kohlensaurem Natron, Wiederausfällen und Umkrystallisiren aus Essigsäure wird sie gereinigt.

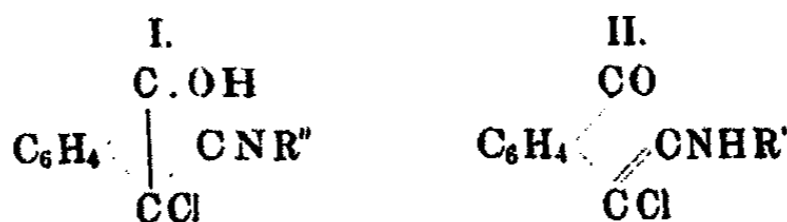
Die so erhaltene Säure stimmt in allen Eigenschaften mit der aus Tetrachlorketoindonaphten <sup>1)</sup> erhaltenen überein; sie schmilzt bei 160—161°, der Methyläther bei 74—75°. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht *o*-Aethylbenzoesäure.

Das Diketon  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} CCl_2$  haben Frölich und ich schon früher in Händen gehabt, ohne es indessen richtig zu deuten. Bei

der Untersuchung des Dichlorketons  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CCl \end{matrix}$  fanden wir <sup>2)</sup>,

dass ein Chloratom leicht gegen einen Aminrest und dieser wieder gegen Hydroxyl ausgetauscht werden konnte; es liess sich aber nicht feststellen, welches der beiden Chloratome austauschbar sei, auch nicht, ob bei der Bildung dieser Derivate, ähnlich wie bei dem  $\beta$ -Naphtochinon, eine Verschiebung eines Wasserstoffatoms stattgefunden hatte.

Bei der Annahme, dass das dem Carbonyl benachbarte Chloratom ausgetauscht werde, kamen demnach zwei Formeln in Betracht:



Um zwischen diesen Formeln entscheiden zu können, wurde das aus den Aminen dargestellte Hydroxylderivat mit Phosphor-pentachlorid behandelt und dabei eine Verbindung erhalten, welche

wir für  $C_9H_4Cl_2O, H_2O$  hielten und als  $C_6H_4 \begin{matrix} CCl \\ \diagdown \\ CO \\ \diagup \\ CCl \end{matrix}$  interpretiren wollten.

Die auf diesem Wege dargestellte Verbindung ist nun identisch mit dem Dichlordiketon  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} CCl_2$ , womit auch die damals ausgeführten Analysen stimmen. (Gefunden C 50.39; H 2.60; Cl 33.31 pCt. Berechnet C 50.23; H 1.86; Cl 33.02 pCt.)

Die Constitution der aus dem Dichlorketon,  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ CCl \\ \diagup \\ CCl \end{matrix}$  dargestellten Verbindungen ergibt sich jetzt ohne Weiteres; nicht das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2053.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1265.

in  $\beta$ -Stellung befindliche Chloratom, sondern das andere Chloratom ( $\alpha 2$ ) wird ausgetauscht und eine Wanderung des Wasserstoffatoms findet nicht statt; die Formeln für die Aminderivate und das Hydroxyderivat würden sein:



Das Phosphorpentachlorid hat einfach direct Chlor abgegeben, wodurch COH in CO übergeführt worden ist, unter gleichzeitiger Lösung der doppelten Bindung und Anlagerung von 1 Atom Chlor. In der That kann das Hydroxyderivat in essigsaurer Lösung durch Einleiten von Chlor mit Leichtigkeit in  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \langle \text{CO} \rangle \end{array} \text{CCl}_2$  übergeführt werden.

In derselben Weise mit Brom behandelt, liefert jenes Hydroxyderivat das von Gerland und mir<sup>1)</sup> aus dem Chloroxy- resp. Bromoxynaphtochinon auf verschiedene Weise dargestellte gemischte Derivat  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \langle \text{CO} \rangle \end{array} \text{CBrCl}$  und kann daher wohl bezüglich der Formulierung des ersteren kein Zweifel aufkommen.

#### 78. C. Graebe: Ueber Phenylsalicylsäure und Diphenylketonoxyd.

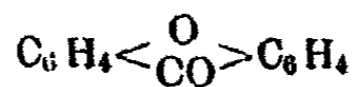
(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die Frage nach der Constitution der Körper der Euxanthongruppe noch bestimmter wie bisher beantworten zu können, schien es mir wichtig, nicht nur in Betreff des Verhaltens sondern auch in Bezug der Bildungsweise entscheidende Gründe aufzufinden. Da sich aus meinen Versuchen ergibt, wie ich in einer Arbeit von Bohn und mir über Galloflavin angeführt habe<sup>2)</sup>, dass die Orthophenylbenzoesäure nicht in Diphenylketonoxyd übergeht und dadurch diese früher zu Gunsten der Lactonformel angeführte Thatsache wegfällt, so lässt sich aus den bekannten Bildungsweisen der Körper der Euxanthongruppe kein Rückschluss auf ihre Constitution herleiten.

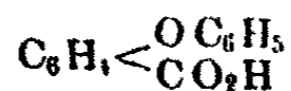
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3227.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2331.

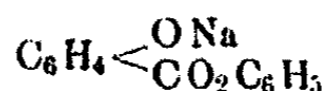
Das Diphenylenketonoxyd, in folgender Weise



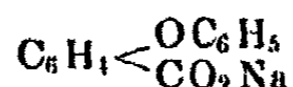
aufgefasst, steht nun zu der Phenylsalicylsäure



in derselben Beziehung wie das Anthrachinon zur Benzoylbenzoësäure. Es war daher zu erwarten, dass die Phenylsalicylsäure durch Verlust von 1 Molekül Wasser leicht und glatt in Diphenylenketonoxyd übergehe. Um die Richtigkeit dieser Ansicht prüfen zu können, war es nun erforderlich, zuerst die bisher unbekannte Phenylsalicylsäure darzustellen. Dieselbe ist bisher offenbar deshalb nicht erhalten worden, weil sie sich nicht durch directe Einführung von Phenyl gewinnen lässt wie die Methyl oder Aethyl enthaltenden Aethersäuren. Eine von mir vor längerer Zeit aufgefundene Umwandlung<sup>1)</sup> von Gaultheriaöl in Methylsalicylsäure bot jedoch Aussicht, auch obige Säure darzustellen. Ich hatte beobachtet, dass beim Auflösen von Natrium in bis zum Sieden erhitzten Salicylsäuremethyläther eine ziemlich beträchtliche Menge Methylsalicylsäure gebildet wird. Der Natriumsalicylsäuremethyläther verwandelt sich in methylsalicylsaures Natrium. Dieselbe Reaction erfolgt auch beim Salol. Der Natriumsalicylsäurephenyläther



geht in phenylsalicylsaures Natrium



über. Um diese Umwandlung zu bewirken, trägt man die berechnete Menge Natrium in kleinen Stücken in Salol ein, welches man in einem Oelbad bis auf 280—300° erwärmt hat. Die ersten Stücke Natrium bewirken eine heftige Reaction, dann lässt sie bei weiterem Eintragen des Metalls nach. Er wurde noch so lange auf 280—300° erwärmt, dass die Zeit der Einwirkung eine Stunde dauerte. Nach dem Erkalten wurde zuerst etwas Alkohol zugegeben, da gewöhnlich etwas Natrium unverändert geblieben war und dann mit Wasser ausgezogen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Product in kohlensaurem Natron gelöst und die filtrirte Lösung von Neuem gefällt. Die sich ausscheidende Phenylsalicylsäure war noch etwas gefärbt und schmolz 3—4° niedriger wie die ganz reine Säure. Doch gab sie bei der Analyse sofort richtige Zahlen. Bei meinen bisherigen Versuchen wurde 25—30 pCt. Ausbeute erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 142, 327.

Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} O C_6H_5 \\ CO_2H \end{matrix}$		Gefunden
C	72.90	72.81 pCt.
H	4.67	4.80 »

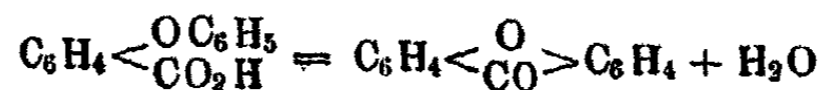
Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie farblos. Die Phenylsalicylsäure krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 113°. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, in kochendem Wasser löst sie sich, aber in sehr geringer Menge. Unter heissem Wasser schmilzt sie. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Eisenchlorid färbt sie in der Kälte gar nicht. Die Säure destillirt bei 355°, doch wird dabei ein geringer Theil zersetzt und die übergegangene Säure enthält etwas Diphenylenketonoxyd beigemengt. Sie wird so schön farblos erhalten. Das in Wasser schwer lösliche weisse Silbersalz entspricht der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} O C_6H_5 \\ CO_2 Ag \end{matrix}$

Berechnet		Gefunden
Ag	33.3	33.4 pCt.

Mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff wurde ein flüssiger Methyläther erhalten, welcher in Alkalien unlöslich ist. Die Phenylsalicylsäure kann daher keine Hydroxylgruppe enthalten. Beim Erhitzen mit Aetzbaryt wird ein Destillat erhalten, welches aus fast vollkommen reinem Phenyläther besteht. Derselbe erstarrte leicht, zeigte ohne Reinigung den Schmelzpunkt 25° und lieferte das bei 58.5° schmelzende Bromderivat. Die Ausbeute an Phenyläther war nicht sehr reichlich, da ein Theil der Substanz bei der Destillation verkohlte.

Der Uebergang der Phenylsalicylsäure in Diphenylenketonoxyd erfolgt durch concentrirte Schwefelsäure äusserst leicht und man erhält fast quantitative Ausbeuten. Diese Reaction vollzieht sich langsam in der Kälte. Phenylsalicylsäure in dem zehnfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure gelöst, wobei sich diese gelbbraun färbt, war nach 2 Stunden zu etwa ein Drittel umgewandelt. Bei einer anderen Probe, welche 6 Stunden bei ungefähr 15° gestanden hatte, war der grössere Theil verwandelt, und eine dritte Probe enthielt nach 24 Stunden keine unveränderte Säure mehr. Bei Wasserbadtemperatur war nach 10 Minuten nur sehr wenig Phenylsalicylsäure dem gebildeten Diphenylenketonoxyd beigemengt und bei halbstündigem Erhitzen auf 100° oder während 4—5 Minuten auf 150° war von ersterer nichts mehr vorhanden. Der so erhaltene in Natronlauge unlösliche Körper stimmt in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen mit Diphenylenketonoxyd überein.

Diese Bildungsweise, welche der Gleichung



entspricht, darf wohl als weiterer entscheidender Beweis zu Gunsten der Ketonformel des Diphenylketons denjenigen angereicht werden, die Feer und ich aus dem Verhalten dieses Körpers hergeleitet hatten.

Genf. Universitätslaboratorium.

79. B. Kühn und Ed. Henschel: Ueber substituirte Biurete.  
(Eingegangen am 7. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mono- und disubstituirte aromatische Harnstoffe addiren sich zu aromatischen Cyansäureäthern (Phenyl- und *p*-Tolyl-Isocyanat) unter Bildung substituirter Biurete:

1.  $\text{CONR} + \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHR} = \text{NHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHR}$ ;
2.  $\text{CONR} + \text{CO} \cdot (\text{NHR})_2 = \text{NHR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NR} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHR}$ .

#### Triphenylbiuret

entsteht durch Auflösen von Diphenylharnstoff in einer überschüssigen Menge heissen Phenylecyanates und  $\frac{1}{2}$ —1stündiges Digeriren der klaren Lösung bei 150°. Beim Erkalten scheidet sich der erwartete Körper krystallinisch ab und zeigt aus Alkohol umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 147—148°. Bei höherem Erhitzen tritt regressiv Zersetzung in Phenylecyanat und Diphenylharnstoff ein.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	Gefunden			
C	72.50	72.51	72.71	—	— pCt.
H	5.13	5.4	5.5	—	— „
N	12.6	—	—	12.8	12.63 „

Der Körper ist von Hofmann<sup>1)</sup> aus Diphenyldicyanat und Anilin bereits früher vom Schmelzpunkt 147° gewonnen worden.

#### $\alpha$ -Diphenylbiuret

bildet sich auf analoge Weise beim Digeriren von Monophenylharnstoff mit Phenylecyanat bei 120°. Nebenbei entsteht in geringer Menge ein hochschmelzender Körper. Der Schmelzpunkt des Biuretes liegt bei 208—210°.

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte IV, 246.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_2$	Gefunden
N 16.47	16.86 pCt.

Hofmann <sup>1)</sup>, der die fragliche Verbindung aus Diphenyldicyanat und Ammoniak dargestellt hat, giebt den Schmelzpunkt 210° an.

#### Phenyl-*p*-Ditolybiuret.

Man löst *p*-Ditolylharnstoff vom Schmelzpunkt 259° in überschüssigem, heissem Phenylecyanat auf und digerirt  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 160—170°. Das beim Erkalten abgeschiedene Biuret schmilzt aus Alkohol umkrystallisirt bei 140°.

Ber. für $C_{22}H_{21}N_3O_2$	Gefunden
C 73.53	73.9 73.7 pCt.
H 5.8	6.4 5.88 »

#### Phenyl-Benzyl-*p*-Tolybiuret.

Benzyl-*p*-Tolylharnstoff vom Schmelzpunkt 180—181° — derselbe wird leicht aus Benzylamin und *p*-Tolylycyanat <sup>2)</sup> erhalten — löst sich schon unter 100° in Phenylecyanat auf. Nach einstündigem Digeriren der Lösung bei 100° wird erkalten gelassen und mit Ligroin das erwartete Biuret ausgefällt. Es bildet so eine amorphe harzige Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 95—104° gewonnen wird.

Ber. für $C_{22}H_{21}N_3O_2$	Gefunden
N 11.69	11.48 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 246.

<sup>2)</sup> Das *p*-Tolylycyanat wurde analog W. Hentschel's Phenylecyanat-Synthese aus salzsaurem *p*-Toluidin und Phosgen dargestellt. Die Reaction verläuft jedoch hierbei nicht so glatt, wie in der Phenylreihe, was auch W. Frentzel, der unabhängig von uns denselben Versuch kürzlich ausgeführt hat, im letzten Hefte dieser Berichte Seite 411 bestätigt. Wir erhielten beim Ueberleiten eines starken Phosgenstromes über geschmolzenes salzsaures *p*-Toluidin neben geringen Mengen Cyanates zum grössten Theil Ditolylharnstoff, welcher erst durch abermalige Behandlung mit Phosgen in das Cyanat übergeführt wurde. Man verfährt daher, wie wir uns durch mehrere Versuche überzeugt haben, am zweckmässigsten so, dass man *p*-Ditolylharnstoff, den man schon aus blosser, zum Schmelzen gebrachten Toluidin durch Behandeln mit Phosgen leicht erhält, in einer Retorte schmilzt und der Wirkung eines kräftigen Phosgenstromes aussetzt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Vermeidung von Verstopfungen, welche leicht durch sublimirendes Toluidin oder sublimirenden Harnstoff herbeigeführt werden können, empfiehlt sich die Anwendung weithalsiger Retorten und sehr weiter Abzugsröhren. Der Siedepunkt des von uns gewonnenen *p*-Tolylycyanates wurde nach zweimaliger Rectification bei 187° unter 0.751 m Druck gefunden. Das von Hofmann (diese Berichte III, 653) aus *p*-Tolylurethan dargestellte *p*-Tolylycyanat siedet bei 185°.



*p*-Tritolylbiuret

wird analog wie Triphenylbiuret aus *p*-Tolylcyanat und *p*-Ditolylharnstoff gewonnen. Schmelzpunkt 155—156°. Bei höherem Erhitzen tritt regressive Zersetzung ein.

Ber. für $C_{23}H_{23}N_3O_2$		Gefunden		
C	73.99	73.7	74.3	— pCt.
H	6.16	6.63	6.6	— „
N	11.26	—	—	11.6 „

*o-p*-Ditolylbiuret

entsteht beim Erhitzen von Mono-*p*-Tolylharnstoff vom Schmelzpunkt 176° mit überschüssigem *p*-Tolylcyanat bei 150—160°. Die aus verdünntem Alkohol erhaltenen weissen Nadeln sintern bei 210° zusammen und schmelzen zwischen 216 und 224°.

Ber. für $C_{18}H_{17}N_3O_2$		Gefunden	
N	14.8		15.2 pCt.

Diphenyl-*p*-Tolylbiuret

wird erhalten aus Diphenylharnstoff und *p*-Tolylcyanat bei 1stündigem Erhitzen auf 160—170°. Schmelzpunkt 214—216°.

Ber. für $C_{21}H_{19}N_3O_2$		Gefunden	
N	12.17		12.47 pCt.

Diphenyldimethylharnstoff  $CO(NC_6H_5 \cdot CH_3)_2$  geht weder mit Phenyl- noch mit *p*-Tolylcyanat eine Verbindung ein.

## 80. Roland Scholl: Umwandlung von Ketoximen in Pseudonitrole.

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

Die interessantesten, von V. Meyer entdeckten Pseudonitrole<sup>1)</sup> gehörten bisher zu den schwierigst zugänglichen Substanzen. Die Umwandlung der secundären Alkyljodide in die entsprechenden Nitroderivate und deren Nitrosirung zu Pseudonitrolen bilden ebenso umständliche als verlustreiche Operationen. Da ausserdem die erste Phase derselben für die höheren Homologen sehr bald nicht mehr durchführbar ist, so beschränkt sich wohl aus diesem Grunde unsere

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 175, 120 und 180, 133.

Kenntniss der Pseudonitrole auf die beiden ersten Glieder der Propyl- und Butylreihe.

Einige Versuche über die Constitution der Knallsäure, welche ich im vergangenen Semester auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hantzsch unternahm, führten mich dazu, die Einwirkung von Brom auf Acetoxim zu studiren. Ich erhielt dabei unerwartete Resultate, welche mich von dem ursprünglichen Ziele ablenkten, dagegen zu einer bequemen Darstellungsmethode der Pseudonitrole führten.

Bringt man Brom zu einer alkalischen Acetoximlösung, so bemerkt man sofort die Ausscheidung eines blau gefärbten Oeles, bei welchem indess die blaue Farbe nichts wesentliches ist, sondern durch die Beimengung eines in geringen Mengen mitgebildeten Nebenproductes bedingt wird<sup>1)</sup>.

Diese so auffällige Blaufärbung führte mich auf den Gedanken, dass sich bei dem angegebenen Prozesse vielleicht das Propylpseudonitrol in geringer Menge mitgebildet haben könnte, da die Pseudonitrole bekanntlich ihren Lösungen eine intensiv blaue Farbe ertheilen.

Eine derartige partielle Umwandlung von Acetoxim in Propylpseudonitrol:



durch unterbromigsaures Natron erscheint nicht unwahrscheinlich; es könnte ein Theil des Acetoxims durch die oxydirende Wirkung des unterbromigsauren Natrons unter Abgabe von Stickstoffoxyden zerfallen, und diese letzteren in statu nascendi noch unverändertes Acetoxim in Propylpseudonitrol überführen, in ähnlicher Weise, wie nach V. Meyer schon bei der Einwirkung von Kalilauge auf Nitroäthan und nachherigem Ansäuern zum Theil Aethylnitrolsäure entsteht<sup>2)</sup>.

War die obige Vermuthung richtig, so konnte man erwarten, dass sich auch beim Einleiten von Stickstoffoxyden in Acetoximlösungen Propylpseudonitrol bilde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Leitet man Salpetrigsäureanhydrid in eine ätherische Acetoximlösung — in anderen Lösungsmitteln gelingt die Reaction nicht oder schlecht — so beginnen sich nach etwa 20 Minuten aus der dunkelgrün gewordenen Flüssigkeit Gasblasen von Stickoxyd zu entwickeln. Unterbricht man jetzt das Einleiten, so färbt sich die

<sup>1)</sup> Nach Möhlau und Hoffmann (diese Berichte XX, 1505) ist das betreffende Oel im wesentlichen der Unterbromigsäureester des Acetoxims; dieselben erhielten bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acetoxim ebenfalls blau gefärbte Oele.

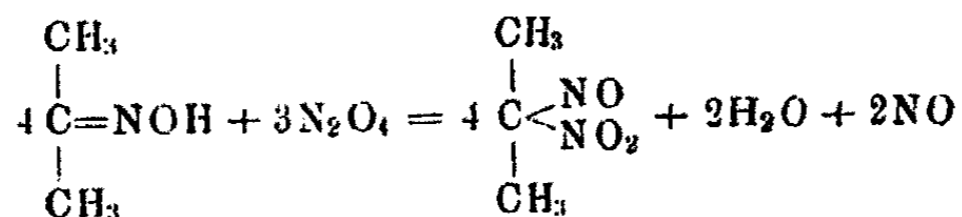
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 175, 89.

ätherische Lösung allmählich intensiv blau und nach dem Waschen mit Natronlauge und Abdunsten des Aethers erhält man nahezu chemisch reine Krystalle von Propylpseudonitrol.

Da die Beobachtung des Reactionsverlaufes zu der Vermuthung führte, dass weniger das Stickstofftrioxyd, als vielmehr das demselben beigemengte Stickstofftetroxyd das wirkende Agens sei, so wurde der Versuch mit Stickstofftetroxyd allein angestellt. Beim Einleiten dieses Gases beginnt die Reaction unter Gasentwicklung sofort; da man indess auch so keinen sicheren Anhaltspunkt für das Ende der Reaction hat, arbeitet man mit flüssigem Stickstofftetroxyd in berechneten Mengen und verfährt so, dass man 1 Theil (4 Mol.) Acetoxim in 20 Theilen Aether löst und etwas weniger als die berechnete Menge (0.94 Theile = 3 Mol.) Stickstofftetroxyd dazubringt. Diese Lösung bleibt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung so lange stehen, bis sie eine tiefblaue Farbe angenommen hat und kein Gas mehr entwickelt. Hierauf wäscht man zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und verdunstet den Aether im Vacuum. Es hinterbleiben farblose Krystalle, die von geringen öligen Beimengungen durch Abpressen auf dem Thonteller befreit werden und alsdann das chemisch reine Pseudonitrol vom Schmelzpunkt  $76^{\circ}$  und sämtlichen von V. Meyer angegebenen Eigenschaften darstellen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_3H_7N_2O_3$	Gefunden
N 23.75	23.69 pCt.

Man erhält so aus 5 g Acetoxim 2 g, d. h. 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Propylpseudonitrol nach der Gleichung:



Diese Darstellungsmethode eines Pseudonitrols aus dem zugehörigen Oxim scheint sich auf sämtliche Homologe ausdehnen zu lassen.

Butylpseudonitrol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{array} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  aus Methyläthylketoxim

entsteht in vollständig gleicher Weise; aus 2 g Methyläthylketoxim und 1.6 g flüssigen Stickstofftetroxyds erhält man ca. 1 g Butylpseudonitrol, was einer Ausbeute von 33 pCt. der theoretischen Menge entspricht. Dasselbe bläut sich zwischen  $40$  und  $45^{\circ}$  und schmilzt bei  $58^{\circ}$ , ist sonach mit dem von V. Meyer und Locher aus secundärem Nitrobutan erhaltenen<sup>1)</sup> vollständig identisch.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 136.

## Amylpseudonitrol aus Diäthylketoxim.

Diäthylketoxim  $C_2H_5.CNOH.C_2H_5$ , bisher noch nicht bekannt, wird erhalten, wenn man Diäthylketon mit der Lösung berechneter Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Aetznatron, nach Zufügen von Alkohol bis zur homogenen Lösung, 1 bis 2 Stunden am Rückflusskühler kocht; hierauf den Alkohol abdestillirt und das aus der wässrigen Flüssigkeit ölig ausgeschiedene Oxim in Aether aufnimmt. Beim Destilliren der getrockneten ätherischen Lösung wird das Diäthylketoxim als ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel vom Siedepunkt  $162-163^\circ$  bei 726 mm erhalten.

2 g dieses Oxims und 1.36 g Stickstofftetroxyd geben unter den oben angegebenen Bedingungen beim Verdunsten der dunkelblauen, mit Natronlauge gewaschenen, getrockneten ätherischen Lösung reichlich 1 g, d. h. ca. 35 pCt. der theoretischen Ausbeute dieses bisher noch nicht bekannten



Eine Stickstoffbestimmung bewies die vollständige Reinheit des direct abgepressten Productes.

Ber. für $C_5H_{10}N_2O_3$	Gefunden
N 19.17	19.18 pCt.

Auch dieses höher molekulare Pseudonitrol zeigt noch alle charakteristischen Eigenschaften der Gruppe; in festem Zustande grosse farblose tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt  $63^\circ$  bildend, löst es sich insbesondere wie die niederen Homologen mit blauer Farbe in Chloroform und Aether, bläut sich auch vor dem Schmelzen bereits bei  $58^\circ$ .

## Octylpseudonitrol aus Methylhexylketoxim.

Das Methylhexylketoxim, analog wie das Diäthylketoxim aus gewöhnlichem Methylhexylketon dargestellt, siedet nach meiner Beobachtung zwischen  $213$  und  $214^\circ$ <sup>1)</sup> bei 725 mm. Bei den Versuchen zur Darstellung des zugehörigen Octylpseudonitrols aus 2 g Methylhexylketoxim und 1 g Stickstofftetroxyd wurde indess auch unter Einhaltung aller oben angegebenen Bedingungen nur ein tief blau gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel von sehr intensivem, an Rochefort-Käse erinnerndem Geruch erhalten. Dasselbe ist sicher sehr reich an Octylpseudonitrol, denn beim Erwärmen zersetzt es sich plötzlich

<sup>1)</sup> Die Angaben von Béhal (Bull. soc. chim. 47, 164), nach welchen das Methylhexylketoxim bei  $116-117^\circ$  und das isomere Caprylaldoxim bei  $121-123^\circ$  sieden sollen, beruhen wohl auf einem Irrthum resp. Druckfehler: das nächst niedere homologe Oenanthaldoxim siedet schon bei  $195^\circ$ .

unter Entwicklung brauner Dämpfe von Stickstoffoxyden. Wahrscheinlich besitzt dieses Pseudonitrol einen sehr niederen Schmelzpunkt und wird durch geringe Verunreinigungen am Krystallisiren verhindert.

Bei der leichten Darstellung der Oxime aus dem jetzt so billigen Hydroxylamin dürfte diese Methode der Gewinnung von Pseudonitrolen derjenigen aus den schwer zugänglichen Nitrokörpern entschieden vorzuziehen sein.

Versuche über die Anwendung dieser Reaction auf die verschiedenen anderen Oximidverbindungen sind im Gange.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

**81. Richard Möhlau: Ueber die Identität des Diphenyldiisindols und des Pr-3-Phenylindols.**

(Eingegangen am 13. Februar.)

Von L. Wolff wurde kürzlich<sup>1)</sup> die Ansicht geäußert, das durch Condensation des Acetophenon- oder Phenacylanilids  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$  entstehende Diphenyldiisindol<sup>2)</sup> besitze nicht die Formel  $C_{28}H_{22}N_2$ , sondern die von mir zuerst angegebene einfachere Formel  $C_{14}H_{11}N$ <sup>3)</sup> und sei als Pr-3-Phenylindol aufzufassen.

Gelegentlich seiner so interessanten Synthesen von Indolderivaten<sup>4)</sup> hat E. Fischer beobachtet, dass der durch Vereinigung von Phenylacetaldehyd mit Phenylhydrazin entstehende Körper beim Schmelzen mit Chlorzink in das Pr-3-Phenylindol übergeht; indessen finden sich nähere Angaben über die Eigenschaften dieser Verbindung in der citirten Abhandlung nicht vor. Falls die Wolff'sche Ansicht richtig war, musste das Diphenyldiisindol mit diesem Phenylindol identisch sein. Ich wandte mich daher an Hrn. E. Fischer mit der Bitte, die beiden Verbindungen mit einander zu vergleichen. Hr. Fischer hatte die Güte, mir umgehend zu erwiedern, dass er diese Vergleichung in-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 123.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2480. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist fälschlich zu 181° angegeben. Derselbe liegt bei 185° (uncorrig.), übereinstimmend mit der Angabe meiner ersten Mittheilung.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 174.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 135.

zwischen schon habe vornehmen lassen und dass sich die völlige Identität der beiden Körper ergeben habe.

Diese überraschende Thatsache veranlasste mich, die Dampfdichtebestimmung des Diphenyldiisindols, welche mich vor 5 Jahren zu der Formel  $C_{28}H_{22}N_2$  geführt hatte, nach dem Dumas-Habermannschen Verfahren zu wiederholen. Das Ergebniss derselben hat für die Formel  $C_{14}H_{11}N$  entschieden.

	I.	II.
Angewandte Menge Substanz . . . . .	0.1	0.1 g
Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons . . . . .	12.38	14.7445 g
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons . . . . .	12.34	14.7095 g
Gewicht des mit Wasser gefüllten Ballons . . . . .	103.36	109.21 g
Temperatur des Schwefeldampfes . . . . .	447.93	447.6° C
Manometerquecksilbersäule . . . . .	570	550 mm
Temperatur des Wageraums . . . . .	15	16° C
Barometerstand während des Versuches und beim Wägen des Ballons mit Dampf . . . . .	754.5	750 mm
Dichte der Luft . . . . .	0.001227	0.001205

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{28}H_{22}N_2$	für $C_{14}H_{11}N$	I.	II.
Dampfdichte	13.36	6.68	6.57	6.48

Welcher Umstand mich früher die Zahl 13.33 finden liess, vermag ich heute nicht mehr mit Sicherheit anzugeben. Nur vermuthen kann ich, dass damals beim Messen der Manometerquecksilbersäule ein bedauerlicher Irrthum begangen worden ist, welcher darin bestanden hat, dass die Länge derselben zu 687 statt zu 627 mm bestimmt wurde, wodurch sich als Resultat der Dampfdichte der Werth 13.33 statt 6.88 ergab.

Ich bitte, mir das Studium des Verhaltens des Phenacylbromids gegenüber primären Aminen noch einige Zeit zu reserviren.

Dresden, den 7. Februar 1888.

82. Th. Weyl: Weitere Versuche über die Giftigkeit des Saffransurrogats (Dinitrokresols).

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In Band XX, 2835 dieser Berichte und ausführlicher in der deutschen medicinischen Wochenschrift 1887 No. 45 habe ich mitgetheilt, dass das sogenannte Saffransurrogat (Dinitrokresol-Kalium oder Ammonium) für Kaninchen in Dosen von 0.25 pro Kilo Thier vom Magen aus ein schnell tödtendes Gift ist. Diese Versuche habe ich jetzt auch auf Hunde ausgedehnt.

Schon Dosen von 0.054 g pro Kilo, welche in wenig Wasser oder Milch suspendirt Hunden von 5—7 kg durch die Schlundsonde direct in den Magen gegossen wurden, verursachten wenige Minuten nach der Injection krampfartiges Erbrechen. Dann trat hochgradige Athemnoth ein. Hieran schlossen sich eigenthümliche Krämpfe des Rumpfes und der Extremitäten (Laufkrämpfe). Die Thiere gingen meist in einem solchen Krampfanfall zu Grunde.

Ich spritzte dann ferner mittelgrossen Hunden sehr kleine Dosen Dinitrokresols — nämlich 0.02 pro Kilo — in alkoholischem Wasser gelöst, in der Absicht, das Brechen zu verhindern, unter die Haut. Die Thiere erbrachen trotzdem und starben unter den oben angeführten Symptomen innerhalb 1—1½ Stunden.

Einige Thiere überstanden die Vergiftung und erholten sich nach 3—4 Stunden.

Eine ausführliche Mittheilung über diese und ähnliche Versuche bereite ich für Virchow's Archiv vor.

Dass nach den hier mitgetheilten Resultaten die Anwendung des Saffransurrogates zum Färben von Nahrungsmitteln nicht empfohlen werden kann, darf als selbstverständlich gelten.

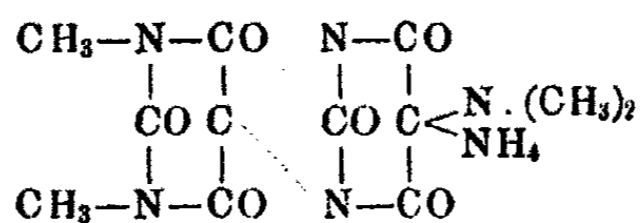
Berlin. Thierphysiologisches Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule (Prof. Zuntz).

## 88. Otto Brunn: Ueber das Murexoïn.

(Eingegangen am 10. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor langen Jahren ist das Murexoïn zuerst von Rochleder<sup>1)</sup> aus der Amalinsäure dargestellt und näher untersucht worden. Gerhardt<sup>2)</sup> bezeichnete es dann bald darauf als ein Tetramethylmurexid und seit der Zeit ist das Murexoïn nicht wieder Gegenstand eingehender chemischer Untersuchungen gewesen.

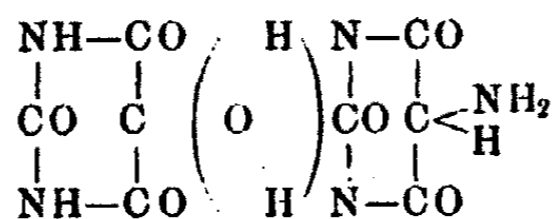
Nach Gerhardt's Ansicht, die in fast alle Lehr- und Handbücher der Chemie übergegangen ist, müsste demnach das Murexoïn die folgende Constitution besitzen:



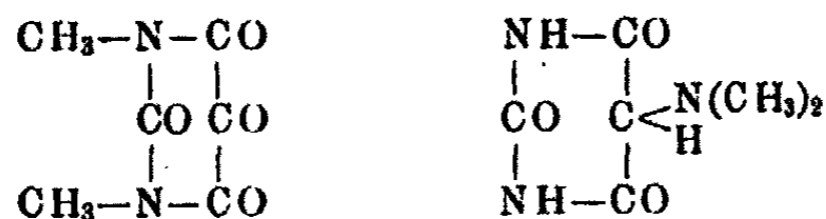
Wie aus dieser Formel zu ersehen ist, wären zwei isomere Dimethylmurexide möglich, je nachdem beide Methylgruppen im Alloxan- oder im Uramilrest sich befinden.

Um diese bisher unbekanntes Dimethylmurexide darzustellen und dadurch zugleich die Ansicht Gerhardt's über die Constitution des Murexoïns zu stützen, wurde die vorliegende Untersuchung ausgeführt.

Bekanntlich zerfällt das Murexid, wenn man mit einer Säure die hyp. Purpursäure frei zu machen versucht, durch Wasseraufnahme in Alloxan und Uramil:



Wäre nun das Murexoïn ein wirkliches, der oben angegebenen Formel entsprechendes Tetramethylmurexid, so müsste es beim Behandeln mit Säure, wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit, ebenfalls zerfallen und zwar in Dimethylalloxan und Dimethyluramil:



<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 405.

<sup>2)</sup> Dessen Lehrb. d. org. Chem. I, 617 Anm.



Diese Spaltungsproducte würden nun, je nachdem sie mit Alloxan oder Uramil und Ammoniak zusammengebracht, analog der Bildung des Murexids beim Mischen ammoniakalischer Lösungen von Alloxan und Uramil, die beiden isomeren Dimethylmurexide bilden.

Zur Darstellung des Murexoïns ging ich von chemisch reinem Caffeïn aus. Dasselbe wurde nach dem von Fischer<sup>1)</sup> angegebenen und bewährten Verfahren in Dimethylalloxan und letzteres durch Reduction mit Schwefelwasserstoff in Tetramethylalloxantin, Amalinsäure, übergeführt. — Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren selten mehr als 60—65 pCt., da ein Theil des Dimethylalloxans weiter zu Dimethylparabansäure oxydirt wird. Die letztere konnte ich in fast reinem Zustand erhalten, indem die Flüssigkeiten, aus denen sich die sehr schwer lösliche Amalinsäure ausgeschieden hatte, bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft wurden.

Zur Ueberführung der Amalinsäure in Murexoïn wurde dieselbe in Portionen von ca. 5 g fein zerrieben und angefeuchtet, in dünner Schicht auf einem Teller ausgebreitet, der Einwirkung von Luft und Ammoniak so lange ausgesetzt, bis die ganze Masse eine dunkelbraune, eisenoxydähnliche, Farbe angenommen hatte. Nachdem das anhaftende Ammoniak durch Stehen an der Luft verdunstet, wurde das Murexoïn aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei vorsichtigem Arbeiten ist die Ausbeute an Murexoïn fast quantitativ.

Da ich die Eigenschaften dieses Körpers vielfach abweichend von Rochleder's Angaben gefunden habe, so lasse ich dieselben hier kurz folgen.

Das Murexoïn ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer mit intensiver, Kalpermanganat ähnlicher, Farbe löslich und scheidet sich in der Kälte in feinen prismatischen Krystallen aus, welche beim Zerreiben Goldglanz annehmen.

Durch Aetzalkalien wird die Lösung des Murexoïns entfärbt und riecht dann deutlich nach Ammoniak. Das Murexoïn sublimirt unzersetzt bei ca. 230° und vergast bei hoher Temperatur momentan ohne zu schmelzen und Kohle zu hinterlassen. Bei längerem Stehen nehmen die Lösungen des Murexoïns eine hellere Färbung an; erhitzt man dieselben jedoch zum Sieden, so tritt merkwürdigerweise wieder eine intensivere Färbung auf. Verdampft man die Lösung des Murexoïns zur Trockne, so bleibt eine gelatinöse, intensiv roth gefärbte Masse zurück, die durch Lösen in heissem Wasser wieder in krystallisirtes Murexoïn übergeführt werden kann. Das Murexoïn ist demnach ein verhältnissmässig beständiger Körper.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1912.

Die Identität meines Products mit dem von Rochleder untersuchten, zeigen die folgenden Analysen, zu welchen aus Wasser krystallisirtes, im Vacuum getrocknetes, Murexoïn verwendet wurde.

	Ber. für $C_{12}N_6O_6H_{10}$	Gefunden	
		I.	II.
C	42.35	42.42	42.39 pCt.
H	4.7	4.83	4.84 »

Zur Spaltung des Murexoïns wurde nun die kalte wässerige Lösung desselben mit soviel verdünnter Salzsäure versetzt bis Entfärbung eintrat und dann auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Die in der Kälte ausgeschiedene Krystallmasse wurde, nachdem sie durch Absaugen von der Mutterlauge befreit war, durch Ausziehen mit wenig Alkohol von zurück bleibendem Salmiak getrennt. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in grossen schönen Nadeln. Die Vermuthung lag nahe, dass dieser Körper Dimethyluramil sei, während das gleichzeitig durch Spaltung der Murexoïns entstehende Dimethylalloxan in den syrupförmigen Mutterlauge vorhanden sei. Diese Annahme wurde durch die bekannte Thatsache unterstützt, dass das Dimethylalloxan nur unter besonderen Umständen krystallisirt erhalten werden kann.

Das durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigte vermeintliche Dimethyluramil wurde nun in ammoniakalischer Lösung mit Alloxan zusammengebracht, wobei, analog der Bildung des Murexids, ein Dimethylmurexid entstehen müsste.

Da jedoch auf keine Weise eine Condensation der beiden Körper herbeizuführen war, untersuchte ich das vermeintliche Dimethyluramil genauer.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, in ganz reinem Zustand in perlmutterglänzenden Blättchen, die leicht in Wasser und anderen Flüssigkeiten löslich sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $146^{\circ}$ , der Siedepunkt bei  $276^{\circ}$ . Durch diese Eigenschaften erwies sich der Körper identisch mit Cholestrophan = Dimethylparabansäure, welches durch die Analyse bekräftigt wurde.

	Ber. für $C_9(CH_3)_2N_2O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	42.25	42.31	42.28 pCt.
H	4.23	4.36	4.28 »
N	19.72	19.87	19.84 »

Das eine Spaltungsproduct des Murexoïns durch Wasseraufnahme ist demnach Dimethylparabansäure.

Es war jetzt meine Aufgabe zu untersuchen, welche anderen Producte bei der Spaltung auftreten.

Aus der Mutterlauge, aus welcher das Cholestrophan auskry-  
stallisiert war, konnte neben viel Ammoniak noch ein feinkristallinischer  
Körper abgeschieden werden, jedoch nur in minimaler Menge, da aus  
dem Rest der dunkelgefärbten dickflüssigen Mutterlauge keine kry-  
stallisierbaren Producte erhalten werden konnten.

Dieser Körper war in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut  
wie unlöslich und konnte nur aus Eisessig worin er leicht löslich ist,  
in Mikrokrystallen erhalten werden. Bei 250—260° zersetzte sich der  
Körper, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung von Kohle.

Die Analyse, mit dem allerdings nicht ganz reinen Product aus-  
geführt, ergab:

C	42.67 pCt.
H	6.01 „
N	15.61 „

Trotzdem im Ganzen 800 g Caffein verarbeitet wurden, konnte  
wegen Mangel an Material der letzte Körper leider nicht eingehend  
untersucht und seine Constitution ergründet werden.

Es lässt sich heute also nur sagen, dass die bisher angenommene  
Constitution des Murexöins unrichtig ist, da wie oben nachgewiesen,  
ein Dimethylparabansäurerest in demselben enthalten ist.

Sollte es mir in Zukunft gelingen grössere Mengen des zweiten  
Spaltungsproductes zu erhalten, werde ich mir erlauben, meine Erfah-  
rungen darüber der Gesellschaft mitzuteilen.

Rostock, den 8. Februar 1888.

Laboratorium der Universität Rostock.

#### 84. E. Günther: Versuche zur Umlagerung von Benzildioxim.

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

Bereits früher<sup>1)</sup> hat Hr. Dr. Beckmann mitgetheilt, dass ich  
mit Versuchen beschäftigt bin, welche die Umlagerung von Benzil-  
dioxim bezwecken. Da nach einem Referate in No. 9 der Chemiker-  
Zeitung Hr. Professor Victor Meyer das Benzildioxim in den  
Bereich seiner stereochemischen Untersuchungen gezogen hat, sehe ich  
mich veranlasst, die bis jetzt gewonnenen thatsächlichen Resultate  
mitzuthellen.

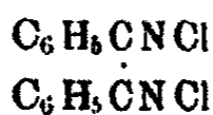
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1510.

Wie schon erwähnt (loc. cit.), entsteht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei 100° aus dem Benzildioxim ein in reinem Zustande bei 104° schmelzender, in langen Nadeln krystallisirender Körper. Derselbe weicht in der Zusammensetzung vom Benzildioxim durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser ab. Erhitzen des Dioxims mit einer Lösung von Salzsäure in Eisessig und Essigsäureanhydrid giebt die Diacetverbindung eines Isobenzildioxims, welch' letzteres daraus durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge erhalten wird.

Das Isobenzildioxim schmilzt bei 206° und ist identisch mit dem von H. Goldschmidt<sup>1)</sup> entdeckten Isomeren des Benzildioxims. Operirt man bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid, so bildet sich das erwähnte Isomere direct neben der obigen anhydrischen Verbindung.

Auffallender Weise entsteht die letztere aus dem Isobenzildioxim wohl durch Salzsäure und Eisessig, nicht aber durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure.

Die bereits früher (loc. cit.) genannte bei 121—122° schmelzende durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid gewonnene Substanz erscheint nach ihrer chemischen Zusammensetzung als ein Dichlorid vom Benzildioxim:



Dasselbe hält sein Chlor auffallend fest gebunden.

Bei Behandlung mit Silbernitrat entsteht daraus ein Silbersalz, welches durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff einen bei 135—136° schmelzenden, gut krystallisirenden Körper liefert, der jedoch noch nicht analysirt ist.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzildioxim und darauf folgende Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser ergab neben dem oben erwähnten Chlorid noch zwei andere Körper, wovon der eine bei 146° schmilzt und aus Wasser umkrystallisirbar ist; der andere aber bei ungefähr 95° zu schmelzen beginnt. Beide erwiesen sich als stickstoffhaltig.

Aus Isobenzildioxim konnte das obige Chlorid nicht erhalten werden, vielmehr entsteht beim Behandeln des Reactionsproductes aus Phosphorpentachlorid und Isobenzildioxim mit Wasser in reichlichen Mengen das ursprünglich als Umlagerungsproduct erwartete Oxanilid.

Das abweichende Verhalten der beiden Dioxime scheint auf Strukturverschiedenheiten hinzudeuten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2177.

Weitere Untersuchungen über die erwähnten Dioxime sind noch im Gange.

Hr. stud. Wegerhoff führt auf Veranlassung des Hrn. Dr. Beckmann analoge Versuche mit dem Mono- und Dioxim des Phenanthrenchinons aus.

Leipzig, II. chemisches Laboratorium.

**85. Richard Anschütz: Ueber die Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Am Schluss seiner kürzlich veröffentlichten Betrachtungen: »Ueber die Lage der Atome im Raum« bemerkt Lossen<sup>1)</sup>, dass die Oxydation der Fumarsäure und Maleïnsäure zu Traubensäure resp. inactiver Weinsäure sich vielleicht sehr einfach mit Hilfe der bisher vielfach

angenommenen Formeln für Fumarsäure  $\begin{pmatrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{pmatrix}$  und Maleïnsäure  $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{pmatrix}$  erklären lasse. Allerdings müsste man alsdann

annehmen, dass der inactiven Weinsäure die Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  beizulegen wäre, welche im Einklang sei mit der Inactivität der Verbindung und dieselbe in nächste Beziehung zur Isodibrombernsteinsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CBr}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  und zur Brenztraubensäure bringe.

Es ist nicht meine Absicht, im Nachfolgenden auf meine Gründe<sup>2)</sup> gegen die Annahme der Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  für Maleïnsäure zurückzukommen, jedoch halte ich es für ein Leichtes, auf Grund meiner Erfahrungen über die inactive Weinsäure die Vermuthung von Lossen als unhaltbar zu erweisen.

Durch die Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  würde die inactive Weinsäure sich der Mesoxalsäure  $\text{C}(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  und der Dioxyweinsäure oder

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3310.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 239, 169.

Carboxytartronsäure  $\begin{matrix} \text{C(OH)}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C(OH)}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  an die Seite stellen. Diese beiden letzteren Säuren sind, wie alle Ketone, ausgezeichnet durch ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit dem sie schwerlösliche Doppelverbindungen selbst in ganz verdünnter Lösung erzeugen. Meine Prüfung der inactiven Weinsäure auf ihr Verhalten gegen eine wässrige Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin hat nun ergeben, dass die inactive Weinsäure nicht mit Phenylhydrazin reagirt, sodass es nicht zulässig erscheint, in ihr eine  $\text{C(OH)}_2$ -Gruppe anzunehmen.

Ein nicht minder gewichtiges Argument gegen die Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C(OH)}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  der inactiven Weinsäure als ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin lässt sich aus dem Vergleich des von W. Wislicenus vor Jahresfrist entdeckten Oxalessigester mit dem Diäthyläther der inactiven Weinsäure herleiten.

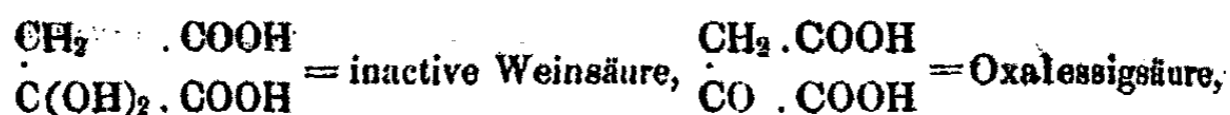
Dem Oxalessigsäureäthyläther kommt die Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  zu, er unterscheidet sich von dem Aethyläther der Lossen'schen inactiven Weinsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C(OH)}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  nur durch den Mindergehalt von  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Verseifen mit Alkalien liefert der Oxalessigester Oxalsäure und Essigsäure. Die freie Oxalessigsäure scheint demnach sehr unbeständig zu sein. Schon diese Thatsache schliesst die Identität der Oxalessigsäure mit der gegen Alkalien und Erdalkalien sehr beständigen inactiven Weinsäure aus. Andererseits war zu erwarten, dass die aus dem neutralen Silbersalz der inactiven Weinsäure dargestellten Alkyläther sich als identisch erweisen würden mit den entsprechenden Aethern der leicht zersetzlichen Oxalessigsäure, wenn in der That der inactiven Weinsäure die Formel  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{C(OH)}_2 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$ , oder anders geschrieben  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot \text{COOH} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$  zukäme.

Ich habe nun vor einiger Zeit den Methyl- und Aethyläther der inactiven Weinsäure aus dem Silbersalz mit Jodmethyl resp. Jodäthyl dargestellt und werde diese Substanzen an anderer Stelle später genauer beschreiben. Dieselben sind verschieden von den entsprechenden Aethern der Traubensäure, sowie der activen Weinsäuren, beide sind fest und krystallisirbar. Vergleicht man die Siedepunkte, die Zusammensetzung und das Verhalten gegen Erdalkalien von Oxalessigsäureäthyläther mit dem Aethyläther der inactiven Weinsäure, so ergibt sich die völlige Verschiedenheit beider Substanzen.

Unter etwa 14 mm Druck siedet der Oxalessigäther bei 120°, der Aethyläther der inactiven Weinsäure bei 156°.

Der Aethyläther der inactiven Weinsäure enthält noch 2 Hydroxylgruppen und liefert beim Verseifen mit Kalkwasser das ungemein charakteristische Calciumsalz der inactiven Weinsäure.

Angesichts dieser Thatsachen und unter Voraussetzung von zwei Carboxylgruppen in beiden Säuren steht man vor folgender Alternative: Entweder die inactive Weinsäure und die Oxalessigsäure haben die Formeln:



und doch geht weder die freie inactive Weinsäure in die unbeständige Oxalessigsäure, noch ihr Aethyläther beim Erhitzen auf 156° in den Oxalessigsäureäthyläther über, auch wäre die inactive Weinsäure das erste Beispiel dafür, dass eine solche Dihydroxylsäure nicht mit Phenylhydrazin reagirt; oder man nimmt auf Grund der mitgetheilten Thatsachen in der inactiven Weinsäure und ihren Aethern zwei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehende alkoholische Hydroxylgruppen an und dann kann man aus der Entstehung dieser Säure durch Oxydation aus Maleinsäure mit Kaliumpermanganat kein Argument zu Gunsten der Formel  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{C} \cdot \text{COOH} \end{array}$  herleiten.

Schliesslich möchte ich bei dieser Gelegenheit im Hinblick auf die Betrachtungen, welche Brühl<sup>1)</sup> vor einiger Zeit über die Molecularrefraction des Aldehyds und des Paraldehyds anstellte, noch bemerken, dass die Differenzen, welche die Molecularrefractionen von Fumarsäureäthyläther und Maleinsäureäthyläther, Mесаconsäureäthyläther und Citraconsäureäthyläther zeigen<sup>2)</sup>, mit den von mir für diese Körper befürworteten Formeln im Einklang stehen. Die entsprechenden Aether würden sich demnach dadurch voneinander unterscheiden, dass Fumarsäure- und Mесаconsäureäthyläther je zweidoppelt gebundene Sauerstoffatome, dagegen der Maleinsäure- sowie der Citraconsäureäthyläther nur ein solches enthielten.

Bonn, den 1. Februar 1888.

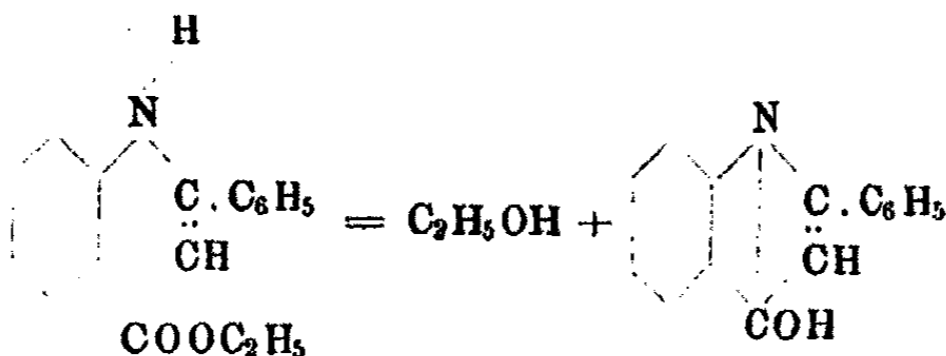
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2291.

<sup>2)</sup> Vergl. die Inaug.-Diss. von Carl Knops: »Ueber die Molecularrefraction der Isomeren, Fumar-Maleinsäure etc.« Bonn 1887.

86. M. Conrad und L. Limpach: Synthese von  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 11. Febr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

F. Just<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, dass der durch Wechselwirkung von Benzanilidimidchlorid und Mononatriummalonsäureester entstehende Anilbenzenylmalonsäureester sich beim Erhitzen auf 150° nach wenigen Minuten glatt und vollständig unter Abspaltung von Alkohol zu  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -carboxyäthyl- $\gamma$ -oxychinolin condensiren lässt und dass daraus weiter das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin erhalten werden kann. Nach der von uns angegebenen Methode zur synthetischen Darstellung von  $\gamma$ -Oxychinolinderivaten<sup>2)</sup> lag die Vermuthung nahe, dass diese Base auch aus Benzoylessigester und Anilin respective aus dem hieraus resultirenden  $\beta$ -Phenylamidophenylacrylsäureester nach folgender Gleichung sich bildet:



Der Versuch bestätigte diese Erwartung.

Der Benzoylessigester vereinigt sich analog dem Acetessigester mit Anilin unter Austritt von Wasser, nur vollzieht sich hier die Reaction viel langsamer und erst bei höherer Temperatur. Nach mehrtägigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Benzoylessigester und Anilin erhält man den  $\beta$ -Phenylamidophenylacrylsäureester als ein dickes in Aether, Alkohol und Benzol leicht lösliches Oel. Derselbe zerfällt durch Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufnahme von Wasser in seine Componenten. Die Ueberführung des Esters in ein Chinolinderivat geschieht in derselben Weise wie beim Phenylamidocrotonsäureester. Wird der Phenylamidophenylacrylsäureester rasch und nur kurze Zeit auf 250° erhitzt, so geht neben verschiedenen anderen nicht weiter untersuchten flüchtigen Bestandtheilen hauptsächlich Aethylalkohol über, während in der Retorte eine zähe allmählich krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt. Die Reindarstellung des Reactionsproductes geschieht zweckmässig in der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2632; XIX, 1462.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 944.



Weise, dass man den Retortenrückstand mehrmals mit Aether ausschüttelt und ihn dann mit verdünnter Salzsäure erhitzt, wodurch es grösstentheils gelöst wird. Diese Lösung scheidet beim Erkalten lange stark verfilzte Nadeln ab, die nach dem Absaugen, Umkrystallisiren aus Alkohol und Trocknen bei 100° beifolgende analytische Resultate ergaben:

Ber. für $C_{15}H_{11}NO \cdot HCl$	Gefunden
H 4.66	4.88 pCt.
C 69.93	70.00 „
Cl 13.75	13.30 „

Die Substanz ist also als das Chlorhydrat des erwarteten  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolins anzusprechen. Sie schmilzt allerdings nicht glatt zwischen 230—234°. Just giebt an, dass das Chlorhydrat des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolins  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser enthalte, was wir aber durch unsere Analyse wenigstens für die im Vacuum getrocknete Substanz nicht bestätigt finden.

Wird die heisse wässrige Lösung mit Soda versetzt, so scheidet sich das  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin aus. Dieses kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten werden.

Ber. für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden
H 4.98	5.13 pCt.
C 81.45	81.35 „

Das vorliegende Präparat ist identisch mit dem von Just beschriebenen  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin. Es ist unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser, dagegen wird es von heissem Alkohol leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in Blättchen, die bei 254° schmelzen. Der Körper löst sich in verdünnter Natronlauge und wird durch Kohlensäure daraus wieder gefällt.

Diese Synthese des  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolins ist natürlich einer allgemeineren Anwendung fähig und können in analoger Weise wohl die meisten  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolinderivate, die Just nach dem ihm patentirten Verfahren dargestellt hat, erhalten werden. Nachdem der Benzoylessigester durch die Untersuchungen von Claisen<sup>1)</sup> und W. Wislicenus<sup>2)</sup> ein leicht beschaffbarer Körper geworden ist, so dürfte unsere Methode sich als die bequemere erweisen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 633.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 3225.

87. M. Conrad und L. Limpach: Synthese der Homologen des  $\gamma$ -Oxychinaldins.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.  
(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die verhältnissmässig ergiebige und mühelose Darstellung des  $\gamma$ -Oxychinaldins, die Mannigfaltigkeit seiner Reactionen sowie die schönen Eigenschaften und die ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit aller seiner Derivate bewogen uns, verschiedene aromatische Amine und Diamine auf Acetessigester und dessen Substitutionsproducte einwirken zu lassen, um mittelst der hieraus entstehenden Amidocrotonsäureester zu den bisher schwer zugänglichen Homologen und Abkömmlingen des  $\gamma$ -Oxychinaldins zu gelangen. Die Synthese verläuft in fast allen Fällen genau so wie beim Phenylamidocrotonsäureester<sup>1)</sup>. — Im Nachstehenden werden folgende im Benzolkern substituirte Homologe des  $\gamma$ -Oxychinaldins beschrieben:

1. *o*-Methyl- $\gamma$ -oxychinaldin;
2. *p*-Methyl- $\gamma$ -oxychinaldin;
3. *o-p*-Dimethyl- $\gamma$ -oxychinaldin;
4. *o-p-ana*-Trimethyl- $\gamma$ -oxychinaldin;
5.  $\alpha$ -Naphto- $\gamma$ -oxychinaldin;
6.  $\beta$ -Naphto- $\gamma$ -oxychinaldin.

1. Orthotoluidin und Acetessigester.

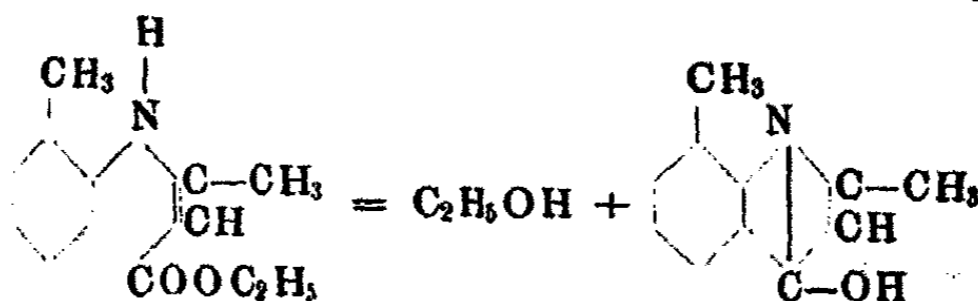
Der Orthotolylamidocrotonsäuremethylester wird erhalten, wenn man ein Gemisch äquimolecularer Mengen Orthotoluidin und Acetessigsäuremethylester einige Tage stehen lässt, dann das ausgeschiedene Wasser von dem öligen Reactionsproduct abhebt und dieses durch längeres Stehen in der Kälte zum Erstarren bringt. Der so bereitete Ester krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, derben Prismen, die bei 31° schmelzen.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_2N$	Gefunden
H	7.32	7.36 pCt.
C	70.24	70.17 >
N	6.83	7.26 >

Der Orthotolylamidocrotonsäureäthylester stellt ein schwach gelblich gefärbtes Oel dar. Derselbe wurde nicht weiter untersucht sondern sofort durch rasches Erhitzen auf 240—250° condensirt. In dem hierbei gewonnenen Destillat, das etwa 34 pCt. des Ausgangsmaterials betrug, konnten wir neben Aethylalkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 944.

noch Orthoditolylharnstoff vom Schmelzpunkt  $246^{\circ}$  nachweisen. Der Rückstand wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure grösstentheils in Lösung gebracht. Daraus schied sich auf Zusatz von Soda anfänglich ein Harz, schliesslich aber das Orthomethyl- $\gamma$ -oxychinaldin als ein weisses krystallinisches Product aus. Die Ausbeute hiervon betrug etwa 27 pCt. derjenigen Menge, die nach der Gleichung:



zu erwarten war.

Das  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -oxychinaldin löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, aus dem es in schönen Blättchen oder Tafeln krystallisirt, die ein Molekül Wasser enthalten. Dasselbe entweicht beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$ .

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$\text{H}_2\text{O}$ 9.42	9.74 pCt.

Die Analyse der bei  $120^{\circ}$  getrockneten Verbindung ergab folgende für die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$  stimmende Werthe:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$	Gefunden
H 6.36	6.34 pCt.
C 76.30	76.12 >
N 8.09	8.20 >

Das wasserfreie Präparat schmilzt bei  $260-261^{\circ}$  und lässt sich theilweise sublimiren. Es ist leicht löslich in Alkohol, in verdünnten Säuren und Alkalien. Von Aether, Benzol und Chloroform wird es kaum aufgenommen. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in hellgelben verfilzten Nadelchen, die in kochendem Wasser oder Weingeist leicht löslich sind. Das Salz färbt sich beim Erhitzen auf  $250^{\circ}$  dunkel, bei  $270^{\circ}$  ist es vollständig zersetzt. Die bei  $110^{\circ}$  getrocknete Substanz wurde analysirt.

Ber. für $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NOHCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 25.77	25.81 pCt.

Mit dem eben beschriebenen  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -oxychinaldin isomer ist das bei  $185^{\circ}$  schmelzende  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -methylorthotoluchinolin, welches Knorr<sup>1)</sup> aus Acetessigsäureorthotoluid durch Condensation mittelst concentrirter Schwefelsäure erhalten hat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 542.

## 3. Paratoluidin und Acetessigester.

Wir liessen Paratoluidin auf Acetessigsäuremethyl- und Aethyl-ester einwirken. Der *p*-Tolylamidocrotonsäuremethylester bildet grosse farblose, glänzende Prismen, die in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Die Verbindung schmilzt bei 60.5°.

Ber. für $C_{12}H_{15}O_2N$	Gefunden
H 7.32	7.45 pCt.
C 70.24	70.47 »

Der *p*-Tolylamidocrotonsäureäthylester schmilzt bei 29.5°.

Ber. für $C_{13}H_{17}O_2N$	Gefunden
H 7.76	7.76 pCt.
C 71.23	71.23 »

Dieser Ester wurde durch rasches Erhitzen auf 240—250° condensirt. Es entsteht hierbei neben Aethylalkohol, dem bei 263° schmelzenden *p*-Ditolylharnstoff und einigen harzartigen vorläufig nicht näher untersuchten Körpern das *p*-Methyl- $\gamma$ -oxychinaldin. Die Reindarstellung dieser Verbindung geschieht in genau derselben Weise wie beim *o*-Methyl- $\gamma$ -oxychinaldin.

Das *p*-Methyl- $\gamma$ -oxychinaldin löst sich leicht in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten grösstentheils wieder ab. Die nadelförmigen Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, das sie bei 110° verlieren.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 9.42	9.74 pCt.

Die entwässerte Verbindung schmilzt bei 274—275°, während das hiermit isomere  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -methyl-paratoluchinolin nach Knorr's Angaben bei 245° schmilzt<sup>1)</sup>.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO$	Gefunden
H 6.36	6.57 pCt.
C 76.30	76.26 »

Das Hydrochlorat ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und fällt beim Erkalten in feinen Nadelchen aus. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO.HCl$	Gefunden
Cl 16.90	16.56 pCt.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Prismen von orangegelber Farbe. Nach dem Trocknen bei 100° schmelzen dieselben bei 228°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 542.

Ber. für  $(C_{11}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$   
Pt 25.77

Gefunden  
25.37 pCt.

Mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung des *p*-Methyl- $\gamma$ -oxychinaldins braunroth.

### 3. as. *m*-Xylidin und Acetessigester.

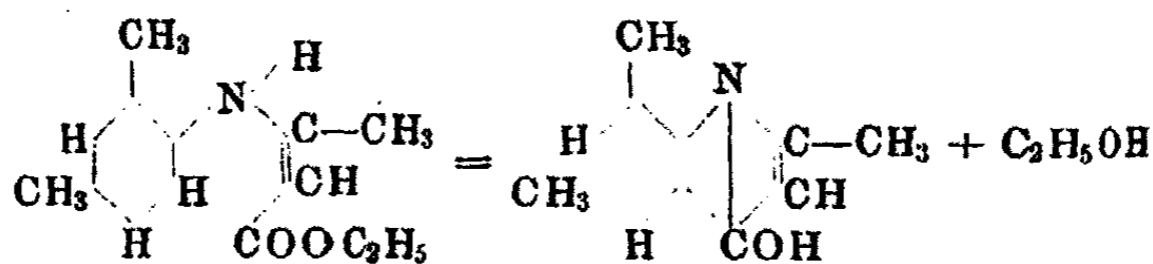
Die Darstellung von reinem *m*-Xylidin  $C_6H_3(CH_3)_2NH_2(CH_3CH_2NH_2 = 1. 3. 4.)$  geschah nach der von Limpach <sup>1)</sup> angegebenen Methode, die auf der Krystallisationsfähigkeit des essigsauren *m*-Xylidins beruht. Die freie Base vereinigt sich unter Wasseraustritt sehr leicht mit dem Aethyl- wie mit dem Methylester der Acetessigsäure. Die hierbei entstehenden Ester der *m*-Xylyl- $\beta$ -amidocrotonsäure konnten nur ölförmig und nicht fest erhalten werden.

Beim Erhitzen des Aethylesters auf  $240^\circ$  tritt lebhafte Reaction ein. Es destillirt Alkohol und Dixylylharnstoff, während in der Retorte eine braungefärbte, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt.

Der durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigte Dixylylharnstoff schmilzt unter gleichzeitiger Sublimation bei  $263^\circ$  Genz <sup>2)</sup>, der denselben nach der Methode von v. Baeyer durch Erhitzen von Harnstoff mit Xylidin dargestellt hat, giebt nur an, dass die Krystalle bei  $250^\circ$  noch nicht schmelzen.

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$	Gefunden
H 7.46	7.46 pCt.
C 76.12	76.13 »

Das Ortho-para-Dimethyl- $\gamma$ -oxychinaldin, das aus dem Dimethylphenylamidocrotonsäureester im Sinne folgender Gleichung:



entsteht, konnte durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser von dem es verunreinigenden Harz leicht befreit werden. Es krystallisirt in weissen, nadelförmigen Krystallen und enthält im lufttrocknen Zustande ein Molekül Krystallwasser, das beim Erhitzen auf  $100^\circ$  entweicht.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NO + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 8.77	8.94 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, R. 608.

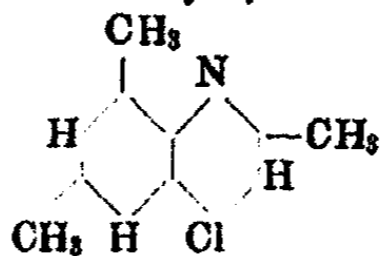
<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 226.

Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich; von Aether und Benzol wird sie kaum aufgenommen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 263—264°. Die Analyse ergab folgende Werthe:

Ber. für $C_{12}H_{13}NO$	Gefunden
H 6.95	7.06 pCt.
C 77.00	76.71 »
N 7.48	7.28 »

Platinchlorid ruft in der salzsauren Lösung des Dimethyl- $\gamma$ -oxychinaldins einen aus feinen Nadelchen bestehenden blassgelben, in Wasser und Salzsäure nur wenig löslichen Niederschlag hervor. Das getrocknete Salz schmilzt unter Zersetzung bei 282°.

Ortho-para-Dimethyl- $\gamma$ -chlorchinaldin,



Ein Gemisch äquivalenter Mengen von Dimethyloxychinaldin und Phosphorpentachlorid erwärmt sich unter Zusatz von etwas Phosphoroxchlorid ziemlich stark. Die allmählich schwächer werdende Reaction kann durch halbstündiges Erhitzen auf 130° im Oelbad leicht zu Ende geführt werden. Gießt man die braungefärbte Masse dann auf Eiswasser, filtrirt die Lösung von etwas entstandenem Harz ab und macht sie schwach alkalisch, so scheidet sich das Chlorid als krystallinische Masse ab. — Das Ortho-para-Dimethylchlorchinaldin schmilzt bei 114°, ist leicht sublimirbar und siedet ohne Zersetzung zwischen 297—298°. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Verbindung in centimeterlangen flachen Prismen.

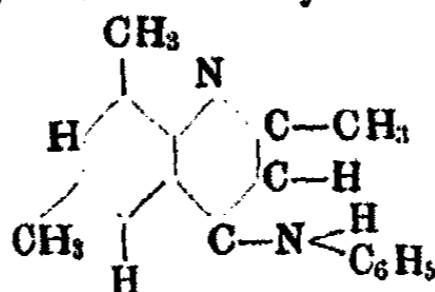
Ber. für $C_{12}H_{12}NCl$	Gefunden
H 5.84	5.93 pCt.
C 70.12	70.18 »

Die Base ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren sowie in Alkohol, Aether und Benzol. Sie besitzt einen nicht unangenehmen chinolinähnlichen Geruch und eine deutlich alkalische Reaction.

Das Chloroplatinat bildet röthlich gelbe, auch in heissem Wasser sehr schwer lösliche nadelförmige Krystalle. Eine Platinbestimmung von lufttrocknem Salz ergab:

Berechnet für $(C_{12}H_{12}NClHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 23.72	23.72 pCt.

## Phenylamidodimethylchinaldin,



Wird das eben beschriebene Dimethylchlorchinaldin mit der äquivalenten Menge Anilin etwa 10 Minuten auf  $185^{\circ}$  erhitzt, so erhält man nach dem Erkalten ein festes, braungefärbtes Product. Dasselbe löst sich in Salzsäure und wird nach dem Kochen mit Thierkohle durch Kalilauge als weisse krystallinische Masse gefällt. Durch mehrmaliges Umlösen resultiren aus heissem verdünnten Alkohol schliesslich farblose, durchwachsene, säulenförmige Prismen, die bei  $150^{\circ}$  schmelzen.

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_2$	Gefunden
H	6.87	6.67 pCt.
C	82.44	82.21 »

## 4. Pseudocumidin und Acetessigester.

Aus dem krystallisirten, bei  $63^{\circ}$  schmelzenden Cumidin und Acetessigsäureester entsteht bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Wasser der Cumylamidocrotonsäuremethylester. Nach längerem Stehen in der Kälte erstarrt derselbe zu einem weissen krystallinischen Körper, der nach dem Abpressen aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Die reine Verbindung schmilzt bei  $60.5^{\circ}$ .

	Ber. für $C_{14}H_{19}O_3N$	Gefunden
H	8.11	8.35 pCt.
C	72.10	71.99 »

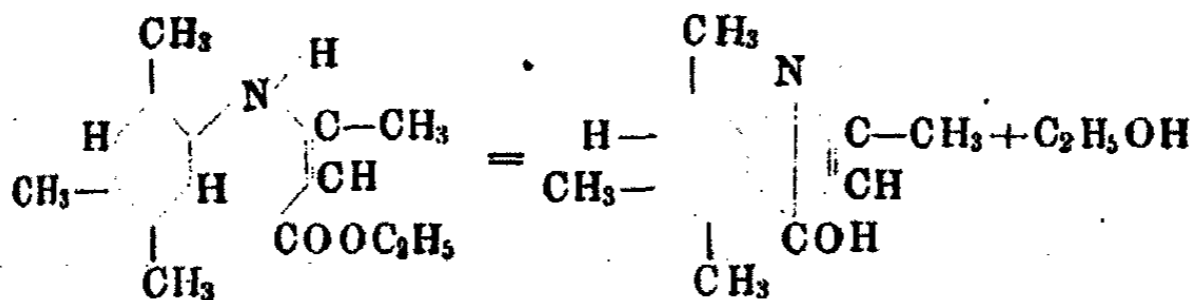
Der Cumylamidocrotonsäureäthylester bildet eine zähflüssige ölige Masse. Durch rasches und kurz andauerndes Erhitzen auf  $250^{\circ}$  wird derselbe leicht condensirt. Die hierbei auftretenden flüchtigen Producte enthalten neben Aethylalkohol den bisher noch nicht beschriebenen Dicumylharnstoff. Dieses Präparat krystallisirt in schönen weissen seidenglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt über  $300^{\circ}$  liegt.

Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, selbst siedender Alkohol vermag es nur schwer aufzunehmen.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_2O$	Gefunden
H	8.11	8.16 pCt.
C	77.03	76.68 »

Kocht man die bei der Condensation des Cumylamidocrotonsäureesters entstandene nicht flüchtige Reactionsmasse mit verdünnter Salz-

säure aus und filtrirt vom ungelöst gebliebenen Harz ab, so erhält man aus dem Filtrat beim Erkalten das in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche krystallinische salzsaure Salz des Trimethyl- $\gamma$ -oxychinaldins. Durch mehrmaliges Umlösen, Kochen mit Thierkohle und Fällen mit Ammoniak wird daraus die Base ganz rein gewonnen. Die Ausbeute hiervon beträgt 50 pCt. von derjenigen Menge, die nach der Gleichung



zu erwarten war.

Das *o-p-ana*-Trimethyl- $\gamma$ -oxychinaldin ist selbst in heissem Wasser nur schwer löslich, dagegen wird es von Alkohol leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in glänzenden Prismen. Bei 285° sublimirt die Base, zugleich aber zersetzt sich ein Theil ohne vorher zu schmelzen.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO	Gefunden
H 7.66	7.48 pCt.
C 77.61	77.43 „
N 6.97	7.26 „

Durch Zusatz von Platinchlorid zur heissen wässerigen Lösung des Chlorhydrates wird das Platindoppelsalz desselben als ein blassgelber Niederschlag ausgeschieden. Dasselbe löst sich nur wenig in kochendem Wasser, dagegen leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in glänzenden Prismen, die sich bei einer über 275° liegenden Temperatur zersetzen ohne vorher zu schmelzen.

Die Platinbestimmung der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

Ber. für (C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NOHCl) <sub>2</sub> Pt Cl <sub>4</sub>	Gefunden
Pt 23.97	23.88 pCt.

Erwärmt man Trimethyl- $\gamma$ -oxychinaldin mit der zehnfachen Menge Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht auf dem Wasserbade, so tritt alsbald eine heftige Reaction ein. Wird nach einiger Zeit die tief gelb gefärbte Lösung in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der aus einem Gemisch verschiedener Körper besteht.

Ein Theil hiervon ist in Aether löslich, ein anderer wird von Alkohol aufgenommen und wieder ein anderer löst sich weder in



Aether noch in Alkohol. Wir haben bisher nur dieses letztere Product in das Bereich unserer Untersuchung gezogen.

Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol und Wasser erhält man dasselbe als ein feines, weisses Pulver, welches sich erst bei höherer Temperatur zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{13}H_{13}N_2O_5$ .

Ber. für $C_{13}H_{13}N_2O_5$		Gefunden
H	4.34	4.57 pCt.
C	56.52	56.25 >
N	10.14	9.94 >

Danach hat die Salpetersäure auf Trimethyloxychinaldin nicht nur nitrirend, sondern gleichzeitig auch oxydirend gewirkt und die vorliegende Substanz dürfte wohl als eine Nitrodimethyloxychinaldincarbonensäure aufzufassen sein.

Durch Kochen dieser Säure mit verdünnter Sodalösung erhält man eine gelblich gefärbte Flüssigkeit aus der sich beim Erkalten das Natriumsalz in feinen langen atlasglänzenden schwach gelb gefärbten Nadeln grösstentheils ausscheidet.

Das Nitrodimethyloxychinaldincarbonensäure Natrium besitzt die Formel  $C_{13}H_{11}N_2O_5Na + H_2O$ . Das exsiccatorrockene Salz verliert beim Erhitzen auf  $110^\circ$  sein Krystallwasser.

Ber. für $C_{13}H_{11}N_2O_5Na + H_2O$		Gefunden
$H_2O$	5.70	5.17 pCt.
Na	7.27	7.06 >

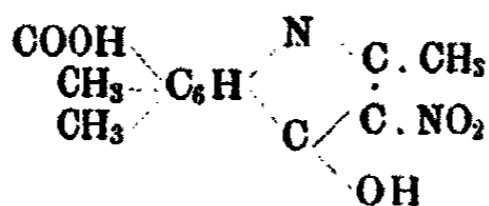
Die heisse wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit Silbernitrat, sowie mit den meisten Metallsalzlösungen krystallinische Niederschläge.

Bei der Nitrirung des Trimethyl- $\gamma$ -oxychinaldins handelt es sich um die Frage, ob die Nitrogruppe in den Benzolkern oder in den Pyridinkern eintritt. Wir werden in einer späteren Mittheilung zeigen, dass aus Nitrooxychinaldin durch Reduction mit Jodwasserstoff in eisessigsaurer Lösung ein Amidochinaldin entsteht, dessen Eigenschaften mit denen des von Döbner und v. Miller<sup>1)</sup> dargestellten *m*-Amidochinaldins nicht übereinstimmen. Es ist daher unwahrscheinlich, dass in dem Nitrodimethyl- $\gamma$ -oxychinaldin resp. in der Nitrodimethyl- $\gamma$ -oxychinaldincarbonensäure die Nitrogruppe die Metastellung einnimmt und es bleibt daher nur die Möglichkeit, dass sie sich in der  $\beta$ -Stellung befindet.

Da endlich bei der Nitrirung des Oxychinaldins die noch vorhandene Methylgruppe intact bleibt, so dürfte der Schluss berechtigt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1702.

erscheinen, dass in der oben erwähnten Säure die Carboxylgruppe im Benzolkorn enthalten ist, wonach ihr also die Formel



zukäme.

#### 5. $\alpha$ -Naphthylamin und Acetessigester.

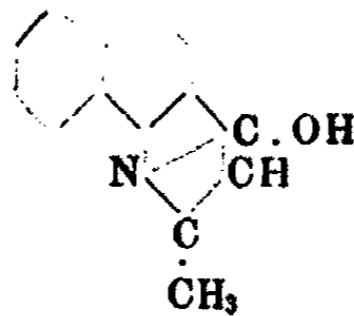
Während die bisher beschriebenen Amine mit Acetessigester sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vereinigen, muss das äquimoleculare Gemisch von  $\alpha$ -Naphthylamin und Acetessigester längere Zeit im Wasserbade erhitzt werden, bis sich die erforderliche Quantität Wasser abscheidet und der  $\alpha$ -Naphthylamidocrotonsäureester als ein allmählich erstarrendes Oel erhalten wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether und Benzol kann die Substanz gereinigt werden.

Die Analyse ergab auf die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  stimmende Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$	Gefunden
H	6.67	6.72 pCt.
C	75.29	75.21 „

Der  $\alpha$ -Naphthyl- $\beta$ -amidocrotonsäureäthylester bildet weisse seidenglänzende Nadeln, die bei  $45^\circ$  schmelzen.

Beim Erhitzen des Esters auf  $240^\circ$  tritt eine heftige Reaction ein und trotz sofortiger Entfernung der Flamme steigt die Temperatur unter plötzlicher Erstarrung der Masse auf  $280^\circ$ . Kocht man das feingepulverte Reactionsproduct mit verdünnter Salpetersäure aus und neutralisirt dann die heisse klare und mit Thierkohle entfärbte Lösung mit Soda, so wird das  $\alpha$ -Naphtho- $\gamma$ -oxychinaldin als eine weisse, selbst in siedendem Wasser nur wenig lösliche Masse gefällt. — In kochendem Weingeist ist die Base etwas löslich und krystallisirt daraus in warzenförmig gruppirten Nadeln. Dieselben sind theilweise sublimirbar und schmelzen noch nicht bei  $300^\circ$ . Nach seiner Entstehung kann dem  $\alpha$ -Naphtho- $\gamma$ -oxychinaldin nur die Formel



zuerkannt werden.

Ber. für $C_{14}H_{11}NO$		Gefunden
H	5.27	5.71 pCt.
C	80.38	80.15 >
N	6.70	6.74 >

Die Nitratverbindung der Base ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus. Bei weitem schwieriger löslich ist das Chlorhydrat.

Das Chloroplatinat ist von blassgelber Farbe und nur sehr wenig in heissem Wasser löslich.

Berechnet für $(C_{14}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	23.51	23.44 pCt.

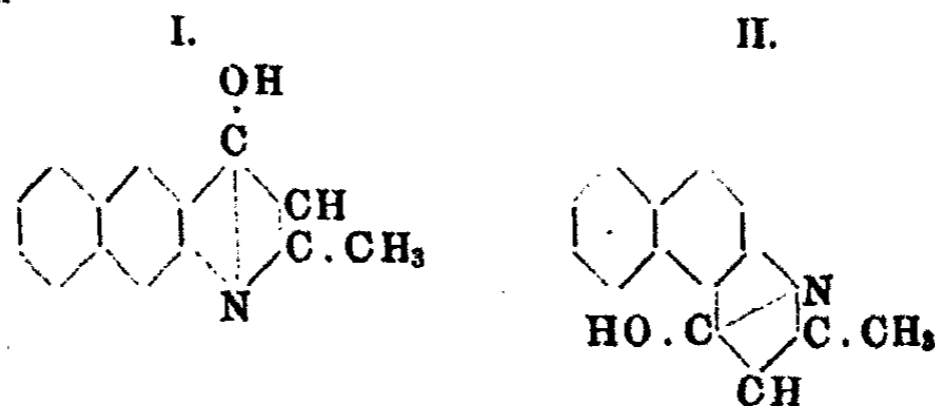
#### 6. $\beta$ -Naphthylamin und Acetessigester.

Das Naphtalid der  $\beta$ -Naphthyl- $\beta$ -amidocrotonsäure ist bereits von Knorr<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Naphthylamin und Acetessigester durch Erhitzen auf 150—180° erhalten worden. Dieses in den meisten Solventien fast unlösliche, bei 200° schmelzende Präparat wird durch verdünnte Salzsäure zersetzt in Naphthylamin und in das Naphtalid der Acetessigsäure, das Knorr ursprünglich als  $\beta$ -Naphthyl- $\beta$ -imidobuttersäure auffasste.

Der  $\beta$ -Naphthylamidocrotonsäureester entsteht durch längeres Erhitzen seiner Ingredienzien auf 100°. Er ist leicht löslich in Weingeist und krystallisirt daraus in grossen gut ausgebildeten farblosen Prismen, die bei 66° schmelzen.

Ber. für $C_{16}H_{17}NO_2$		Gefunden
H	6.67	6.95 pCt.
C	75.29	75.61 >

Beim Erhitzen auf 240° zeigt der Ester genau dasselbe Verhalten wie der  $\alpha$ -Naphthylamidocrotonsäureester. Die Condensation kann hier in zweifacher Art verlaufen, je nachdem das  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Naphthylamins in Mitleidenschaft gezogen wird. Es kommen demnach für das  $\beta$ -Naphto- $\gamma$ -oxychinaldin folgende zwei Formeln



in Betracht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 543.

Nun hat aber Skraup<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass das aus  $\beta$ -Naphthylamin nach seiner Methode dargestellte  $\beta$ -Naphtochinolin eine der Formel II entsprechende phenanthrenartige Constitution besitzt. Ferner ist von E. Lellmann und O. Schmidt<sup>2)</sup> dargethan worden, dass man aus  $\alpha$ -Bromnaphthylamin sowie aus  $\alpha$ -Nitronaphthylamin  $\beta$ -Naphtochinolin erhält, dass also eher ein in der  $\alpha$ -Stellung befindliches Brom oder die Nitrogruppe eliminirt wird, als das Wasserstoffatom in der  $\beta$ -Stellung. — Darnach ist auch für das  $\beta$ -Naphto- $\gamma$ -oxychinaldin die durch Formel II ausgedrückte Constitution wahrscheinlich.

Das  $\beta$ -Naphto- $\gamma$ -oxychinaldin ist schwer löslich in Wasser, etwas mehr in Weingeist, aus dem es in gut ausgebildeten Prismen krystallisirt. Die Verbindung schmilzt noch nicht bei 300°.

	Ber. für $C_{14}H_{11}NO$	Gefunden
H	5.27	5.50 pCt.
C	80.38	80.39 „
N	6.70	6.87 „

Die Base ist isomer mit dem  $\beta$ -Naphto- $\alpha$ -oxy- $\gamma$ -methylchinolin<sup>3)</sup>. Sie löst sich verhältnissmässig leicht in heisser verdünnter Salpetersäure, weniger leicht in Salzsäure oder Schwefelsäure. Beim Erkalten der Lösungen entsteht ein voluminöser Niederschlag.

Das Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid einen hellgelben äusserst schwer löslichen Niederschlag.

	Berechnet für $(C_{14}H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt	23.51	23.65 pCt.

Die Untersuchungen über das  $\gamma$ -Oxychinaldin und seine Derivate werden fortgesetzt.

Der Direction der Farbwerke in Höchst, die uns durch Vermittlung des Hrn. Dr. v. Gerichten den grössten Theil der für diese Arbeiten erforderlichen Ausgangsmaterialien in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 4, 446.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3154.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 544.

**88. C. Willgerodt: Ueberführung von Ketonen und Aldehyden in Säuren und Säureamide mittelst gelben Schwefelammoniums.**

(Eingegangen am 6. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XX, 2469) sprach ich die stickstoffhaltigen Verbindungen, die sich bei der Behandlung von methylaromatischen Ketonen mit gelbem Schwefelammonium bilden, als Ketonimide an. Ein eingehenderes Studium der gedachten Reaction und der dabei entstehenden Körper hat indessen ergeben, dass die sich in den Röhren ausscheidenden Substanzen Säureamide sind, und dass dieselben, wie es scheint, stets von den ihnen entsprechenden Säuren in Form von Ammoniumsalzen begleitet werden, die in der wässrigen Schwefelammoniumlösung verbleiben. Verdampft man diese Lösungen auf dem Wasserbade zur Trockene, so vermag man die organischen Ammoniumsalze leicht von dem sich ausscheidenden Schwefel zu trennen, indem man sie mit Wasser aufnimmt.

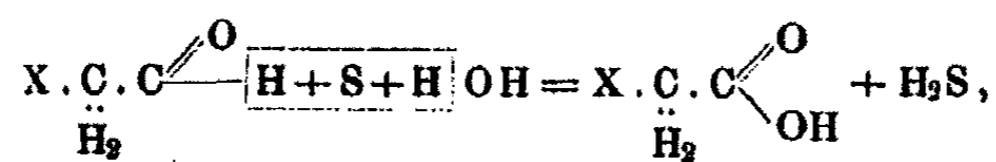
Kocht man die Säureamide mit wässrigen Lösungen der Alkalien, so gehen sie unter starker Ammoniakentwicklung in Salze über, aus denen auf dem bekannten Wege reine Säuren erhalten werden.

Das Phenylmethylketon liefert somit bei den beschriebenen Versuchen Phenylacetamid und Phenylelessigsäure, das *p*-Tolylmethylketon, *p*-Tolylacetamid vom Schmelzpunkte 185° und *p*-Tolylelessigsäure vom Schmelzpunkte 92°, *α*-*m*-Xylylmethylketon führt zum *α*-*m*-Xylylacetamid, das bei 183° schmilzt, und daraus gewinnt man sehr reine, in langen Nadeln krystallisirende *α*-*m*-Xylylessigsäure vom Schmelzpunkte 102°, eine Säure, die bereits von Claus und Klocke<sup>1)</sup> auf anderem Wege dargestellt worden ist. Das *α*-Naphthylacetamid, vom Schmelzpunkte 154°, ist noch nicht auf die Säure verarbeitet worden.

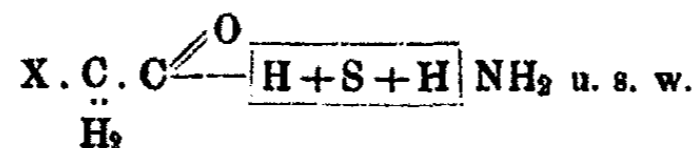
Ueberraschend ist es, dass sich die Bildung solcher stickstoffhaltigen Körper auch noch bei aromatischen Aethyl- und Propylketonen vollziehen kann. So setzt sich, wie ich nachwies, *p*-Tolyläthylketon schon bei 250° mit gelbem Schwefelammonium um. Dem Hrn. Dr. Heyer gelang es mit Hülfe meiner Reaction *α*-Naphthyläthylketon in eine Verbindung der Formel  $C_{13}H_{13}NO$  zu verwandeln, welcher der Schmelzpunkt 140° (uncorr.) zukommt; dazu lieferte ihm das *α*-Naphthylpropylketon den Körper  $C_{14}H_{15}NO$ , vom Schmelzpunkt 160°. Während jener Arbeit betrachteten wir diese Substanzen noch als Ketonimide und aus diesem Grunde ist die Prüfung der schwefelammoniumhaltigen Mutterlaugen auf Säuren unterblieben.

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation von H. Klocke. Freiburg i. B. 1887.

Die entstandenen, im Vorstehenden besprochenen Körper deuten darauf hin, dass sich bei der Umwandlung fettaromatischer Ketone in Säuren und Säureamide vermittelt gelben Schwefelammoniums ein mehrfacher Process vollziehen muss. Wenngleich derselbe in verschiedener Weise gedeutet werden kann, so scheint es mir doch am wahrscheinlichsten zu sein, dass der Sauerstoff der Carbonylgruppe in die Methylgruppe des Alkyls wandert und dort zwei Wasserstoffatome deplacirt, die an das Carbonylkohlenstoffatom treten, und dass alsdann nach dieser Wanderung der Atome im Molekül des Ketons der entstehende Aldehyd entweder durch Oxydation mit Schwefel und Wasser in die Säure übergeht:

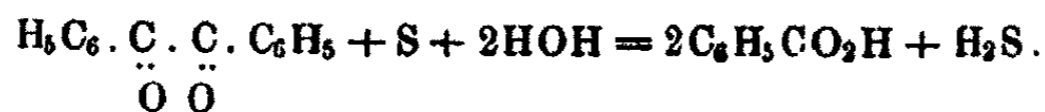


die sich darauf weiter über das Ammonsalz in das Säureamid verwandelt, oder dass sich aus dem Aldehyd, von Schwefel und Ammoniak beeinflusst, zuerst das Amid und aus diesem die Säure bildet:



Möglich ist es auch, dass beide Reactionen neben einander von Statten gehen.

Experimentell habe ich nachgewiesen, dass der Schwefel in Gegenwart einer Schwefelammoniumlösung oxydiren kann: wird Benzil mit diesem Reagens auf 270° erhitzt, so bildet sich unter anderen Körpern, wovon der eine bei 241° schmilzt, Benzoësäure:



Weiter wurde durch Versuche erhärtet, dass, wenn Oenanthol mit gelbem Schwefelammonium eine längere Zeit auf 300° erhitzt wird, vorzüglich Oenanthsäureamid vom Schmelzpunkt 95° entsteht. Der Benzaldehyd setzt sich weit leichter um und liefert mehr Benzoësäure als Benzamid.

Dass die Ketone von dem Schwefelwasserstoff erst reducirt, und die entstehenden Kohlenwasserstoffe darauf indirect vom Schwefel oxydirt werden könnten, musste aus dem Grunde in den Kreis dieser Betrachtungen gezogen werden, weil sich die rein aromatischen Ketone leicht zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduciren lassen. Alle Versuche, alkylirte Benzole mit gelbem Schwefelammonium zu

oxydiren, sind bis jetzt gescheitert, und da *o*-m-Xylylacetamid, längere Zeit mit gelbem Schwefelammonium im Rohr auf 250° erhitzt, fast unverändert bleibt und nur wenig Säure liefert, so scheint die Annahme, dass die Ketone bei der gedachten Reaction zuerst in die Säuren und diese darauf in die Amide übergehen, etwas für sich zu haben. Im hiesigen Universitätslaboratorium (Abtheilung Claus) werden die Versuche über die Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Ketone und Aldehyde bei hohen Temperaturen fortgesetzt werden, um die angedeuteten Prozesse vollständig aufzuklären und die Grenze der Reaction festzustellen.

Freiburg i. B., den 4. Februar 1888.

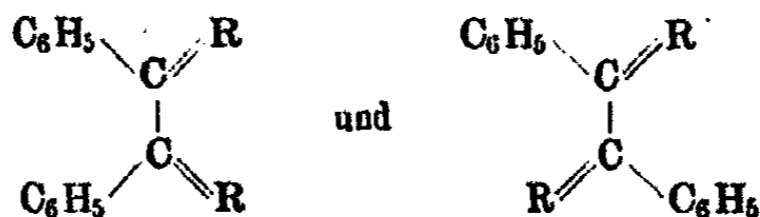
### 89. Victor Meyer: Ueber die Raoult'sche Methode der Molekulargewichts-Bestimmung.

(Eingegangen am 16. Februar.)

In den letzten Monaten hat mich in Gemeinschaft mit Dr. K. Auwers, Assistenten am Göttinger Universitätslaboratorium, eine demnächst ausführlich mitzutheilende Untersuchung über gewisse Abkömmlinge des Benzils beschäftigt. Dieselbe ergab bei der, in verschiedenartigster Weise vorgenommenen Prüfung für 2 Reihen isomerer Körper unzweifelhaft die gleiche Structur (im Sinne der bisherigen Theorie), bei totaler Verschiedenheit der Substanzen selbst und ihrer Derivate, so dass die Constitution derselben durch das Schema



wiedergegeben und ihre Isomerie durch die — im Sinne der Le-Bevan t'Hoff'schen Theorie räumlich gedachten — Formeln:



ausgedrückt werden muss.

Da diesem Ergebnisse insofern eine ungewöhnliche Tragweite zukommt, als es zu einer Modification der van t'Hoff-Wislicenus'schen Theorie zwingt, (nach welcher derartig constituirte Körper nur in einer —, und zwar nach Wislicenus in der »begünstigteren« Verbindungsform II existenzfähig sind), so musste uns natürlich daran

gelegen sein, jeden möglichen Einwand, der etwa gegen die oben aufgestellten Structurformeln erhoben werden konnte, zu prüfen. Ein solcher blieb, da die Verbindungen nicht flüchtig sind, trotz unserer zahlreichen, rein chemischen Versuche, die die Structurgleichheit bewiesen, immer noch in der Annahme möglich, dass die Verbindungen polymer seien; wird doch diese Ansicht bezüglich der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure, trotz den Experimentalarbeiten von Anschütz und den überzeugenden theoretischen Darlegungen von van't Hoff und Wislicenus, von Erlenmeyer noch immer aufrecht erhalten. Wir mussten daher den höchsten Werth darauf legen, die Moleculargrößen der untersuchten Verbindungen festzustellen, und unser Augenmerk richtete sich daher auf die, 1883 und in den folgenden Jahren von Raoult <sup>1)</sup> veröffentlichte Methode, welche darauf beruht, die Erniedrigung der Erstarrungstemperatur eines Lösungsmittels (Wasser, Benzol, Eisessig u. a.) durch ein bestimmtes Gewicht eines darin aufgelösten Körpers zu messen, und aus dieser Grösse, welche de Coppet und Raoult eine Function des Moleculargewichts der zugesetzten Substanz ist, auf dieses selbst zu schliessen.

Die klassische Entdeckung Raoult's hat in Deutschland wenig Beachtung gefunden<sup>2)</sup>, und zur Entscheidung von Fragen auf dem Gebiete der organischen Chemie ist sie meines Wissens nur ein Mal — von Hollemann<sup>3)</sup> — ganz gelegentlich benutzt worden. Ich habe daher Hrn. Dr. Auwers veranlasst, eine eingehende Untersuchung über die Anwendbarkeit dieser Methode vorzunehmen. Dabei hat sich herausgestellt, dass dieselbe allerdings in der von Raoult veröffentlichten Form für Experimentatoren, die darauf angewiesen sind, mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln eines chemischen Laboratoriums zu arbeiten, einige Schwierigkeiten bietet. Letztere sind aber von Dr. Auwers überwunden worden, so dass die Form, welche die Methode unter seinen Händen angenommen hat, nunmehr gestattet, ohne Anwendung eines besonders kostbaren Thermometers (es genügt ein gewöhnliches, in  $\frac{1}{10}$  Grade getheiltes Instrument) und mit Hilfe eines einfachen Apparates, den Dr. Auwers demnächst genau beschreiben wird, Moleculargewichtsbestimmungen nicht flüchtiger organischer Körper bei Zimmertemperatur mit einer für die Zwecke der chemischen Forschung ausreichenden Genauigkeit vorzunehmen.

Die Ausführung des Verfahrens setzt immerhin einige Uebung und grosse Sorgfalt im Beobachten voraus, und ich glaube daher

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et de phys. [5], XXVIII, 133; [6], II, 66, 93, 99, 115; IV, 401; VIII, 289, 317.

<sup>2)</sup> Man vergl. übrigens: Ostwald, Allgemeine Chemie, Bd. 1, S. 406 ff.

<sup>3)</sup> Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas VI, 65.



nicht, dass sich dasselbe je einer so allgemeinen Anwendung erfreuen wird, wie die Moleculargewichtsbestimmung durch Ermittlung der Dampfdichte. Ich würde jedenfalls Anstand nehmen, die Methode einem Praktikanten von der im Durchschnitt vorauszusetzenden Befähigung anzuvertrauen, wie dies doch bei der Dampfdichtebestimmung allgemein geschieht. Dagegen leistet sie einem umsichtigen und geübten Experimentator, der nicht unterlassen darf, zuvor eine Anzahl von Controlbestimmungen mit Substanzen von bekannter Molecularformel anzustellen, in vielen Fällen vollkommen ausreichende Dienste.

Da, gerade wie das Gesetz von den Atomwärmern, so auch das Raoult'sche Gesetz von den molecularen Depressionen der völligen Schärfe entbehrt, weil die Constante des Gesetzes gewissen Schwankungen unterworfen ist, so ergibt sich, dass man nicht erwarten darf, in allen Fällen genau stimmende Werthe für die Moleculargewichte zu erhalten. Immerhin ist die Annäherung stets eine derartige, dass sie jeden Zweifel darüber, welches Multiplum der empirisch gefundenen Formel das richtige sei, ausschliesst.

Im Folgenden einige Belege für das Gesagte, wie sie Dr. Auwers bei seinen Controlbestimmungen gewonnen hat. Alle Versuche wurden in Eisessiglösung, also bei Temperaturen zwischen 15 und 16° C., vorgenommen. Bemerket sei noch, dass sämtliche Zahlen unter Zugrundelegung des Mittelwerthes der Constante des Raoult'schen Gesetzes,  $T = 39$ , berechnet worden sind.

Moleculargewicht des Naphtalins<sup>1)</sup>.

		Gefunden				Ber. für $C_{10}H_8$	
I	II	III	IV	V	VI		
137	137	137	143	143	143	128 pCt.	

Moleculargewicht der Pikrinsäure.

		Gefunden				Ber. für $C_9H_3N_3O_7$	
I	II	III	IV	V	VI		
233	225	225	220	220	220	229 pCt.	

Moleculargewicht des Acetanilids.

		Gefunden				Ber. für $C_8H_9NO$	
I	II	III	IV	V	VI		
157	152	152	158	158	155	135 pCt.	

Moleculargewicht des Benzils.

		Gefunden				Ber. für $C_{14}H_{10}O_2$	
I	II	III	IV	V	VI		
207	203	203	207	207	200	210 pCt.	

<sup>1)</sup> In allen Beispielen wurden die Versuche I—III einerseits, IV—VI andererseits mit je derselben Substanzmenge ausgeführt, bilden also je eine Reihe für sich.

Nach diesen Controlbestimmungen wurden die isomeren Abkömmlinge des Benzils, welche den Gegenstand unserer eingangs erwähnten Arbeit bilden, auf ihr Moleculargewicht untersucht, wobei folgende Werthe erhalten wurden:

Moleculargewicht des Körpers aus der  $\alpha$ -Reihe.

	Gefunden			Theorie
I	II	III		
348	328	328		324 pCt.

Moleculargewicht des Körpers aus der  $\beta$ -Reihe.

	Gefunden				Theorie
I	II	III	IV		
324	324	313	313		324 pCt.

Die Identität der Moleculargrößen beider Verbindungen konnte somit sicher erwiesen werden.

Die Raoult'sche Methode der Moleculargewichts-Bestimmung ist ohne Zweifel die bedeutungsvollste Bereicherung, welche der Vorrath an physikalischen Hilfsmitteln, über den die chemische Forschung verfügt, seit der Entdeckung der Dulong-Petit'schen Methode der Atomgewichts-Bestimmung erfahren hat. Freilich scheint auch das Princip, auf welches die Raoult'sche Methode begründet ist, kein unbedingt gültiges zu sein, da von den circa 250 Substanzen, welche Raoult untersucht hat, zwei, das Jodoform und das Morphin, die doppelten Werthe statt der bisher angenommenen Moleculargrößen ergaben, und da sich auch bei einigen anderen Verbindungen, allerdings kleine, Unregelmässigkeiten zeigen. Dieser Umstand, sowie die immerhin nicht ganz geringe Schwierigkeit ihrer Ausführung, lassen den Werth der Methode für die Chemie an Rang jedenfalls der Avogadro'schen Moleculargewichts-Bestimmung nachstehen, wenn auch ihre Bedeutung in Folge der zahlreichen Anwendungen, deren sie ohne Zweifel noch fähig ist, derjenigen der Dulong-Petit'schen Methode der Atomgewichts-Bestimmung gewiss gleich gestellt werden muss. —

Ich würde mich freuen, wenn diese Zeilen dazu beitragen sollten, dem Raoult'schen Verfahren die Beachtung zu verschaffen, welche ihm wegen seiner Nützlichkeit gebührt, die ihm aber bisher, wenigstens in den Kreisen der deutschen Fachgenossen, nicht zu Theil geworden ist.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

90. Th. Zincke und H. Jaenke: Ueber Orthoamidoazoverbindungen des Xylols und Pseudocumols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Von den Orthoamidoazoverbindungen der Benzolreihe ist bis jetzt nur das Orthoamidoazotoluol einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden; es zeichnet sich, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Lawson gefunden hat<sup>1)</sup>, dadurch aus, dass es ein gegen Reductionsmittel beständiges Diazohydrür liefert, welches durch Oxydationsmittel wieder in eine Diazoverbindung zurückverwandelt wird; es giebt ferner bei der Oxydation ein um 2 Atom Wasserstoff reicheres Oxydationsproduct, das auch in glatter Reaction bei der Zersetzung des Diazoimids sich bildet.

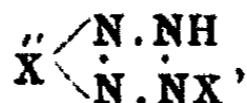
War es nun auch von vornherein wahrscheinlich, dass die *o*-Amidoazoverbindungen anderer Benzolkohlenwasserstoffe im Wesentlichen dasselbe Verhalten zeigen würden und dass nur bezüglich der Reactionsfähigkeit und der äusseren Eigenschaften der in Betracht kommenden Verbindungen Verschiedenheit zu erwarten sei, so mussten doch, ehe man verallgemeinern konnte, noch weitere Versuche angestellt werden. Wir haben dieses jetzt mit den Amidoazoverbindungen aus 1.3.4-Xylidin und aus Pseudocumidin durchgeführt, also mit Verbindungen, welche ohne Frage der Orthoreihe angehören und dabei vollständige Uebereinstimmung mit dem *o*-Amidoazotoluol beobachtet. Demnach wird eine Verallgemeinerung wohl statthaft sein und ist man nunmehr in der Lage, aus dem Verhalten einer Amidoazoverbindung einen Schluss auf die Constitution derselben ziehen zu können. Liefert die betreffende Verbindung durch Diazotiren und nachherige Reduction mit Zinnchlorür ein Diazohydrür, welches leicht an seinem Verhalten gegen Brom erkannt werden kann, so liegt eine Orthoamidoazoverbindung vor.

Dasselbe ist der Fall, wenn das Diazoimid den charakteristischen Zerfall in freien Stickstoff und ein indifferentes Product zeigt, welches letzteres dann auch durch Oxydation sich bilden muss. Diese letzteren Reactionen sind indessen weniger leicht auszuführen, auch wohl nicht ganz einwurfsfrei, weil gerade nach dieser Richtung hin die verschiedenen Amidoazoverbindungen noch wenig untersucht sind.

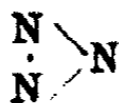
Was die Auffassung der betreffenden Verbindungen angeht, so liegt, wie dieses schon früher hervorgehoben wurde, kein Grund vor, für die Diazosalze besondere Formeln aufzustellen, auch das Imid

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1452.

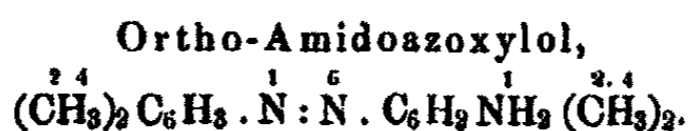
kann in bekannter Weise aufgefasst werden und nur die Diazohydrüre müssen anders interpretirt werden, ihre Constitution wird wohl vorläufig am besten durch die Formel



wiedergegeben. In den Oxydationsproducten muss man, worauf wir noch zurückkommen, die Gruppe



annehmen.



Zur Darstellung dieser Verbindung ist es durchaus nöthig ein völlig reines *m*-Xylidin (1. 2. 4) anzuwenden; das von uns verwandte verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. v. Gerichten, welcher dasselbe in den Farbwerken zu Höchst hat herstellen lassen. Das käufliche aus verschiedenen Quellen bezogene sog. unsymmetrische Xylidin hat uns ausnahmslos, obgleich es mit Hilfe der Acetylverbindung dargestellt wird, das gewöhnliche Amidoazoxylol von Nietzki (Schmelzpunkt 117—118°) ergeben, es war demnach noch mit erheblichen Mengen *p*-Xylidin (1. 2. 5) verunreinigt.

Die Darstellung der *o*-Amidoazoverbindung geschah nach der von E. Nölting und S. Forel<sup>1)</sup> angegebenen Methode, welche recht gute Resultate liefert.

#### 1. Diazoderivate des *o*-Amidoazoxylols.

Das *o*-Amidoazoxylol lässt sich bei Gegenwart von überschüssiger Säure in alkoholischer oder essigsaurer Lösung sowohl mit salpetriger Säure als auch mit Natriumnitrit diazotiren. Handelt es sich um Darstellung der Salze, so wendet man Alkohol an und leitet salpetrige Säure ein, soll das Perbromid oder das Hydrür dargestellt werden, so ist Eisessig und eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumnitrit vorzuziehen.

Das salzsaure Salz bildet kleine braunrothe Nadeln. Das salpetersaure Salz, aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Zusatz von Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. dargestellt, bildet breite Nadeln oder Blättchen von bräunlicher Farbe, in Wasser und in Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. Das schwefelsaure Salz scheidet sich nur schwierig ab; es bildet breite fast ziegelrothe Nadeln.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2681.

Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol zersetzen sich die Diazosalze leicht unter Entwicklung von Stickgas und Abscheidung von harzigen Substanzen, bei Gegenwart von Zinkstaub verläuft die Zersetzung etwas glatter, man erhält eine Azoverbindung, identisch mit der aus dem Diazohydrür durch Oxydation entstehenden, Diazoperbromid,  $C_{16}H_{17}N_4Br_3$  <sup>1)</sup>, bildet blutrothe freie Nadelchen, welche sich bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit in compactere Krystalle verwandeln, es schmilzt unter Zersetzung bei 127—129°, in Alkohol und Essigsäure ist es nur wenig löslich.

0.1322 g gaben 0.1435 Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	47.5	46.29 pCt.

Das Diazoimid,  $C_{16}H_{17}N_5$ , wird am besten bei Gegenwart von viel Aether aus dem trocknen Perbromid oder Chlorjodid durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak dargestellt und hinterbleibt beim Verdunsten der filtrirten ätherischen Lösung als rothe krystallinische Masse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin gereinigt, bildet es dicke rothe sternförmig gruppirte Nadeln; in kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich, in Aether löst es sich leicht und krystallisirt daraus in grossen, dunkelrothen monoklinen Krystallen. Bei 77° schmilzt es und bei 85° beginnt Entwicklung von Stickstoff; bei raschem Erhitzen verpufft es, ebenso beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure.

Alle diese Zersetzungen verlaufen ziemlich glatt nach der Gleichung



doch zersetzt man, um die Verbindung  $C_{16}H_{17}N_3$  zu erhalten, das Imid am besten durch Kochen in alkoholischer oder essigsaurer Lösung.

Das Zersetzungsproduct ist identisch mit dem unten beschriebenen Oxydationsproduct aus *o*-Amidoazoxylol.

<sup>1)</sup> Auch ein Diazochlorojodid, sowie ein Diazoperchlorid haben wir darzustellen versucht; ersteres erhält man leicht, wenn eine Lösung von Chlorjod den Diazosalzen zugesetzt wird, das so gewonnene Präparat hatte das Ansehen des Perbromids, erschien auch einheitlich; es schmolz bei 131—132° unter Zersetzung, gab aber bei der Analyse Zahlen, welche für die vorausgesetzte Formel nicht ausreichend stimmten. Ein Perchlorid scheint sich beim Einleiten von Chlor in die essigsaurer Lösung des Diazochlorids zu bilden, abscheiden konnten wir dasselbe nicht; wir erhielten schliesslich immer fast farblose, hochschmelzende Verbindungen, deren Untersuchung vorläufig unterblieben ist.

Bei der Analyse lieferten  
0.1648 g Imid 84.6 ccm Stickstoff bei 11° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	25.1	24.9 pCt.

Das Diazohydrür,  $C_{16}H_{18}N_4$ , stellt man in ähnlicher Weise dar, wie die entsprechende Toluolverbindung; das Diazotiren geschieht am besten in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit, worauf man mit Alkohol verdünnt, Zinnchlorür in genügender Menge zusetzt und dann gelinde erwärmt. Zunächst entsteht ein braunrother Niederschlag, welcher aber bald in Lösung geht; Entwicklung von Stickstoff findet nicht statt. Die hellgelbe Lösung wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Diazohydrür bildet kleine monokline Prismen von schmutzig gelblicher Farbe, es schmilzt bei 136—137°; in Wasser ist es unlöslich, in Essigsäure und Benzol leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

0.1513 g lieferten 0.8958 g Kohlensäure und 6.0936 g Wasser.

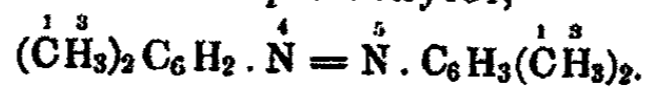
0.1618 g lieferten 28.9 ccm Stickstoff bei 9° und 744 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	72.18	71.34 pCt.
H	6.76	6.87 »
N	21.05	21.01 »

Das Diazohydrür gleicht in seinem Verhalten durchaus dem aus *o*-Amidoazotoluol dargestellten. Es besitzt keine basischen Eigenschaften und krystallisirt aus heisser concentrirter Salzsäure unverändert aus. Gegen Reductionsmittel ist es sehr beständig und hat es bis jetzt nicht gelingen wollen, Wasserstoffatome zu addiren, oder eine Spaltung zu erzielen, selbst beim Behandeln in heisser alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium fand keine Reduction statt.

Oxydirende Mittel wirken dagegen sehr leicht ein; von Brom wird es in alkoholischer oder essigsaurer Lösung in das oben beschriebene Perbromid übergeführt; Salpetersäure verwandelt es in Diazonitrat und Silberoxyd in alkoholischer Lösung in ein Azoxylol, doch verläuft diese letztere Reaction keineswegs glatt.

## 2. *m-p*-Azoxylol,



Dieses Azoxylol, welches, wie es scheint, noch nicht beschrieben worden ist, lässt sich sowohl aus den Diazosalzen des *o*-Amidoazoxylols als auch aus dem Diazohydrür desselben darstellen. In beiden Fällen ist die Ausbeute gering und die Reinigung schwierig. Aus den Diazosalzen erhält man es, wenn man die alkoholische Lösung derselben unter Zusatz von Zinkstaub erwärmt.

Aus dem Hydrür bildet es sich, wenn dasselbe in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd so lange erwärmt wird, als noch Entwicklung von Stickgas stattfindet.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung gereinigt und bildet dann kleine hellrothe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche Blätter oder Nadeln, welche bei 46—47° schmelzen.

0.1103 g lieferten 11.6 ccm Stickstoff bei 11° und 733 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11.70	12.08 pCt.

Eine nähere Untersuchung der Verbindung konnten wir wegen Mangel an Material nicht ausführen, doch unterliegt es wohl keinem Zweifel, namentlich auch im Hinblick auf die bei dem *o*-Amidoazotoluol erhaltenen Resultate, dass hier ein derartiges Azoderivat vorliegt, entstanden durch die Einwirkung von Alkohol auf die Diazoverbindungen.

### 3. Oxydation des *o*-Amidoazoxylols.

Die Oxydation gelingt weniger leicht als die des *o*-Amidoazotoluols; sie muss in der Kälte und mit kleinen Mengen vorgenommen werden, wenn nicht Verharzung eintreten soll. Man löst das Azoderivat in etwa der 20fachen Menge Eisessig, kühlt ab und setzt eine concentrirte Lösung von Kaliumdichromat in einigem Ueberschuss hinzu. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Wasser gefällt, der graue oder bräunliche Niederschlag ausgewaschen und anfangs aus Eisessig, später aus Methylalkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Verbindung bildet dann glänzende, gut ausgebildete gelblich gefärbte Prismen von monoklinem Habitus; sie schmilzt bei 83—85°. Ganz dieselben Eigenschaften zeigt das Spaltungsproduct des Imids, so dass bezüglich der Identität dieser beiden Körper kein Zweifel aufkommen kann.

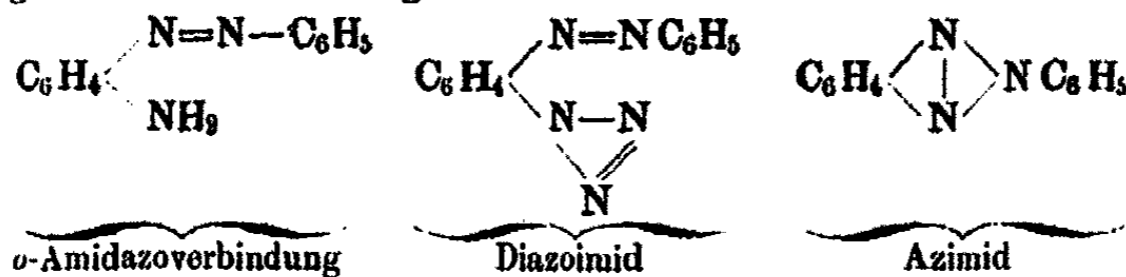
0.1804 g lieferten 0.5056 g Kohlensäure und 0.0125 g Wasser.

0.1954 g lieferten 28.2 ccm Stickstoff bei 10° und 744 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	Gefunden
C	76.5	76.49 pCt.
H	6.8	7.08 >
N	16.7	16.8 >

Wie schon bei früheren Gelegenheiten hervorgehoben worden ist, müssen in derartigen, durch Oxydation der *o*-Amidoazoverbindungen oder durch Zerfall der Diazoimide entstehenden Verbindungen die drei Stickstoffatome in der Gruppierung  $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array} \text{N}$  angenommen werden; es ist nicht möglich, in einfacher Weise zu einer

anderen Annahme zu gelangen. Die Verbindungen werden somit in die Reihe der Azimide gestellt und die hier obwaltenden Beziehungen ergaben sich aus den folgenden Formeln:



Die Azimide von der Formel:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ | \text{N} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$  addiren nun leicht Jodmethyl oder Benzylchlorid, damit tertiäre und quaternäre Verbindungen bildend. Die durch Oxydation oder mit Hilfe der Diazoimide aus den o-Amidoazoverbindungen erhaltenen Derivate sollten sich nun ebenso verhalten und durch Addition von Jodmethyl in Azammoniumverbindungen übergehen. Dies ist aber nicht der Fall, weder bei der Toluolverbindung, noch bei der hier beschriebenen oder irgend einer andern ist dieses bis jetzt gelungen und nach wie vor bleibt hier noch eine Lücke bezüglich der Beziehungen der Azimide und der Derivate aus den o-Amidoazoverbindungen auszufüllen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ich habe es nicht an Versuchen fehlen lassen, obige Widersprüche aufzuklären, bin aber zur Zeit noch zu keinem befriedigenden Resultat gelangt. Für die Derivate der o-Amidoazoverbindungen kann, wie schon hervorgehoben wurde, in Anbetracht ihrer Bildungsweisen keine andere Formel aufgestellt werden und man müsste daher, wenn thatsächlich durchgreifende Verschiedenheiten zwischen ersteren Derivaten und den Azimiden aus o-Diaminen vorhanden sind, letzteren eine andere Constitution zuschreiben als die von Griess angenommene. In der That sind in neuer Zeit einige Versuche bekannt geworden (Nöltling und Abt, diese Berichte XX, 2999), welche für Kekulé's Formel verwerthet werden können. Vergleicht man nun

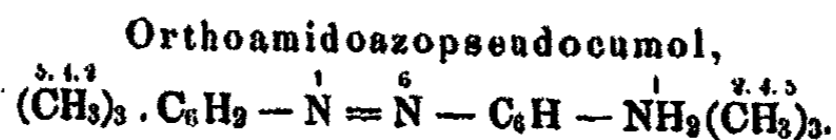
die Gruppen  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\ \text{NH} \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \text{N} \\ \text{NH} \end{array}$ , so ist das in der ersteren Formel ent-

haltene NH ein Aminrest, das in der letzteren dagegen nicht; bei dem letzteren könnte also wohl Ersatz des Atoms möglich erscheinen, nicht aber Bildung einer Ammoniumverbindung, während bei einem Derivat, welches die erstere Gruppe enthält, dieses leicht möglich sein wird.

Eine bestimmte Ansicht möchte ich erst aussprechen, wenn verschiedene im Gang befindliche Versuche beendet sein werden, welche zunächst nach Griess dargestellte Azimide betreffen, bei denen vielleicht die Addition mit Bildung der tertiären Verbindung aufhört oder bei denen doch die Bildung der quaternären schwieriger erfolgt. Weiter wird versucht, tertiäre Azimide nach Methoden darzustellen, welche über die Constitution derselben keinen Zweifel lassen können, um diese dann mit den Derivaten aus den o-Amidoazoverbindungen zu vergleichen.

Th. Zincke.





Diese Verbindung wurde aus der Diazoamidoverbindung durch Umlagerung nach der Methode von Nölting und Baumann<sup>1)</sup> dargestellt. Nach unseren Erfahrungen empfiehlt es sich bei der Abscheidung der Diazoamidoverbindung eine grössere Quantität von essigsaurem Natron anzuwenden, als die genannten Chemiker vorschreiben, auch ist es bei Anwendung von reinem Cumidin in der Regel nicht nöthig das salzsaure Salz darzustellen, man kann ohne Weiteres aus Alkohol umkrystallisiren.

#### 1. Diazoverbindungen des *o*-Amidoazopseudocumols.

Die Diazotirung gelingt hier wegen der Schwerlöslichkeit der Salze am besten in essigsaurer Lösung durch Einleiten von salpetriger Säure oder auch mit Hilfe von salpetrigsaurem Natron.

Auch hier ist das salpetrigsaure Salz das charakteristischste, es scheidet sich aus der Lösung des salzsauren Salzes, welche durch Einleiten von salpetriger Säure auf ein Gemisch von 1 Theil Azoverbindung, 10 Theilen Eisessig und 3 Theilen concentrirter Salzsäure erhalten wird, auf Zusatz von Salpetersäure in rothbraunen glänzenden Blättchen ab, welche in Wasser und Alkohol ziemlich schwerlöslich sind.

0.1162 g lieferten 21.2 ccm Stickstoff bei 13° und 753 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N    19.8	20.6 pCt.

Glatte Umsetzungen zeigen die Diazosalze nicht, sie verharzen beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Mit Bromwasser entsteht in der essigsaurer Lösung sofort das Perbromid als dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. Der Schmelzpunkt liegt bei 122 — 124°, doch findet beim Schmelzen schon Zersetzung statt. Beim Kochen mit Alkohol geht das Perbromid in Lösung unter Entwicklung von Stickstoff, doch konnten krystallisirende Verbindungen aus der Lösung nicht abgeschieden werden.

0.3253 g des Perbromids mit Kalk geglüht, verbrauchten 18.5 ccm  $\frac{1}{10}$  Silberlösung.

Berechnet	Gefunden
Br    45.02	45.5 pCt.

Das Diazoimid  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_5$  wird aus dem Perbromid in derselben Weise dargestellt, wie das oben beschriebene Diazoimid des *o*-Amidoazoxylols; durch Lösen in Aether und Alkohol und Verdunstenlassen des ersteren wird es gereinigt. Es bildet dicke rothe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1145.

Krystallnadeln, welche bei 90 — 91° unter beginnender Zersetzung schmelzen.

Rasch erhitzt tritt Verpuffung ein, ebenso beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure; in essigsaurer Lösung erhitzt, geht die Zersetzung bald zu Ende, die Lösung enthält die um 2 At. stickstoffärmere Verbindung  $C_{18}H_{21}N_3$ , welche auf diese Weise leicht rein dargestellt werden kann; sie ist identisch mit dem Oxydationsproduct aus der *o*-Amidoazoverbindung.

0.1860 g des Imids lieferten 0.4741 g Kohlensäure und 0.1240 g Wasser.  
0.3300 g lieferten 64.7 ccm Stickstoff bei 18° und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	70.38	69.6 pCt.
H	6.84	7.4 »
N	22.80	22.3 »

Das Diazohydrür  $C_{18}H_{22}N_4$  wird durch Reduction des Diazochlorids in essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür leicht erhalten, doch muss darauf geachtet werden, dass keine überschüssige salpetrige Säure vorhanden ist. Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Das Diazohydrür bildet kleine glänzende, fast farblose, sechseckige Täfelchen oder auch dickere, anscheinend monokline Krystalle, welche bei 151—153° schmelzen. In heissem Alkohol, in Eisessig und Benzol ist es ziemlich leicht, in Aether und Benzin schwer löslich.

0.1227 g lieferten 0.3305 g Kohlensäure und 0.0814 g Wasser.  
0.1288 g gaben 20.5 ccm Stickstoff bei 11° und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	73.46 pCt.
H	7.47	7.37 »
N	19.04	18.7 »

In seinem Verhalten gleicht dieses Diazohydrür dem früher beschriebenen; es ist gegen Reductionsmittel beständig, wird aber von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Salpetersäure führt es in das oben beschriebene Diazonitrat, Brom in das Perbromid über.

## 2. Oxydation des *o*-Amidoazopseudocumols.

Die Oxydation muss sehr vorsichtig ausgeführt werden, da leicht Nebenproducte entstehen, welche der Reinigung unüberwindliche Hindernisse entgegensetzen. Man löst in der zwanzigfachen Menge Eisessig, lässt vollständig erkalten und fügt tropfenweise eine concentrirte Lösung von Kaliumbichromat in geringem Ueberschuss hinzu, fällt nach einigem Stehen mit Wasser und krystallisirt zunächst wiederholt aus Eisessig, dann aus Methylalkohol um. Man erhält auf diese Weise grosse glänzende, schmutzig-weiße Blättchen, welche bei 83 — 85°

schmelzen und in Allem mit dem Spaltungsproduct  $C_{18}H_{21}N_3$  aus dem Diazoimid übereinstimmen.

0.1599 g lieferten 21.6 cem Stickstoff bei  $11^\circ$  und 733 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	15.05	15.6 pCt.

Was die Constitution dieser Verbindung angeht, so muss sie vorläufig entsprechend den anderen analogen Verbindungen durch die

Formel  $(CH_3)_3C_6H \begin{array}{c} N \\ | \\ N \end{array} NC_6H(CH_3)_3$  ausgedrückt werden.

In der Absicht, einige gemischte *o*-Amidoazoverbindungen darzustellen, welche dann in derselben Richtung untersucht werden sollten, wie die beiden obigen, haben wir noch verschiedene Umlagerungsversuche mit Diazoamidoverbindungen vorgenommen, die indessen nicht zu dem gewünschten Ziel führten. So wurde z. B. Diazoamidobenzol mit *p*-Toluidin und salzsaurem Toluidin behandelt, um die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_7H_6(NH_2)$  darzustellen, und auf gleiche Weise hofften wir mit *m*-Xylidin und Pseudocumol entsprechende Verbindungen zu erzielen.

Die Einwirkung von *p*-Toluidin findet auch statt, man erhält aber keine gemischte Verbindung, sondern reines *o*-Amidoazotoluol, dessen Bildung sich wohl ungezwungen in folgender Weise erklärt. Zunächst verdrängt das Toluidin einen Anilinrest, wodurch die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot NHC_7H_7$  entsteht; in dieser Form ist aber das Benzoldiazoamidotoluol nicht beständig, es geht sofort in die beständige Form, in  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N = N \cdot C_7H_7$  über und dieses letztere tauscht unter Bildung der Amidoazoverbindung den Rest  $C_6H_5 \cdot NH$  gegen  $C_7H_6 \cdot NH_2$  aus:

- |   |  |
|---|--|
| 1. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N = N \cdot C_6H_5$<br>Diazoamidobenzol.                | 2. $C_7H_7 \cdot NH \cdot N = N \cdot C_6H_5$<br>unbest. Benzoldiazoamidotoluol. |
| 3. $C_7H_7 \cdot N = N \cdot NH \cdot C_6H_5$<br>beständ. Benzoldiazoamidotoluol. | 4. $C_7H_7 \cdot N = N \cdot C_7H_6 \cdot NH_2$<br><i>o</i> -Amidoazotoluol.     |

Behandelt man umgekehrt Diazoamidotoluol  $C_7H_7 \cdot NH \cdot N = N \cdot C_7H_7$  mit Anilin und salzsaurem Anilin, so findet Bildung der gemischten Azoverbindung  $NH_2C_6H_4 \cdot N = NC_7H_7$  statt, dieselbe gehört aber der Parareihe an<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nietzki, diese Berichte X, 666.

91. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Bildungsweisen von Mono- und Dihydraziden der  $\alpha$ -Diketone.

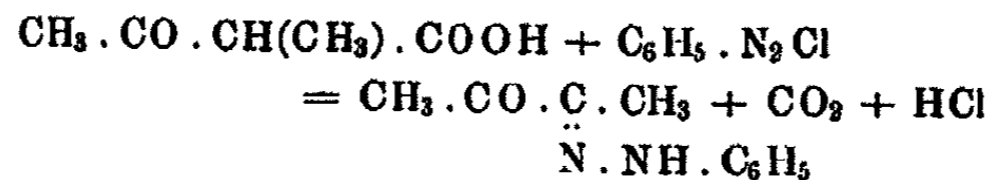
(Eingegangen am 15. Februar.)

1. Monohydrazide der  $\alpha$ -Diketone.

In früheren Mittheilungen <sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass Diazosalze, in ihrer Einwirkung auf die Monoalkylacetessigester, der salpetrigen Säure an die Seite zu stellen sind, indem in beiden Fällen eine zweiwerthige Gruppe, und zwar unter gleichzeitiger Verdrängung von Acetyl und Wasserstoff, eingeführt wird. Es entstehen Ester von Hydrazido- resp. Isonitrososäuren.

Mit den freien Monoalkylacetessigsäuren verhält sich salpetrige Säure bekanntlich anders. Neben Wasserstoff wird hier statt Acetyl Carboxyl verdrängt und es bilden sich Isonitrosoketone.

Wir haben nun gefunden, dass auch in diesem Falle sich die Diazosalze der salpetrigen Säure analog verhalten. Methylacetessigsäure z. B. reagirt mit Diazobenzolchlorid nach der Gleichung:

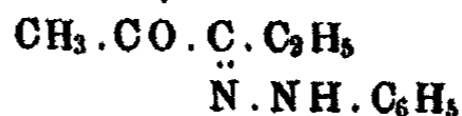


unter Bildung des Monophenylhydrazids des Diacetyls <sup>2)</sup>. Diese Verbindung krystallisirt aus Benzol in gelben, meistens treppenförmig angeordneten Tafeln. Den Schmelzpunkt fanden wir, der Angabe von v. Pechmann entsprechend, bei 133°. Mit Phenylhydrazin giebt die Verbindung ein bei 243° schmelzendes mit dem Dihydrizid des Diacetyls identisches Derivat (Schmelzpunkt 242°, v. Pechmann). Zum Vergleich haben wir die Verbindung aus Diacetyl und Phenylhydrazin dargestellt. Sie zeigt mit concentrirter Schwefelsäure eine charakteristische Farbenreaction, indem sie sich in der Kälte mit brauner Farbe löst, welche aber in kurzer Zeit in ein schmutziges Weinroth umschlägt, das in verdünnten Schichten grün erscheint. Diese Eigenthümlichkeit, eine besondere Farbenveränderung in der schwefelsauren Lösung zu zeigen, ist allen Dihydraziden der  $\alpha$ -Diketone, die wir bisher untersucht haben, gemeinschaftlich; dagegen lösen sich die entsprechenden Monohydrazide mit der ihnen eigenen gelben Farbe auf, die sich dann nicht weiter verändert. Wir wollen Versuche über die Ursache dieses Farbenwechsels anstellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2942, 3284, 3398.

<sup>2)</sup> H. v. Pechmann, diese Berichte XX, 3164.

Aehnlich reagirt Aethylacetessigsäure mit Diazobenzolchlorid. Das auf diese Weise erhaltene Hydrazid



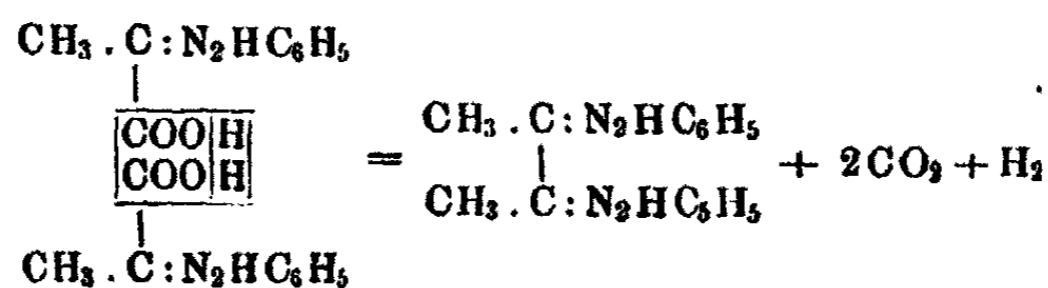
krystallisirt aus der concentrirten Benzollösung in gelben, büschelförmig gruppirten Nadeln, aus verdünnter Lösung in durchsichtigen Tafeln, welche bei 116—117° schmelzen.

## 2. Dihydrazide der $\alpha$ -Diketone.

Bei einer früheren Gelegenheit<sup>1)</sup> erwähnten wir, dass Phenylhydrazinbrenztraubensäure (damals Benzolazopropionsäure genannt) beim Erhitzen eine schwach gelbe, krystallinische Substanz von der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$  liefert. Für diese Substanz gaben wir<sup>2)</sup> den Schmelzpunkt 238° an. Die Hauptreaction besteht aber in der Bildung einer öligen Materie, welche E. Fischer und Jourdan als Aethylidenphenylhydrazin ansprechen.

Wir finden nun, dass die Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$  mit dem von H. v. Pechmann (loc. cit.) später beschriebenen Dihydrizid des Diacetyls identisch ist, für welches dieser Forscher den Schmelzpunkt 242° angiebt. Der von uns gefundene, etwas niedrigere Schmelzpunkt erklärt sich daraus, dass wir die aus der Schmelze auskrystallisirte Substanz einfach mit Alkohol auskochten und wegen ihrer geringen Menge nicht umkrystallisirten. Unsere Substanz giebt mit concentrirter Schwefelsäure die oben beschriebene charakteristische Farbenreaction des Dihydrizids des Diacetyls.

Die Bildung dieser Verbindung aus der Phenylhydrazinbrenztraubensäure ist nach dem Schema:



leicht verständlich.

Wir hatten ebenfalls die beiden entsprechenden Verbindungen von der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$  durch Erhitzen der *o*- und *p*-Tolylhydrazinbrenztraubensäuren<sup>3)</sup> Raschen's dargestellt. Wir haben nun die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2942.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3285.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 239, 224 und 228. — Beiläufig bemerkt, sind diese Säuren, wie zu erwarten war, mit unseren »Toluolazopropionsäuren« identisch.

beiden aus dem *o*- und *p*-Tolylhydrazin und Diacetyl zu erhaltenden Dihydrazide mit diesen Verbindungen verglichen und damit identisch gefunden.

Ausführlicheres über diese Reaction werden wir an anderer Stelle mittheilen.

London, 13. Februar. Normal School of Science.

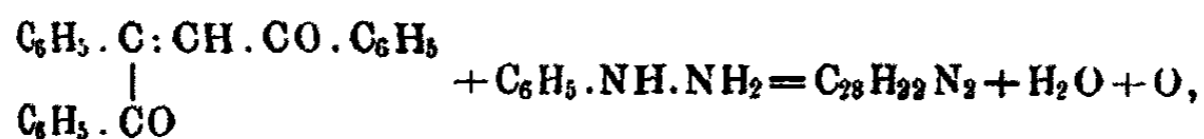
92. Francis R. Japp und G. N. Huntly: Einwirkung von Phenylhydrazin auf ein ungesättigtes  $\gamma$ -Diketon.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die gesättigten  $\gamma$ -Diketone, wie z. B. das Acetylaceton, reagiren bekanntlich mit zwei Molekülen Phenylhydrazin, um farblose Dihydrazide zu bilden.

Wir haben nun gefunden, indem wir Phenylhydrazin auf ein ungesättigtes  $\gamma$ -Diketon — das Anhydroacetophenonbenzil — einwirken liessen, dass die Reaction hier in ganz anderem Sinne verläuft und zwar nach der Gleichung



wobei die nöthige Reduction vermuthlich auf Kosten eines zweiten Moleküls Phenylhydrazin stattfindet.

Anhydroacetophenonbenzil wurde mit zwei Molekülen Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung während  $3\frac{1}{2}$  Stunden unter Druck auf  $100^\circ$  erhitzt. Es hatte sich ein gelbes, aus kurzen Nadeln bestehendes Krystallpulver ausgeschieden, dem sich beim Erkalten ein Oel beimengte. Beim Oeffnen der Sodawasserflasche, in welcher die Erhitzung stattgefunden hatte, zeigte sich ein nicht unbedeutender Druck. Die Substanz wurde durch Auskochen, zuerst mit Aether, später mit Alkohol, gereinigt, und da sie von den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wurde, so wurde sie nach dieser Behandlung bei  $100^\circ$  getrocknet und analysirt.

Die so erhaltene, vollkommen homogene Substanz stellte canariengelbe Nadelchen dar, welche bei 231—232° unter Zersetzung und Dunkelwerden schmolzen. Die Ausbeute betrug nur 22 pCt. von der Theorie.

Die Analyse ergab folgende, zur Formel  $C_{28}H_{22}N_2$  gut stimmende Werthe:

Ber. für $C_{28}H_{22}N_2$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 87.0	87.0	86.9	—	
H 5.7	5.9	5.7	—	»
N 7.3	—	—	7.4	»

Bei der Analyse eines anderen Präparates wurden ganz ähnliche Zahlen erhalten.

Es hat wohl bei dieser Condensation eine Ringschliessung stattgefunden, vielleicht unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes, welcher zwei benachbarte Stickstoffatome enthält, ähnlich wie in den Cinnolinverbindungen angenommen worden ist. Wir hoffen, durch das nähere Studium dieser Verbindung Licht auf ihre Constitution zu werfen. Ebenfalls wollen wir Analoga des Anhydroacetophenonbenzils darstellen, um ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin zu untersuchen.

London, 13. Februar. Normal School of Science.

### 98. B. Lepsius: Analyse des »Tönnissteiner Heilbrunnens«.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des phys. Vereins zu Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 17. Februar.)

Die von Alters her bekannte und benutzte Heilquelle zu Tönnisstein im Brohlthale, ungefähr eine halbe Stunde von dem Orte Brohl a./Rh., eine viertel Stunde von dem durch seine Kohlensäuregasquellen<sup>1)</sup> bekannten Burgbrohl entfernt, ist schon in früheren Zeiten analytischen Untersuchungen unterworfen worden. Im Jahre 1826 wurde sie von G. Bischof, im Jahre 1868 von R. Fresenius<sup>2)</sup> analysirt. Im vergangenen Jahre habe ich sie nochmals untersucht,

<sup>1)</sup> Auch die Gasquellen in Tönnisstein werden neuerdings zur Darstellung flüssiger Kohlensäure verwandt, welche sich durch besondere Reinheit auszeichnet.

<sup>2)</sup> Analyse des Tönnissteiner Heilbrunnens etc. Wiesbaden 1869.

nachdem sie kurz vorher neu aufgebohrt, mit einer neuen Fassung versehen worden und einige kleine Seitenarme der Quelle, welche in unmittelbarer Nähe des früheren Hauptsprudels zu Tage traten, mit in die Neufassung einbezogen worden waren. Die Fassung stellt jetzt ein rundes, gemauertes und cementirtes Bassin dar, in welchem das Wasser mit einem grossen Ueberschuss von Kohlensäuregas emporbrodelt. Auch bei dieser Aufbohrung wurden, wie in früheren Jahren, zahlreiche römische Münzen aufgefunden, welche von neuem den frühzeitigen Gebrauch der Heilquelle bestätigen.

Das zur Untersuchung benutzte Wasser entnahm ich der Quelle am 18. Mai 1887. Es ist völlig klar und farblos und besitzt einen angenehm erfrischenden alkalisch-ferrischen Geschmack. Nach kurzer Zeit beginnt durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft eine starke Ausscheidung von Ferrihydroxyd. Die Temperatur der Quelle betrug 10.8 C.

1. Die qualitative Untersuchung zeigte die Anwesenheit folgender Stoffe:

- |               |                |
|---------------|----------------|
| 1. Carbonate, | 11. Natrium,   |
| 2. Sulfate,   | 12. Kalium,    |
| 3. Phosphate, | 13. Lithium,   |
| 4. Silikate,  | 14. Ammonium,  |
| 5. Borate,    | 15. Calcium,   |
| 6. Nitrate,   | 16. Strontium, |
| 7. Chloride,  | 17. Baryum,    |
| 8. Bromide,   | 18. Magnesium, |
| 9. Jodide,    | 19. Aluminium, |
| 10. Fluoride, | 20. Eisen,     |
|               | 21. Mangan;    |

ferner Stickstoff und geringe Mengen organischer Substanz.

Ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, welchen Fresenius 1868 als kaum nachweisbare Spur bemerkt hatte, konnte bei sehr genauer Prüfung nicht wahrgenommen werden.

2. Die quantitative Analyse wurde nach Fresenius' Methode der Mineralwasseruntersuchung ausgeführt und lieferte die folgenden Resultate, welche, um die Vergleichung mit den früheren Analysen zu erleichtern, in der von diesem Analytiker benutzten Weise berechnet und zusammengestellt wurden.

Hiernach sind im Liter enthalten:

Kaliumoxyd . . . . .	0.038 969 g
Natriumoxyd . . . . .	0.797 974 g
Lithiumoxyd . . . . .	0.001 226 g
Ammoniumoxyd . . . . .	0.002 447 g
Calciumoxyd . . . . .	0.157 209 g
Strontiumoxyd . . . . .	0.000 033 g
Baryumoxyd . . . . .	0.000 008 g
Magnesiumoxyd . . . . .	0.379 150 g



Aluminiumoxyd . . . . .	0.000 072 g
Ferrosoxyd . . . . .	0.018 056 g
Manganooxyd . . . . .	0.000 093 g
Schwefeltrioxyd . . . . .	0.119 500 g
Kohlendioxyd . . . . .	5.401 670 g
Phosphorpenoxyd . . . . .	0.000 117 g
Siliciumdioxyd . . . . .	0.024 612 g
Stickstoffpenoxyd . . . . .	0.000 450 g
Chlor . . . . .	0.790 320 g
Brom . . . . .	0.000 555 g
Jod . . . . .	0.000 029 g

3. In Form von Salzen berechnet sich der Gehalt folgendermaassen:

Im Liter Gramm	Die Carbonate als primäre Salze berechnet	Die Carbonate als secundäre Salze berechnet
Kaliumsulfat . . . . .	0.072 134	0.072 134
Natriumsulfat . . . . .	0.153 244	0.153 244
Natriumjodid . . . . .	0.000 035	0.000 035
Natriumchlorid . . . . .	1.402 358	1.402 358
Natriumbromid . . . . .	0.000 640	0.000 640
Natriumnitrat . . . . .	0.000 708	0.000 708
Natriumphosphat . . . . .	0.000 032	0.000 032
Aluminiumphosphat . . . . .	0.000 173	0.000 173
Lithiumcarbonat . . . . .	0.004 824	0.003 025
Natriumcarbonat . . . . .	2.470 252	1.745 641
Ammoncarbonat . . . . .	0.006 589	0.004 518
Baryumcarbonat . . . . .	0.000 012	0.000 010
Strontiumcarbonat . . . . .	0.000 063	0.000 048
Calciumcarbonat . . . . .	0.404 233	0.280 721
Magnesiumcarbonat . . . . .	1.213 280	0.796 215
Ferroc carbonat . . . . .	0.040 112	0.029 084
Manganocarbonat . . . . .	0.000 203	0.000 148
Siliciumdioxyd . . . . .	0.024 612	0.024 612
Zusammen	5.814 534	4.513 346
Kohlendioxyd . . . . .	—	1.301 188
} halbgebunden		
} frei . . . . .	2.799 294	2.799 294
Gesamt-Gehalt	8.613 828	8.613 828

4. Die Vergleichung mit dem Trockenrückstand ergibt folgende Controle:

Trockenrückstand bei 180° . . . . .	4.492 300 p. Mille
Hierzu das durch Siliciumdioxyd ausgetriebene Kohlendioxyd . . . . .	0.018 048 » »
Zusammen . . . . .	4.510 348 p. Mille.
Direct wurden gefunden . . . . .	4.513 346 » »

5. Die Vergleichung mit dem Sulfatrückstand ergibt folgende Controle:

Beim Glühen des Rückstandes mit Schwefelsäure wurde ein Sulfat-Rückstand erhalten von . . . . . 5.652 000 p. Mille

Aus den Einzelbestimmungen berechnet sich derselbe dagegen folgendermaassen:

Kaliumsulfat . . . . .	0.072 134 p. Mille
Natriumsulfat . . . . .	4.117 940 » »
Lithiumsulfat . . . . .	0.004 495 » »
Calciumsulfat . . . . .	0.374 650 » »
Strontiumsulfat . . . . .	0.000 059 » »
Baryumsulfat . . . . .	0.000 012 » »
Magnesiumsulfat . . . . .	1.037 450 » »
Eisenoxyd . . . . .	0.020 062 » »
Manganoxyduloxyd . . . . .	0.000 099 » »
Aluminiumphosphat . . . . .	0.000 173 » »
Siliciumdioxyd . . . . .	0.024 612 » »
in Summa . . . . .	5.651 686 p. Mille.

6. Mit früheren Analysen verglichen, hat sich das Wasser des Tönnissteiner Heilbrunnens namentlich in den letzten zwanzig Jahren nur unwesentlich in seiner Zusammensetzung verändert, wie folgende Tabelle zeigt.

Im Liter Gramm	1887 Lepsius	1868 Fresenius	1826 Bischof
Kaliumsulfat . . . . .	0.07 213	0.09 900	—
Natriumsulfat . . . . .	0.15 324	0.14 763	0.30 548
Natriumjodid . . . . .	0.00 004	0.00 001	—
Natriumchlorid . . . . .	1.40 236	1.41 489	1.66 951
Natriumbromid . . . . .	0.00 064	0.00 080	—
Natriumnitrat . . . . .	0.00 071	0.00 046	—
Dinatriumphosphat . . . . .	0.00 003	0.00 018	—
Aluminiumphosphat . . . . .	0.00 017	0.00 013	—

Im Liter Gramm	1887 Lepsius	1868 Fresenius	1826 Bischof
Lithiumcarbonat . . . . .	0.00 303	0.00 390	—
Natriumcarbonat . . . . .	1.74 564	1.81 999	1.74 956
Ammoncarbonat . . . . .	0.00 452	0.00 533	—
Baryumcarbonat . . . . .	0.00 001	0.00 006	—
Strontiumcarbonat . . . . .	0.00 005	0.00 006	—
Calciumcarbonat . . . . .	0.28 072	0.38 275	0.37 448
Magnesiumcarbonat . . . . .	0.79 622	1.07 426	1.09 357
Ferrocyanat . . . . .	0.02 908	0.02 138	0.11 164
Manganocarbonat . . . . .	0.00 015	0.00 031	—
Siliciumdioxid . . . . .	0.02 461	0.02 741	0.06 785
Borsäure . . . . .	Spur	Spur	—
Natriumfluorid . . . . .	Spur	Spur	—
Gehalt an festen Stoffen . . . . .	4.51 335	4.99 855	5.37 209
Kohlendioxid {	halbgebunden . . . . .	1.30 119	1.49 961
	frei . . . . .	2.79 929	2.39 334
Gesamt-Gehalt	8.61 383	8.89 150	—

Frankfurt a./M., den 13. Februar 1888.

**94. B. Lepsius: Vorlesungsversuch zur Demonstration der Valenz der Metalle.**

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 17. Februar.)

Die Methode, welche L. F. Nilson und O. Pettersson kürzlich benutzt haben<sup>1)</sup>, um die Atomgewichte der Metalle der seltenen Erden zu bestimmen, indem sie abgewogene Mengen der reinen Metalle im trockenen Chlorwasserstoffgase erhitzen und die Menge des in Freiheit gesetzten Wasserstoffs feststellten, lässt sich zu einem Vorlesungsversuche verwenden, die Valenz verschiedenwerthiger Metalle zu veranschaulichen.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1886, 33. 1.

Viele Metalle werden bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur von trockener Salzsäure nicht angegriffen, zersetzen dieselbe jedoch in geschmolzenem Zustande unter Entwicklung der äquivalenten Wasserstoffmenge und Bildung des wasserfreien Chlorides. Wendet man hierbei den Atomgewichten proportionale Gewichtsmengen ein-, zwei- und dreiwertiger Metalle an, so verhalten sich die entwickelten Wasserstoffvolumina wie die Valenzen derselben; also wie 1 : 2 : 3 u. s. w.

Es würde nun ohne Zweifel am zweckmässigsten sein, wenn man sich bei der Wahl der Metalle dem natürlichen System der Elemente anschliessen könnte. Verschiedentliche Versuche, die Metalle der »ersten Reihe« als einwertige für den Versuch zu verwenden, stiessen jedoch auf Schwierigkeiten. Bei den Alkalimetallen wird beim Abwägen zuviel Feuchtigkeit angezogen und dadurch die Genauigkeit des Versuches beeinträchtigt. Auch abgemessene Stücke derselben in Drahtform von bekanntem Querschnitte, welche von der Presse sofort in ein Schiffchen und in das Versuchsrohr gebracht wurden, gaben zu ungenaue Zahlen. Schwammförmiges Silber oder Kupfer anzuwenden hatte ebenfalls wenig günstigen Erfolg, weil die Entwicklung des Wasserstoffes wegen der Schwerschmelzbarkeit der Metalle und Schwerflüchtigkeit der Chloride zu sehr verzögert wird.

Das »Chamäleon der Metalle« eignet sich dagegen in seiner Alkalinität ganz vortrefflich als einwertiges Metall für den Versuch verwandt zu werden. Wenn es auch nicht der »ersten Reihe« angehört, so ist doch nach der Dampfdichtebestimmung des Thallochlorids durch Roscoe<sup>1)</sup> an der Univalenz des Thalliums nicht zu zweifeln.

Unter den zweiwertigen Metallen der »zweiten Reihe« eignet sich Magnesium und Cadmium für den Versuch nicht, weil die Chloride dieser Metalle zu schwer flüchtig sind. Die geschmolzenen Metallkugeln betten sich in das geschmolzene Chlorid allmählich ein und bieten dann dem Chlorwasserstoff zu wenig Angriffspunkte. Das Zink dagegen, welches ein viel leichter flüchtiges Chlorid bildet, liefert in trockener Salzsäure eine regelmässige und rasche Wasserstoffentwicklung.

Als dreiwertiges Element wurde mit Vortheil das Aluminium benutzt, dessen Trivalenz ja kürzlich durch die präzise Dampfdichtebestimmung des Chlorids von Nilson und Pettersson endgültig festgestellt ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. XXVII, 426.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. I, 459.

Es würde nichts im Wege stehen, auch noch ein vierwerthiges Metall für den Versuch zu verwenden, da das von den genannten Forschern<sup>1)</sup> ebenfalls durch die Dampfdichtebestimmung des Chlorids als quadrivalent erkannte Thorium gleichfalls in trockener Salzsäure Wasserstoff entwickelt, um in das Tetrachlorid überzugehen. Da jedoch das Thorium zu selten ist, der Versuch mit 4 Metallen auch zuviel Zeit beanspruchen würde und für die Demonstration 3 Metalle völlig genügen, so habe ich mich dabei auf die Metalle Thallium, Zink und Aluminium beschränkt.

Ein Penta- oder Hexachlorid lässt sich bei dieser Reaction überhaupt nicht erhalten.

Nach mehrfachen Umänderungen hat sich folgender Apparat als zweckmässig erwiesen, welcher nach nebenstehender Zeichnung leicht verständlich ist. Die trockene Salzsäure wird in dem für Vorlesungszwecke unentbehrlichen Norblad'schen Apparate mit concentrirter Schwefelsäure aus einem festen Stück sublimirten Salmiaks entwickelt. Der aufgesetzte, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Wasch- und Trockenapparat genügt für diesen Versuch vollkommen, so dass ein Rohr mit Phosphorpentoxyd, welches Nilson und Pettersson bei der Darstellung der wasserfreien Chloride behufs deren Dampfdichtebestimmung anwandten, entbehrt werden kann. An den Entwicklungsapparat schliesst sich ein gutes, einerseits ausgezogenes und etwas umgebogenes, ca. 40 cm langes, 15 mm weites Verbrennungsrohr an.

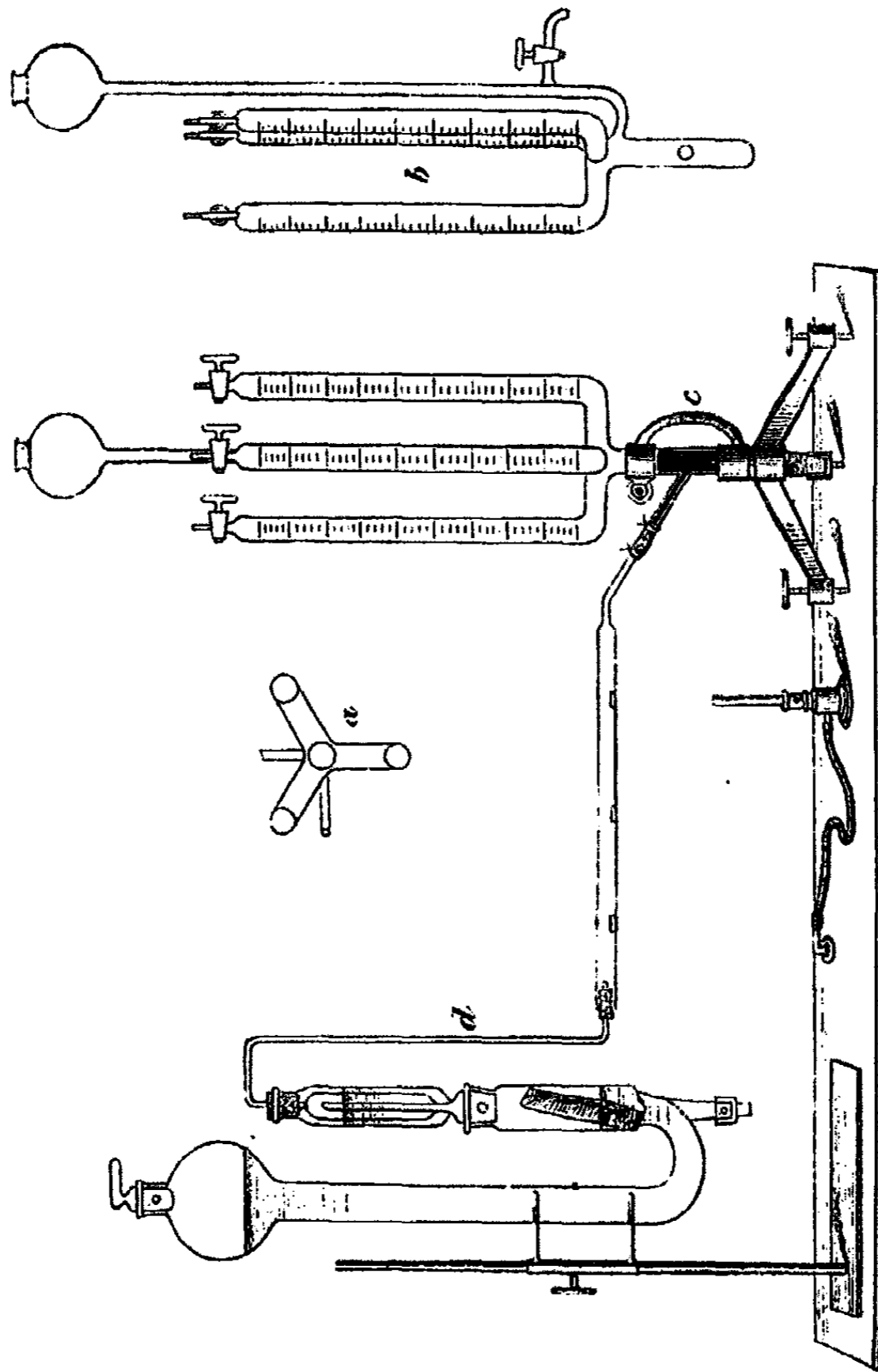
Man könnte zum Auffangen und Messen der Gasmengen natürlich jeden beliebigen Stickstoffapparat mit Quecksilberabschluss anwenden und die Volumina nachher in drei Messröhren überführen, um sie zu vergleichen. Um jedoch in der Vorlesung das Umschalten der Röhren zu vermeiden und die drei Volumina in einem Apparate nebeneinander auffangen, messen und mit einander vergleichen zu können, habe ich den in der Zeichnung verzeichneten Apparat construirt, welchen mir die Firma Dr. Geissler's Nachfolger, Franz Müller, in Bonn in bekannter Vorzüglichkeit angefertigt hat.

Aus dem Verbrennungsrohr treten die Gase in das unten mit Quecksilber abgeschlossene Rohr ein. Ueber dem Quecksilberabschluss theilt sich dasselbe unter einem Winkel von  $120^\circ$  (siehe Fig. a) in drei Arme, welche 10 cm genau horizontal laufen und dann im rechten Winkel nach oben gebogen sind. Sie sind durch gut eingeschliffene Hähne geschlossen und vom Hahn aus möglichst genau in Cubikcentimeter getheilt<sup>2)</sup>. Ihre Capacität beträgt ca. 100 ccm. Etwas

<sup>1)</sup> Ebend. I, 301.

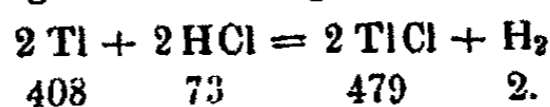
<sup>2)</sup> Will man sich damit begnügen, nur das Verhältniss der Wasserstoffmengen 1:2:3 in der Vorlesung zu zeigen und auf die absolute Messung des Wasserstoffs in dem Apparate verzichten, so kann die Theilung weglassen werden.

unter dem Kreuzstück ist (Fig. b) noch ein Steigrohr mit Reservoir und Entleerungshahn angelöthet. Das ganze Rohr wird durch eine auf dem eisernen Dreifuss drehbare Messingfassung, die gleichzeitig als Handhabe dient, festgehalten. Der Dreifuss endlich ist mit drei Stellschrauben versehen, welche gestatten, den ganzen Apparat genau



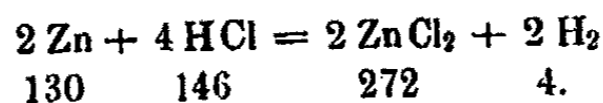
vertical zu stellen, oder aber ihn nach drei Seiten hin ein wenig zu neigen. Ueber dem Quecksilber ist der Apparat bis an die Hähne mit ca. 5 procentiger Kalilauge angefüllt.

Vor der Vorlesung werden die doppelten Atomgewichte der drei Metalle in Milligrammen genau abgewogen und in das Rohr mit Hilfe eines nicht rund geschmolzenen Glasstabes derart eingeschoben, dass sie ca. 10 cm von einander entfernt sind; zuerst 408 mg Thallium, darauf 113 mg Zink und schliesslich 54 mg Aluminium. Bei der Demonstration wird der Norblad'sche Entwicklungsapparat vorsichtig geöffnet, so dass ein langsamer Gasstrom durch das Verbrennungsrohr geht. Sobald bei geöffneten Hähnen die Luft aus demselben völlig verdrängt ist, was man bald aus der lauten Absorption der Gasblasen vernimmt, werden die drei Hähne geschlossen. Es wird nun eine Bunsenlampe unter das Thallium gestellt und gleichzeitig der Messapparat mit Hilfe einer Stellschraube derart geneigt, dass die alsbald aus dem Quecksilberabschluss austretenden Wasserstoffblasen nur in eines der drei Rohre aufsteigen können; nach wenigen Minuten hat sich dasselbe mit genau 2 mg Wasserstoff oder (normal) 22.32 ccm angefüllt, gemäss folgender Gleichung:

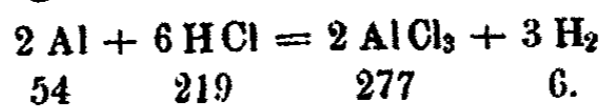


Nachdem der Wasserstoff ganz aus dem Rohre ausgetrieben und die Salzsäureblasen wieder völlig absorbiert werden, wird der Messapparat umgeschaltet: man ergreift denselben an der Handhabe *c* und dreht mit der anderen Hand den ganzen Dreifuss um 120°, so dass die kommenden Gasblasen in das zweite Messrohr eintreten müssen.

Gleichzeitig stellt man die Bunsenflamme unter das Zink und nach kurzer Zeit füllt sich das Rohr mit genau 4 mg oder (normal) 44.62 ccm Wasserstoff an:



Nach nochmaligem Drehen des Fusses um 120° wird endlich das Aluminium zum Schmelzen erhitzt. In dem dritten Rohr sammelt sich die Wasserstoffmenge von genau 6 mg oder (normal) 67.86 ccm an:



Die Chloride haben sich an den kälteren Stellen des Rohres als Sublimate oder in Gestalt erstarrter wasserheller Tropfen angesetzt; — das geschmolzene Tallochlorid zeichnet sich, so lange es heiss ist, durch seine schöne goldgelbe Farbe aus — nur ganz minimale Spuren von Verunreinigungen der Metalle bezeichnen die Stellen, wo dieselben gelegen.

Der Messapparat wird nun mit Hilfe der Stellschraube wieder vertical gestellt. Die Volumina zeigen deutlich das Verhältniss von 1:2:3 und, um genau abzulesen, ist nur noch nöthig, nacheinander

das Niveau im Steigrohr mit den drei Niveaus der Messröhren coincidiren zu lassen.

Man hat sich zweckmässig vor der Vorlesung den Coëfficienten ausgerechnet, mit welchem ein feucht gemessenes Volumen unter dem herrschenden Atmosphärendruck und bei der im Hörsaale vorhandenen Temperatur multiplicirt werden muss, um in das Normalvolumen verwandelt zu werden.

Multiplicirt man damit die abgelesenen Volumina, so erhält man, wenn man möglichst reine Metalle angewendet hatte, die Normalvolumina von 2, 4 und 6 mg Wasserstoff mit grosser Genauigkeit, woraus sich nach den vorstehenden Gleichungen die Ein-, Zwei- und Dreiwerthigkeit der angewandten Metalle ohne weiteres ableiten lässt.

Damit der Versuch gelinge, ist es nothwendig, dass die Salzsäure völlig trocken sei, man muss daher in dem Entwicklungs- wie in dem Trockenapparat ganz concentrirte Schwefelsäure anwenden, sowie jede Feuchtigkeit sowohl aus dem Leitungsrohr<sup>1)</sup> als auch aus dem Verbrennungsrohr fernhalten, da nur ganz trockene Säure die Metalle bei gewöhnlicher Temperatur nicht angreift. Der Versuch erläutert natürlich umgekehrt die wichtige oben erwähnte Atomgewichtsbestimmungsmethode, welche vor anderen den Vorzug hat, dass die Bestimmung der Gewichtsmenge des gebildeten Wasserstoffs auf volumetrischem Wege, dieses leichtesten aller Stoffe, eine sehr grosse Genauigkeit gestattet, welche auch diesem Vorlesungsversuche zu gute kommt. Auch die Erläuterung des Substitutionsgesetzes lässt sich mit demselben verbinden. Der Versuch dauert ungefähr 30 Minuten.

Frankfurt a./M., 13. Februar 1888.

**95. Christian Göttig: Ueber bis jetzt unbekannt  
Verbindungen des Aetznatron mit Methylalkohol, welche sich  
auf der Wasseroberfläche bewegen.**

(Eingegangen am 17. Februar.)

Wenn man eine Lösung von Aetznatron in Methylalkohol auf gewisse Concentration eindampft, so erstarrt dieselbe beim Erkalten zu einer breiartigen Masse von krystallinischer Structur, welche sich leicht zwischen Fliesspapier abpressen lässt und in getrocknetem Zustande

<sup>1)</sup> Wenn das Leitungsrohr nach dem Gebrauch des Apparates nicht sofort verschlossen wird, füllt es sich immer mit Feuchtigkeit an.



die früher <sup>1)</sup> von mir bei Verbindungen von Natronhydrat und Kalihydrat mit Aethylalkohol bereits beobachtete Reaction bei Berührung mit Wasser und einigen anderen Flüssigkeiten zeigt, indem sie auf deren Oberfläche unter gleichzeitiger Zersetzung und Auflösung sich lebhaft bewegt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung, welche sehr oft unter ungleichen Verhältnissen dargestellt und analysirt wurde, ist nicht immer constant, sondern differirt unter verschiedenen Bedingungen folgendermaassen:

1. Bei Benutzung von ganz wasserfreiem Methylalkohol und Beobachtung sorgfältigen Abschlusses jedweder Feuchtigkeit <sup>2)</sup> entspricht die Zusammensetzung bei langsamer Krystallisation <sup>3)</sup> etwa der Formel  $5\text{NaHO} + 6\text{CH}_4\text{O}$ .

2. Verwendet man einen Methylalkohol, welcher wenig Wasser enthält, so entsteht eine Verbindung, die meistens gemäss der Formel  $\text{NaHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{O}$  resp.  $2\text{NaHO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CH}_4\text{O}$  zusammengesetzt ist.

3. Besitzt der Methylalkohol einen grösseren Wassergehalt, so ist die Zusammensetzung der entstehenden Alkoholate sehr verschieden und scheint hauptsächlich abhängig zu sein von dem specifischen Gewicht der erstarrenden Flüssigkeit sowie von dem Mengenverhältniss des Methylalkohols zum Wasser in derselben.

ad 1. Chemisch reiner Methylalkohol von der Firma Kahlbaum wurde mit Aetznatron, welches vor der Benutzung durch starkes Erhitzen vollständig wasserfrei gemacht war, 1—2 Stunden in einem Kolben gekocht, welcher in Verbindung stand mit Rückflusskühler, dessen Destillationsrohr zur Abhaltung der Feuchtigkeit mit einem Trockenapparat communicirte. Von der auf diese Weise erhaltenen, nach längerem Stehen klar abgegossenen methylalkoholischen Lauge, deren specifisches Gewicht bei den verschiedenen Versuchen etwa zwischen 0.962 und 1.020 variirte, wurde etwa die Hälfte so abdestillirt, dass der Zutritt von Feuchtigkeit und Kohlensäure durch Aetz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 544, 1094 und 1908; Journ. f. prakt. Chemie 35, 560 und 36, 56.

<sup>2)</sup> Wenn die für Darstellung dieser Substanzen zu benutzenden Stoffe nicht sehr behutsam vor Feuchtigkeit geschützt sind, so wird scheinbar, wie sich auch aus dem Siedepunkt der von dem Alkoholat abdestillirten Flüssigkeit ergibt, ein kleiner, variabler Theil des Methylalkohols durch Wasser ersetzt.

<sup>3)</sup> In einem Fall wurden bei schnellerem Erkaltenlassen Resultate erhalten, die mit der Formel  $\text{NaHO} + \text{CH}_4\text{O}$  im Einklang standen, bei einem anderen Versuch, als die Krystalle 24 Stunden in der Mutterlauge gestanden hatten, solche, die der Formel  $\text{NaHO} + \frac{1}{2}\text{CH}_4\text{O}$  entsprechen.

kali- und Chlorcalciumröhren abgeschlossen war, wobei der Siedepunkt der Lösung auf etwa 95° C. stieg. Die Substanz wurde bis zum Erkalten hermetisch verschlossen und darauf die ausgeschiedene, in grossen, dünnen Tafeln krystallisirende Masse in einem möglichst kohlenstofffreien Raum zwischen Fliesspapier getrocknet und untersucht, wobei die nachstehenden Werthe erhalten wurden, die im Ganzen der Formel  $5\text{NaHO} + 6\text{CH}_3\text{O}$  entsprechen.

Berechnet nach der Formel $5\text{NaHO} + 6\text{CH}_3\text{O}$		Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Na	29.34	28.88	29.32	29.24	29.41	28.38	28.62 pCt.
C	18.36	—	—	16.9	16.8	15.57	15.8 „
H	6.12	—	—	6.3	6.8	7.2	6.9 „
$\text{CH}_3\text{O}$	48.90	—	50.2	—	—	51.3	— „
$\text{CO}_2$	0.00	—	—	0.6	0.42	0.84	1.2 „

Zu diesen Resultaten wird Folgendes bemerkt:

Bei den Natriumbestimmungen wurde die Verbindung in Chlornatrium übergeführt, welches jedoch nicht geglüht, sondern nur längere Zeit im Luftbad auf ca. 350° C. erhitzt wurde. Von jeder Natriumbestimmung wurde eine Parallelbestimmung ausgeführt und meistens das arithmetische Mittel dieser beiden sich immer sehr nähernden Resultate benutzt.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs geschah nach gewöhnlicher Methode durch Verbrennung mittelst Kupferoxyds, doch wurde die Substanz in einem mit Asbest verschlossenen silbernen Röhrchen in das Verbrennungsrohr gebracht und sehr allmählich erhitzt, nachdem das Kupferoxyd glühend war. Trotzdem scheint nicht aller Kohlenstoff verbrannt zu sein. Die in der Silberröhre nach der Verbrennung zurückgebliebene Substanz wurde nach vollständigem Erkalten in kohlenstofffreier, trockner Luft zu einer Bestimmung der während der Verbrennung etwa chemisch gebundenen Kohlensäure benutzt. Bei dieser Nachbestimmung wurde die Kohlensäure durch Schwefelsäure unter Benutzung eines Aspirators in einen Kaliapparat geleitet und der aus der Gewichtszunahme berechnete sehr geringe Kohlenstoffwerth dem durch Verbrennung gefundenen hinzu addirt, soweit er den in der unverbrannten Substanz durch Anziehung aus der Luft herbeigeführten Gehalt, welcher bei den Analysen III—VI auch festgestellt wurde, übertraf. Bei der Bestimmung des aus Methylalkohol oder Methylalkohol und Wasser bestehenden Destillationsverlustes wurde die Substanz unter Benutzung des Luftbades auf etwa 360° C. erhitzt.

Die geringe Verschiedenheit in den Resultaten der Analysen I—IV ist dadurch zur Genüge erklärbar, dass meine für die einzelnen Bestimmungen benutzten Präparate während des Trocknens ungleiche

kleine Mengen Kohlensäure und Feuchtigkeit aus der Luft angezogen hatten. Bei den unter V und VI angegebenen Resultaten, welche vorher gewonnen wurden, hat die grössere Differenz wohl zum Theil darin ihren Grund, dass hier bei der Bereitung und Versiedung der methylalkoholischen Lösung die Aufnahme von Wasser aus der Luft nicht so sorgfältig vermieden wurde, so dass die hier in Frage kommenden Substanzen höchst wahrscheinlich etwas Krystallwasser neben dem Methylalkohol enthalten.

Hiermit stehen folgende Ergebnisse im Einklang: die in einer Silberröhre aufbewahrte Substanz, deren Zusammensetzung sub V und VI angegeben ist, wurde in ein Gefäss aus schwer schmelzbarem Glase gebracht, welches durch Röhren mit einer abgekühlten, vor Feuchtigkeit geschützten Vorlage in Verbindung stand, und, nachdem längere Zeit trockene Luft hindurchgeleitet war, so lange allmählich unter diesem trockenen Luftstrom auf 360—400° C. erhitzt, als noch Feuchtigkeit in das abgekühlte Gefäss überging. — Bei der Prüfung des Destillats mittelst eines, von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüften Normalthermometers ergaben sich Siedepunkte, welche zwischen 66 und 68° C. lagen, während die Destillate der für die Analysen I und II benutzten Substanzen bei 65° C. siedeten und der benutzte Methylalkohol, mit demselben Thermometer untersucht, den Siedepunkt 64.5° C. zeigte.

ad 2. Ein Methylalkohol, dem ich einen geringen Zusatz von Wasser gegeben hatte, wurde, wie ad 1 beschrieben, zur Auflösung von Aetznatron verwendet und die Lösung von ähnlicher Concentration auf etwa ein Drittel eingedampft. Die Resultate der Analysen waren den ad 1 und sub V und VI angegebenen sehr ähnlich, doch lassen dieselben, wie a priori zu erwarten war, auf einen geringen Gehalt an Krystallwasser schliessen, welcher auch dadurch nachgewiesen ist, dass die von der Verbindung abdestillirte Flüssigkeit einen höheren etwa bei 70° C. liegenden Siedepunkt zeigte. Bei der Untersuchung wurden Resultate gefunden, aus denen die Formel  $\text{NaHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{O}$  gefolgert werden kann.

Berechnet nach der Formel	Gefunden				
	I.	II	III.	IV.	V.
$\text{NaHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{O}$					
Na 28.39	—	—	28.26	27.41	26.8 pCt.
C 14.81	14.57	14.89	—	—	—
H 7.4	7.3	7.52	—	—	—
$\text{CH}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 50.6	—	50.89	—	52.1	—
CO <sub>2</sub> 0.00	0.76	—	0.81	—	—

Die Ausführung der einzelnen Bestimmungen geschah genau, wie bei 1 beschrieben.

ad 3. Aehnliche Versuche, wie sie unter 1 und 2 angegeben sind, wurden mittelst Methylalkohols mit 10—20 pCt. Wassergehalt ausgeführt mit Laugen, deren specifisches Gewicht zwischen 0.958 und 1.018 variirte. Bei diesen Experimenten ergab sich, dass zur Erzielung einer Ausscheidung fester Substanz mehr Flüssigkeit durch Versieden entzogen werden musste, als bei Benutzung von annähernd wasserfreiem Methylalkohol. Auch nahm die Farbe der Alkoholate bei wachsendem Wassergehalt der Lauge immer mehr gelbliche Nüancen an. Die Resultate der Analysen dieser Verbindung näherten sich zum Theil den Werthen, die der Formel  $\text{NaHO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{O}$  entsprechen, waren jedoch sehr ungleich. Der Natrongehalt lag zwischen 21.52 und 27.81 pCt., der Kohlenstoffgehalt schwankte zwischen 11.78 und 14.64, der Gehalt an Wasserstoff zwischen 7.6 und 8.2 pCt., die Menge der bei  $360^\circ$  abdestillirten Flüssigkeit betrug 62.1—67.2 pCt., der Siedepunkt derselben lag zwischen  $72.5$  und  $75^\circ\text{C}$ .

Jedenfalls lässt sich aber aus der höheren Lage des Siedepunktes der von diesen Alkoholaten abdestillirten Flüssigkeit folgern, dass dieselben neben Methylalkohol einen höheren Wassergehalt besitzen, als die aus annähernd wasserfreiem Methylalkohol dargestellten Substanzen.

Sämmtliche hier besprochene Verbindungen des Aetznatrons mit Methylalkohol haben eine nur wenig grössere Dichtigkeit, als das Wasser und bewegen sich unter Zersetzung auf dessen Oberfläche, doch treten diese Erscheinungen bei den ad 3 besprochenen Körpern weniger energisch auf, als bei den unter 1 und 2 näher bezeichneten. Auch auf einigen anderen Flüssigkeiten, wie z. B. verdünnte Salpetersäure und Ammoniaklösung wurden diese Bewegungserscheinungen beobachtet. Alle hier erwähnte Verbindungen werden schon durch Kohlensäure leicht zerlegt. Ein Rest der unter 1 beschriebenen Alkoholate, welcher 18 Stunden in einem offenen Tiegel auf der Wage gestanden hatte, enthielt 8.91 pCt. Kohlensäure. Beim Erhitzen gaben diese Verbindungen schon den grösseren Theil ihres Krystallalkohols unter  $100^\circ\text{C}$ . ab, diejenigen aber, welche neben dem Methylalkohol noch Wasser gebunden enthalten, verlieren letzteres erst bei weit höherer Temperatur.

Zum Schluss dieser Abhandlung erlaube ich mir noch zu bemerken, dass der Methylalkohol auch Verbindungen mit Kalihydrat eingeht, welche ich im Begriff bin zu untersuchen, sowie, dass sich auch viele andere Alkohole, wie normaler Propylalkohol, Isobutylalkohol u. s. w. mit Kali- und Natronhydrat zu ähnlichen Körpern vereinigen, deren Untersuchung ich mir vorbehalte.

Berlin, den 30. Januar 1888.

## 96. S. Gabriel: Ueber einige Derivate des Aethylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLXXXVIII.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Das Ausgangsmaterial für die im Folgenden beschriebenen Versuche bildet eine Substanz, welche bei der Einwirkung von Phtalimidkalium auf Aethylenbromid neben dem Aethylendiphtalimid  $C_8H_4O_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N:C_8H_4O_2$  entsteht und in einer früheren Abhandlung <sup>1)</sup> unter dem Namen Bromäthylphtalimid,  $C_8H_4O_2:N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  bereits erwähnt worden ist. Diese Verbindung ist inzwischen in grösseren Mengen und auf bequemerem Wege als zuvor bereitet worden; es empfiehlt sich daher, zunächst die veränderte

## I. Darstellung des Bromäthylphtalimids

zu schildern. Gelegentlich der Wiederholung der früheren Versuche hat sich gezeigt, dass die Reaction zwischen Phtalimidkalium und Aethylenbromid bereits weit unter  $200^\circ$  und sogar in offenen Gefässen vorgenommen werden kann. Man verfährt deshalb zweckmässig wie folgt. 150 g Phtalimidkalium werden mit 180 g Aethylenbromid in einem Kolben durch Schütteln vermischt und dann nach Anbringung eines Luftkühlrohres im Oelbade so stark (auf ca.  $150^\circ$ ) erhitzt, dass das Aethylenbromid in lebhaftes Sieden geräth. Nach Verlauf einiger Stunden (3—6) erscheint kein Bromid mehr im Kühlrohr. Man schüttelt nun den Kolbeninhalt, welcher besonders an den unteren Stellen syrupös geworden ist und nur in den mittleren Stellen noch Blättchen des angewandten Kalisalzes erkennen lässt, tüchtig durcheinander, senkt den Kolben alsdann von Neuem in das Oelbad und erhitzt weiter (ca. 1 Stunde), bis die Reaktionsmasse einen ganz gleichmässigen, bräunlichgelben, zähflüssigen Syrup bildet. Letzterer erstarrt unterhalb  $80^\circ$  zu einem steinharten, krystallinischen Kuchen. Man vermischt ihn jedoch, ehe er fest wird, mit ca.  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{1}{3}$  L heissem Alkohol und kocht die Masse in demselben Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange, bis in der Flüssigkeit nicht mehr gröbere Stücke sondern nur ein gleichmässiges, gelbliches Pulver wahrzunehmen ist. Letzteres — es besteht aus Aethylendiphtalimid (ca. 34 g) und Bromkalium — wird heiss abfiltrirt, und das Filtrat auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, wobei ein bräunliches, von Krystallen durchsetztes Oel (ca. 150 g) hinterbleibt, welches unterhalb  $80^\circ$  zu einem harten Kuchen erstarrt und im Wesentlichen aus Bromäthylphtalimid vermischt mit etwas Aethylendiphtalimid besteht. Um die Diphtalylverbindung fast vollständig zu entfernen, genügt es, das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2226.

gepulverte Product mit ca. 200 ccm Schwefelkohlenstoff aufzukochen und abzufiltriren. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten ca. 90 g Bromäthylphtalimid ab, welches zwar noch geringe Mengen der Diphthalylverbindung enthält, aber für die im folgenden beschriebenen Versuche hinreichend rein ist. Die Mutterlauge liefert noch etwa 15 g der nämlichen Bromverbindung.

1. *Spaltung des Bromäthylphtalimids durch Bromwasserstoff.*

Anfänglich wurde die Spaltung der Bromverbindung in Phtalsäure und Base in derselben Weise vorgenommen, wie es bei anderen substituirten Phtalimiden in der eingangs citirten Arbeit angegeben worden ist, d. h. durch Digestion mit rauchender Salzsäure bei 200°. Es zeigte sich jedoch, dass im vorliegenden Falle neben der Phtalsäure keine einheitliche Base, sondern eine Mischung von bromhaltiger und chlorhaltiger Base entsteht, wie durch die Analyse des Pikrates festgestellt wurde. Um den Eintritt von Chlor zu vermeiden, nahm man die Zerlegung daher mit Bromwasserstoffsäure vor und zwar wie folgt.

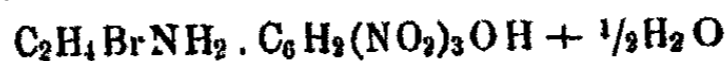
20 g Bromäthylphtalimid werden mit 50—60 ccm Bromwasserstoffsäure (vom spec. Gew. 1.49) 2 Stunden lang auf 180—200° im Einschussrohr erhitzt; der Rohrinhalt, ein Krystallbrei, wird mit kaltem Wasser verdünnt, die Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Dabei verbleibt ein dunkel gefärbter Syrup, welcher grösstentheils schon auf dem Wasserbade, vollständig beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse (ca. 15 g) erstarrt. Man löst sie in 15—20 ccm heissem, absolutem Alkohol und lässt die filtrirte Lösung erkalten; es scheiden sich allmählich spitzrhombische Krystalle aus, welche man nach 24 Stunden abfiltrirte durch Abschlämmen mit der Mutterlauge und absolutem Alkohol von etwas mitausgeschiedenem, feinem Pulver befreit, abfiltrirt und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die neue Verbindung besteht aus bromwasserstoffsäurem

$\beta$ -Bromäthylamin,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrNH}_2 \cdot \text{HBr}$	I.	II.
C	11.71	11.84	— pCt.
H	3.42	3.52	— „
Br	78.05	—	77.51 „

Das Bromhydrat löst sich leicht in Wasser und schmilzt zwischen 155—160°; mit concentrirter Kalilauge übergossen scheidet sich daraus ein Oel ab, welches dem Aethylamin ähnlich aber viel ekelhafter riecht und freies Bromäthylamin enthält; von der Rein-

darstellung der Base wurde jedoch abgesehen, weil sie sich in Wasser sehr leicht löst und durch überschüssiges Kali sehr bald weiter zersetzt wird: in welcher Weise, soll später gezeigt werden. Von den Salzen der Base wurde noch analysirt das Pikrat; man erhält es, wenn man eine concentrirte Lösung des Bromhydrates mit kaltesättigter Pikrinsäurelösung vermischt und über Nacht stehen lässt; das neue Salz scheidet sich, je langsamer um so schöner, in derben, bernsteingelben Säulen oder langen Nadeln ab, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Formel:



aufweisen.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_7\text{Br} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C <sub>8</sub> 26.52	27.41	—	—	
H <sub>10</sub> 2.76	3.12	—	—	»
Br 22.10	—	22.28	—	»
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 2.49	—	—	2.70	»

Die Wasserbestimmung wurde durch allmähliches Erhitzen auf 100—110° ausgeführt. Taucht man eine Probe der krystallwasserhaltigen Substanz mittelst eines unten geschlossenen Capillarrohres in siedendes Wasser, so schmilzt sie, um allmählich wieder zu erstarren; das wasserfreie Salz schmilzt unter vorangehendem Erweichen dagegen erst bei 130—131.5°.

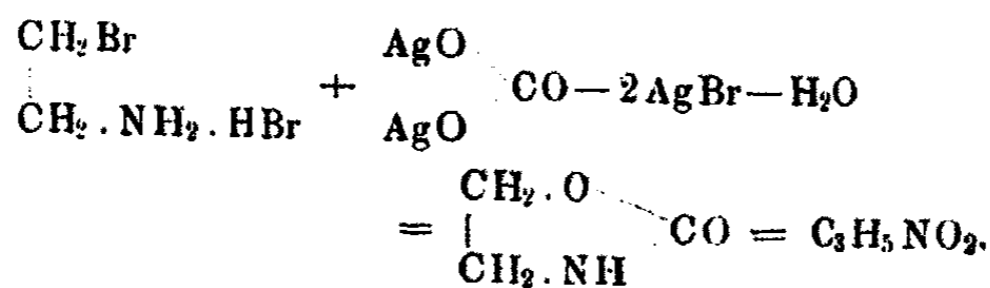
Auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des oben genannten Bromhydrates fällt ein in Wasser mässig lösliches Platinsalz in orangegelben, spitzen Schuppen aus.

Dem Bromäthylaminbromhydrat lassen sich beide Bromatome mit Leichtigkeit entziehen. Auf folgende Weise gelangt man zu einer gut charakterisirten Verbindung. Eine warme Lösung von 8 g Bromhydrat in ca. 100 cem Wasser wird mit 12 g aufgeschlämmtem Silbercarbonat versetzt und so lange gekocht, bis sich in einer Probe der über dem Silberbromid stehenden Flüssigkeit Silber nachweisen lässt; nunmehr filtrirt man ab, fällt aus dem Filtrat das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoffwasser und dampft die vom Schwefelsilber abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade ein; (wobei sich ebenso wie vorher bei dem Kochen mit Silbercarbonat ein eigenthümlicher, an Basen erinnernder Geruch bemerklich macht). Der rückständige Syrup erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse (2.5 g), welche man in wenig heissem, absolutem Alkohol löst; aus der filtrirten Lösung schießen derbe, flache, wasserklare Krystalle an, welche bei 90—91° schmelzen und sich leicht in Wasser lösen, ohne demselben alkalische Reaction zu ertheilen.

Die Analyse der Substanz führte zu der Formel  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$ .

	Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	41.38	41.34	—	
H	5.75	5.87	—	
N	16.09	—	15.96	

Die Entstehung der Verbindung erklärt sich im Sinne folgender Gleichung:



man kann die Substanz bezeichnen als

inneres Anhydrid der Oxäthylcarbaminsäure  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$

sie steht in nächster Beziehung zu dem von Nemirowski<sup>1)</sup> dar-

gestellten Carbaminsäurechloräthylester,  $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \text{CO}$ , aus welchem

sie sich durch Salzsäureabspaltung vielleicht darstellen lassen wird.

Die von der neuen Verbindung entfallenen, alkoholischen Mutterlaugen hinterlassen beim Eindampfen einen zähen, gelblichen Syrup, welcher sich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction löst.

## 2. Spaltung des Bromäthylphthalimids mit Schwefelsäure.

10 g Bromäthylphthalimid werden mit 14 ccm Vitriolöl und 28 ccm Wasser 3 Stunden auf 200–220° erhitzt. Beim Öffnen des Digestionsrohrs macht sich schwacher Geruch nach Schwefligsäure bemerkbar. Der Rohrinhalt wird mit kaltem Wasser verdünnt, die Lösung von der Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat (L) nach einer der beiden folgenden Methoden verarbeitet.

1. Das Filtrat wird durch Kochen mit kohlensaurem Silber von der vorhandenen Bromwasserstoffsäure befreit, die vom Bromsilber abfiltrirte Flüssigkeit durch etwas Schwefelwasserstoff von dem in Lösung gegangenen Silber und durch Kochen mit Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit, darnach filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es bleibt ein farbloser Syrup zurück, welcher in der Hitze einen eigenthümlichen, basischen Geruch besitzt und eine stark alkalische wässrige Lösung giebt. Man versetzt ihn allmählich

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, Ref. 216.

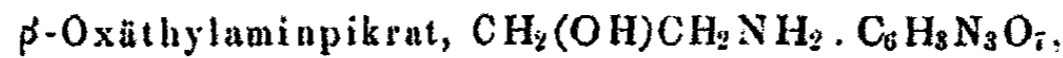


mit 1procentiger wässriger Pikrinsäurelösung: dabei rufen die ersten Portionen keine bleibende Fällung hervor; erst wenn ca. 300 ccm der Lösung zugesetzt sind, beginnt ein zartes, gelbes, mikrokristallinisches Pulver (A) sich abzuscheiden, welches gegen 200° erweicht, bei 205—210° unter Blasenwerfen schmilzt und später genauer untersucht werden soll.

Die geringe Menge der Verbindung A wird nach 24 Stunden von der Mutterlauge abfiltrirt, letztere auf ca. 50 ccm eingeeengt und stehen gelassen; beim Erkalten dieser Lösung krystallisiren feine, gelbe Nadeln aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den unveränderten Schmelzpunkt 159.5° zeigen und sechseckige Täfelchen bilden; durch Einengen der Mutterlauge werden weitere Mengen der nämlichen Substanz erhalten. Wie die nachstehenden Analysen erkennen lassen:

	Berechnet	Gefunden		
	für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	I.	II.	
C	33.10	33.47	—	pCt.
H	3.45	3.70	—	„
N	19.31	—	19.31	„

ist die bei 159.5° schmelzende Verbindung



d. h. das pikrinsaure Salz der Base, welche von Wurtz<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Ammoniak auf Glycolchlorhydrin resp. Aethylenoxyd beobachtet worden ist. Wurtz hat nur das Chlorhydrat und Platinsalz der Base beschrieben. Ein weiteres neues Salz der Base wird gewonnen, wenn man das oben erwähnte Filtrat (L) etwas anders aufarbeitet, nämlich wie folgt:

2. Die Lösung (L) wird durch Kochen mit Baryumcarbonat von Schwefelsäure befreit und filtrirt; im Filtrat ist die entstandene Oxäthylbase und Brombaryum enthalten; man fällt nun aus dem heissen Filtrat durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Baryt aus ohne einen Ueberschuss von Säure anzuwenden. (welcher eventuell durch erneuten Zusatz von etwas Baryumcarbonat zu beseitigen wäre) und dampft dann auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Es hinterbleibt ein gelblicher Syrup (4 g), welcher beim Erkalten zu einer hygroskopischen Krystallmasse erstarrt. Letztere löst man in ca. 15 ccm absolutem, heissem Alkohol, filtrirt und lässt die Lösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit 2 Tage stehen. Während dieser Zeit setzen sich an den Gefässwandungen sehr harte, radial-faserige Krystallkörner (2.7 g) ab, welche man abfiltrirt und in 10 ccm absolutem, heissem Alkohol löst. Diese Lösung wird mit absolutem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 121, 228.

Aether bis zur beginnenden Trübung vermischt, stehen gelassen, von den zunächst ausgeschiedenen, gelblichen Flocken und Krusten abfiltrirt und dann mit mehr Aether vermischt hingestellt. Nunmehr schiessen aus der trüben Lösung spitze Nadeln an, welche schnell abfiltrirt und über Schwefelsäure, später bei 60° getrocknet werden. Die Analysen:

	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NBrO	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	16.90	17.45	—	—	
H	5.63	5.82	—	—	›
N	9.86	—	10.22	—	›
Br	56.34	—	—	56.05	›

zeigen, dass wie erwartet

$\beta$ -Oxäthylaminbromhydrat, CH<sub>2</sub>(OH)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·HBr

vorliegt. Das Salz schmilzt ähnlich dem Chlorhydrat (vergl. Wurtz, loc. cit.) unter 100° und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer strahligen Krystallmasse; es ist hygroskopisch. Das aus dem Bromhydrat und Platinchlorid in alkoholischer Lösung erhaltene Platinsalz ist eine äusserst wasserlösliche, anfangs ölige, allmählich krystallinische erstarrende Masse.

### 3. Verhalten des Bromäthylphthalimids gegen Kali.

Dem Bromäthylphthalimid wird durch warme Alkalilauge das Halogen leicht und vollständig entzogen; dabei entsteht eine sehr lösliche saure Verbindung, offenbar C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>



, welche durch nachstehendes Verfahren in einen schwerer löslichen und daher besser isolirbaren Körper verwandelt wird. Man erwärmt 10 g Bromäthylphthalimid mit 10 ccm einer 8fach normalen Kalilauge auf dem Wasserbade und setzt, wenn Lösung eingetreten ist, 40 ccm normale Salzsäure hinzu, d. h. ein solches Quantum, dass dadurch der nicht von Brom gebundene Antheil des Kalis abgesättigt wird. Die klare Lösung wird von geringen Mengen Verunreinigungen abfiltrirt, auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand, welcher aus Chlornatrium und einer syrupösen Masse besteht, etwa 1 Stunde lang auf 130—150° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer harten krystallinischen Masse, welche man in heissem Wasser löst, mit etwas Thierkohle kocht, filtrirt und erkalten lässt; dabei schiessen farblose Nadeln resp. rhombische Blättchen (5.5 g) an, welche bei 126—127° schmelzen und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	62.83	62.56	—	
H	4.71	5.03	—	›
N	7.33	—	7.50	›

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf

$\beta$ -Oxäthylphthalimid,  $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ .

Die neue Verbindung lässt sich aus heissem Alkohol umkristallisieren. Sie löst sich nicht in Ammoniak, geht aber, wenn man sie mit Alkalilauge übergiesst, allmählich in Lösung.

In der Flüssigkeit, welche man durch Auflösen von Bromäthylphthalimid in Kalilauge und darauf folgendes Uebersättigen mit Salzsäure erhalten hat (s. oben), ist noch kein Oxäthylphthalimid vorhanden, sonst müsste es, da es in Wasser nur mässig löslich ist, sich aus dieser Lösung abscheiden; es liegt vielmehr anscheinend Oxäthylphthalaminsäure,  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NHC_2H_4OH$  vor, worauf folgender Versuch schliessen lässt. 5 g Bromäthylphthalimid werden durch Digeriren mit 3 g Kali und 10 ccm Wasser auf dem Wasserbade in Lösung gebracht, dann mit 10 ccm Salzsäure (1.13) versetzt, filtrirt, darauf noch das gleiche Quantum Salzsäure hinzugefügt und das Ganze über Nacht stehen gelassen: dabei scheiden sich Krystallnadeln (2.4 g) ab, welche man absaugt, aber weder mit Salzsäure, noch Alkohol, noch Wasser auswaschen darf, da sie sich darin leicht lösen. Man trocknet sie über Schwefelsäure, löst sie in 5 ccm absolutem Alkohol bei 40—50° und vermischt die filtrirte Lösung mit Aether, wonach sich allmählich farblose Krystalle abscheiden. Letztere werden über Schwefelsäure getrocknet; sie lösen sich in Wasser mit saurer Reaction, sind bromfrei und scheinen der Analyse zufolge aus einer Salzsäurever-

bindung der Oxäthylphthalaminsäure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CONH} \cdot C_2H_4 \cdot OH \\ \text{COOH} \end{matrix} + HCl$

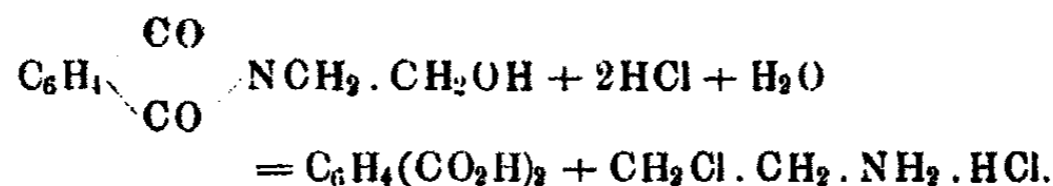
zu bestehen:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}NO_4Cl$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	48.88	48.38	—	
H	4.89	5.13	—	>
Cl	14.46	—	14.47	>

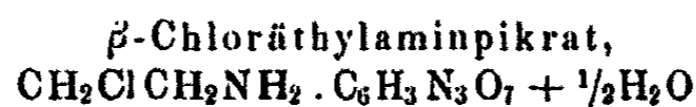
Die Substanz schmilzt bei 85.5°. Ihre wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat versetzt eine Fällung von Chlorsilber. Kocht man die wässrige Lösung mit Silbercarbonat, filtrirt sie von Chlorsilber ab, entfernt das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff und dampft ein, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher bei der Destillation unter Wasserabgabe Oxäthylphthalimid liefert; letzteres destillirt oberhalb 360° und zwar anscheinend nicht unzersetzt; das destillirte krystallinische Product schmilzt direct bei 124—125° und nach dem Umkristallisiren aus Wasser bei 126—127°, ist also mit der oben beschriebenen Verbindung identisch.

## 4. Verhalten des Oxäthylphthalimids gegen Salzsäure.

12 g Oxäthylphthalimid werden mit 48 ccm rauchender Salzsäure 3 Stunden auf 180—200° erhitzt. Den entstandenen Krystallbrei verdünnt man mit kaltem Wasser und befreit die von der Phtalsäure abfiltrirte Lösung durch Erhitzen auf dem Wasserbade von überschüssiger Salzsäure und Wasser. Es hinterbleibt ein Syrup, welcher beim Erkalten zu einer hygroskopischen Krystallmasse (7 g) erstarrt. Selbiger besteht, wie aus der Analyse des Pikrates erhellt, im Wesentlichen aus salzsaurem  $\beta$ -Chloräthylamin,  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , welches also im Sinne folgender Gleichung entstanden ist:



Da das Chlorhydrat infolge seiner erheblichen Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Alkoholäther nicht umkrystallisirt werden konnte, so wurde statt seiner das Pikrat analysirt. Letzteres entsteht, wenn man 1 g der erwähnten Krystallmasse in 50 ccm 1procentiger kalter Pikrinsäure löst, die Flüssigkeit abfiltrirt, im Filtrat noch 1 g Pikrinsäure durch Erwärmen löst und die Lösung über Nacht stehen lässt; die alsdann abgeschiedenen Krystalle werden zur Reinigung aus 50 ccm heissem Wasser umkrystallisirt. Man gewinnt auf diese Weise lange, gelbe Nadeln von



	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_7\text{Cl}$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	31.12	31.01	—	—	— pCt.
H	2.92	3.16	—	—	— „
N	18.15	—	18.48	—	— „
Cl	11.51	—	—	11.48	— „
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2.84	—	—	—	3.13 pCt.

Das Salz giebt bei 100° sehr langsam aber vollständig das Krystallwasser ab, wobei die Krystalle trübe werden und die feineren Partikel sogar vorübergehend schmelzen. Das wasserhaltige Salz geräth nämlich durch schnelles Erhitzen wenig über 100° ins Schmelzen, während das entwässerte Salz bei 142—143° schmilzt.

Bemerkenswerth ist, dass sowohl das Chloräthylamin — wie das Bromäthylaminpikrat mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  krystallisiren. — Das Platinsalz des Chloräthylamins wurde erhalten, als man eine absolut-alkoholische Lösung des rohen Chlorhydrats mit alkoholisch-wässrigem Platinchlorid vermischte: dabei schieden sich sofort mikroskopische, orange-

farbene, sechseckige Blättchen aus, welche sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und concentrirter Salzsäure lösen, wasserfrei sind und bei der Analyse ergaben:

	Berechnet für $(C_2H_5ClN)_2H_2PtCl_6$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	8.45	8.77	—	—	—	—	pCt.
H	2.47	2.47	—	—	—	—	»
N	4.93	—	4.65	—	—	—	»
Pt	34.15	—	—	34.92	34.48	—	»
Cl	50.00	—	—	—	—	51.26	»

Das Chloräthylaminchlorhydrat zeigt, wenn man es durch Kali zerlegt, ähnliche Erscheinungen wie das Bromäthylaminbromhydrat; es bildet sich ebenfalls ein Oel von widerwärtigem Amingeruche. Das freie Chloräthylamin scheint aber etwas beständiger zu sein als die Bromverbindung: versetzt man nämlich die Lösung von 1 Molekül des rohen Chloräthylaminchlorhydrates mit einer verdünnten Lösung von 1 Molekül Kali und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so gehen gewisse Mengen der Chlorbase über, welche man nach Eindampfen des schwach alkalisch reagirenden Destillates unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zunächst als Nitrat concentriren und dann durch Pikrinsäure in das charakteristische Pikrat überführen kann. (Aus Bromäthylaminbromhydrat gehen dagegen unter analogen Bedingungen nur Spuren einer halogenhaltigen Base ins Destillat.) Der Kolbeninhalt ist nach dem Abblasen der geringen Menge der Chlor- (resp. Brom-)base neutral und enthält eine neue Base, welche sich durch ein äusserst schwerlösliches Pikrat auszeichnet und in einer nächsten Abhandlung genauer beschrieben werden soll.

## II. Phtalimidkalium und Aethylenchlorid resp. Aethylenchlorobromid.

In der Absicht Chloräthylamin auf bequemere Weise als zuvor angegeben worden ist, zu gewinnen, wurde versucht, aus Aethylenchlorid und Phtalimidkalium zunächst Chloräthylphtalimid zu erzeugen um letzteres dann event. mit Säure wie üblich zu spalten. Es ergab sich jedoch, dass Aethylenchlorid erst bei viel höherer Temperatur (etwa 200°) auf Phtalimidkalium einwirkt und alsdann im Wesentlichen nur Aethylendiphtalimid liefert. Durch diese Beobachtung wird also von Neuem bestätigt, dass Chlor viel schwieriger als Brom austauschbar ist. Es erschien demnach zweckmässig, das Verhalten des Phtalimidkaliums gegen Aethylenchlorobromid  $CH_2Cl-CH_2Br$  zu prüfen, in welchem sich bekanntlich das Brom leichter als das Chlor austauschen lässt. Hr. Dr. A. Wohl, welcher diesen Ver-

sich ursprünglich selber anzustellen beabsichtigte, stellte mir das Material freundlichst zur Verfügung. Das Experiment ergab nun allerdings, dass eine Umsetzung zwischen Phtalimidkalium und Aethylenchlorobromid sowohl im Rohre durch 2 stündige Digestion bei  $190^{\circ}$  als auch im offenen Gefässe durch 5—6 stündiges Erhitzen im Oelbade zu erreichen ist; das Product besteht jedoch nicht lediglich aus Chloräthylphtalimid, sondern es ist ihm Bromäthylphtalimid und Aethylendiphtalimid beigemischt; die Mischung der beiden Halogenverbindungen zeigte den Schmp.  $81-83^{\circ}$ . — Es wird sich empfehlen, die nämlichen Versuche mit Aethylenchlorojodid zu wiederholen.

Aehnlich dem Aethylenbromid lassen sich auch andere Alkylhalogenide mit 1 Molekül Phtalimidkalium umsetzen, und aus den erhaltenen Halogenverbindungen halogenhaltige Amine bereiten. Ueber derartige Abkömmlinge des Trimethylenbromids resp. des *o*-Xylylenbromids werde ich später gemeinsam mit den HHrn. J. Weiner resp. H. Strassmann berichten. Entsprechende Abkömmlinge des *o*-Xylylenchlorids sind überdies kurz in der nachstehenden Abhandlung des Hrn. Strassmann beschrieben.

Schliesslich sei erwähnt, dass Hr. C. Goedeckemeyer aus Phtalimidkalium und sauerstoffhaltigen organischen Halogenverbindungen (z. B. Chloraceton, Chloressigester, Epichlorhydrin, Acetophenonbromid etc.) eine Reihe von Aminabkömmlingen erhalten hat und demnächst beschreiben wird; aus dem Acetophenonbromid ist z. B. die Phtalylverbindung des von E. Braun und V. Meyer<sup>1)</sup> kürzlich beschriebenen *Eso*-amidoacetophenons,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CO)_2C_6H_4$  gewonnen worden.

Hrn. Emil Rosenthal sage ich für seine Unterstützung bei der vorliegenden Untersuchung meinen besten Dank.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 19.

97. H. Strassmann: Ueber einige Abkömmlinge  
des *o*-Xylols.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium, No. DCLXXXIX.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Von den Xylolderivaten, welche durch Eintritt der Amidogruppe in die Methylseitenketten entstehen und zum Unterschiede von den Xylidinen, welche Amid am Phenylkern enthalten, Xylylamine genannt werden mögen, ist nur wenig bekannt. Die *p*-Verbindung  $C_6H_4CH_2CH_2NH_2$  ist von Paterno und Spica<sup>1)</sup> durch Reduction des *p*-Toluylothiamids erhalten worden; eine isomere Verbindung, welche anscheinend der *m*-Reihe angehört, hat Pieper<sup>2)</sup> aus  $CH_3C_6H_4CH_2Cl$  und Ammoniak dargestellt und genauer untersucht.

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel die der *o*-Reihe angehörige Base nach dem vor einiger Zeit angegebenen Verfahren zur Darstellung primärer Amine bereitet und theile im folgenden die Resultate dieser Untersuchung mit.

Als Ausgangsmaterial diente das *o*-Xylylbromid, welches durch Bromiren des *o*-Xylols im Sonnenlicht nach den Angaben von Schramm<sup>3)</sup> als ein schwach gelb gefärbtes Liquidum vom Siedepunkt  $217^\circ$  erhalten wurde.

I. *o*-Xylylbromid und Phtalimidkalium.

Eine innige Mischung dieser Substanzen im Mengenverhältniss von 3,6 zu 4 wird im offenen Gefäss im Oelbade allmählich auf  $200^\circ$  eine halbe Stunde lang erhitzt. Man kocht das Reactionsproduct mit Wasser aus; der ungelöste Anteil liefert beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol weisse, sechsseitige Krystalle von

*o*-Xylylphtalimid,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N : C_8H_7O_2$ , welches bei  $148 - 149^\circ$  schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

	Ber. für $C_{16}H_{13}O_2N$	Gefunden
C	76.49	75.92 pCt.
H	5.17	5.53 „
N	5.57	5.64 „

Die Ausbeute beträgt ca. 76 pCt. der theoretischen Menge.

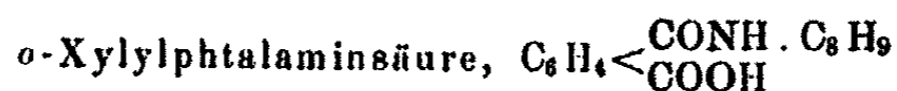
Wird das Reactionsproduct mit Natronlauge längere Zeit gekocht, so entsteht eine Lösung, aus welcher sich durch Salzsäure eine anfangs weiche, beim Kneten jedoch erhärtende Substanz ausfällen liess. Die-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 411.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 151, 129.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1278.

selbe krystallisirte aus Alkohol in feinen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 156° und ist der Analyse zufolge:



Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N$	Gefunden
C 72.45	72.23 pCt.
H 5.66	6.03 »

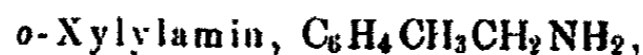
Diese Säure wird in concentrirtem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak verdunstet und eine Lösung von Silbernitrat hinzugesetzt. Es fällt das Silbersalz  $C_{16}H_{14}O_3N Ag$ .

Berechnet	Gefunden
Ag 28.72	28.85 pCt.

Zur Ueberführung ins *o*-Xylylamin erhitzt man die Phtalimidverbindung mit der 3—4fachen Menge roher Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang auf ca. 200°. Das Product der Einwirkung, ein Krystallbrei, wird mit kaltem Wasser versetzt, die ausgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft.

Den Rückstand löst man in wenig kaltem Wasser, filtrirt von der noch etwa ungelöst bleibenden Phtalsäure und dampft zur Krystallisation ein.

Es hinterbleibt *o*-Xylylaminchlorhydrat in gelblichen Blättchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in durchsichtigen Nadeln erhalten werden. Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung des Salzes mit festem Alkali, so scheidet sich



als dunkle Oelschicht ab. Man schüttelt sie mit Aether aus, verdunstet denselben und erhält nach dem Trocknen und Fractioniren das Amin als eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 202°. Statt der freien Base, welche begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, wurde das Platinsalz (aus heisser Lösung in gelben Nadeln ausfallend) analysirt.

Ber. für $(C_6H_{11}N)_2 H_2 PtCl_6$	Gefunden
Pt 30.22	30.09 pCt.

Von den Salzen der Base seien hier noch erwähnt, das Sulfat, in derben weissen, leicht wasserlöslichen Prismen krystallisirend und das Pikrat,  $C_6H_4 \cdot CH_2CH_2NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot OH \cdot (NO_2)_2$ . Letzteres scheidet sich in langen gelben Nadeln ab, wenn man die wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat zerfällt über 170° ohne zu schmelzen.

Die Verbrennung ergab:

Berechnet	Gefunden
N 16	15.67 pCt.



*o*-Xylylthioharnstoff,  $\text{CSNH}_2 \cdot \text{NHC}_8\text{H}_9$ , entsteht, wenn man äquivalente Mengen von *o*-Xylylaminchlorhydrat und KCNS löst, die Lösung zur Trockne eindampft, den Rückstand einige Zeit auf  $140^\circ$  im Luftbade erhitzt. Zieht man nun mit wenig warmem Wasser aus, so bleibt ein Oel zurück, das in viel heissem Wasser löslich ist und daraus in weissen feinen, an der Luft sich roth färbenden Nadelchen krystallisirt. Schmelzpunkt  $167^\circ$ . Eine Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $\text{CSN}_2\text{C}_8\text{H}_9$	Gefunden
S 17.80	17.72 pCt.

*o*-Xylylharnstoff,  $\text{CONH}_2\text{NHC}_8\text{H}_9$ , entsteht in analoger Weise, wenn man 1 g vom Sulfat der Base in Wasser löst, mit 0.4 g Kaliumcyanat versetzt und zur Trockne eindampft. Der Rückstand wird mit warmem Wasser ausgezogen, der ungelöste Antheil aus Alkohol umkrystallisirt, wobei moosähnlich verästelte Krystalle sich abscheiden. Schmelzpunkt  $172-173^\circ$ . Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C 65.85	65.42 pCt.
H 7.32	7.84 >

*o*-Xylylacetamid,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O}$ , scheidet sich in langen büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt  $69^\circ$  ab, wenn man 4 g des Chlorhydrates der Base mit 2 g  $\text{NaOOC} \cdot \text{CH}_3$  und 10 ccm Essigsäureanhydrid etwa 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt, mit Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, aufkocht und das hierbei sich abscheidende Oel nach dem Erstarren aus Alkohol anskrystallisirt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$	Gefunden
C 73.62	73.40 pCt.
H 7.98	8.32 >

*o*-Xylylsenföhl,  $\text{CSNC}_8\text{H}_9$ , bildete sich beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit Schwefelkohlenstoff und Destillation des Productes mit Quecksilberchlorid. Das Destillat gab an Aether ein Oel ab, welches den Siedepunkt  $256^\circ$  und intensiven Rettiggeruch zeigte. Eine Analyse war der geringen Ausbeute wegen leider nicht möglich.

## II. Orthoxylylenchlorid resp. -bromid und Phtalimidkalium.

*o*-Xylylenchlorid wird nach Gautier und Colson<sup>1)</sup> erhalten, wenn man 10 ccm *o*-Xylol mit 35.5 g Phosphorpentachlorid auf  $190$  bis  $200^\circ$  erhitzt, das Product destillirt, die Fraction von  $245-250^\circ$  auffängt, im Kältegemisch erstarren lässt und umkrystallisirt. Man

<sup>1)</sup> Compt. rend. 101, 1064 1066.

erhält prachtvolle monokline Krystalle, die oft 3—4 cm lang und  $\frac{1}{2}$ —1 cm stark waren. Schmelzpunkt 54—55°. Die Darstellung grösserer Mengen dieser Substanz ist jedoch sehr umständlich, weil die Ausbeuten gering sind, und die Beschickung der Röhren in Hinblick auf den starken Druck sich nicht steigern lässt.

Es wurde deswegen das leichter zu beschaffende *o*-Xylylenbromid<sup>1)</sup> angewandt, nachdem ich mich überzeugt, dass aus dem Brom- und Chlorkörper die nämliche Diphtalylverbindung sich bildet.

*o*-Xylylendiphtalimid,  $C_6H_4[CH_2.NCOCO C_6H_4]_2$ , entsteht in nahezu theoretischer Menge beim allmählichen Erhitzen eines innig verriebenen Gemenges von 6 g Xylylenbromid mit 12 g Phtalimidkalium auf 200°. Die Masse wird mit heissem Wasser ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 253°. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

Ber. für $C_{24}A_{16}N_2O_4$	Gefunden	
	I.	II.
C 72.72	71.74	72.33 pCt.
H 4.04	4.51	4.48 »

Zur Ueberführung in *o*-Xylylendiamin wurde dieser Körper mit der 4fachen Menge roher Salzsäure auf 200° 2 Stunden im Einschlussrohre erhitzt, das Reactionsproduct mit kaltem Wasser versetzt, von der ausgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Das hierbei in gelbgrünen Blättchen sich abscheidende Chlorhydrat wurde in concentrirter, wässriger Lösung mit Kalilauge zersetzt, wobei sich das freie Diamin von der Formel  $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$  als stark ammoniakalisch riechende, alkalisch reagirende Flüssigkeit abscheidet. Die Base zieht Kohlensäure an, giebt mit Eisenchlorid den charakteristischen Niederschlag von gelbrothen Nadeln, mit Goldchlorid einen Niederschlag des Doppelsalzes in prachtvollen, gelben Blättchen. Die Metallbestimmung ergab:

Ber. für $C_8H_{14}N_2Au_2Cl_6$	Gefunden
Au 48.28	48.42 pCt.

Das Pikrat,  $C_6H_4[CH_2NH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$ , scheidet sich in gelben Nadeln ab, wenn man die wässrige Lösung der Base mit Pikrinsäure vermischt. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen, über 170°. Die Analyse gab:

Ber. für $C_{20}H_{18}N_8O_{14}$	Gefunden
C 40.40	40.49 pCt.
H 3.04	3.38 »
N 18.85	19.17 »

<sup>1)</sup> Colson, Ann. Chem. Pharm. [6] 6. 104; Baeyer und Perkin, diese Berichte XVI, 208. 1787. 2136.

*o*-Diacetylxylendiamin,  $C_8H_8(NHC_2H_3O_2)$ , scheidet sich in büschelförmig gruppirten Nadeln ab, wenn man das Chlorhydrat (3 g) mit Natriumacetat ( $\frac{1}{2}$  g) und Essigsäureanhydrid (5 ccm) eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser auskocht, mit Ammoniak alkalisch macht und mit Chloroform ausschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Masse schmilzt aus Aether umkrystallisirt bei  $146^\circ$ . Platinchlorid ruft in der salzsauren Lösung einen Niederschlag von derben, gelben Krystallen hervor. Die Analyse des Diacetylkörpers ergab:

	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C	65.45	65.28 pCt.
H	7.27	7.03 »

*o*-Dibenzoylxylendiamin,  $C_6H_4[CH_2NH(C_7H_5O)]_2$ , wird erhalten, wenn man das Chlorhydrat (2 g) mit Benzoylchlorid (3 g) am Rückflusskühler im Oelbad 2 Stunden lang erhitzt bis auf  $200^\circ$ , aus dem Reactionsproduct die Benzoesäure durch Uebertreiben mit Wasserdampf entfernt; der im Destillirkolben verbleibende Rückstand wird in Alkohol gelöst, durch Wasser als weisse Krystallmasse gefällt, nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und so in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt  $168^\circ$  erhalten. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
C	76.74	76.28 pCt.
H	5.81	6.13 »
N	8.14	8.32 »

Es gelang mir schliesslich, nach Maassgabe der von S. Gabriel<sup>1)</sup> mit Aethylenbromid angestellten Versuche halogenhaltige Zwischenproducte zu fassen, als ich auf 1 Molekül Xylylenbromid nicht, wie zuvor 2, sondern 1 Molekül Phtalimidkalium in Reaction brachte. Es wurde zu diesem Zweck 10 g Xylylenchlorid mit 10 g Phtalimidkalium allmählich auf  $200^\circ$  erhitzt und darauf die Masse mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand wird mit lauem Alkohol extrahirt, worin das gleichzeitig entstandene *o*-Xylylendiphtalimid nahezu unlöslich ist. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne Säulen vom Schmelzpunkt  $140^\circ$  aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Ber. für $C_{16}H_{12}ClNO_2$	Gefunden
Cl	12.08	12.31 pCt.
C	67.25	66.87 »
H	4.20	4.38 »

Die Verbindung ist also:

Chlorxylylenphtalimid,  $ClCH_2C_6H_4CH_2.N : C_8H_4O_2$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2224 und die vorhergehende Abhandlung.

Der Körper wird durch Salzsäure bei 200° gespalten in Phtalsäure und

Chlorxylylaminchlorhydrat,  $C_6H_4CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ , dessen Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_{11}NCl_2$	Gefunden
Cl 36.97	36.83 pCt.

Die genauere Untersuchung dieser Körper bleibt vorbehalten.

98. Johannes Wislicenus: Ueber die Lage der Atome im Raume. — Antwort auf W. Lossen's Frage.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Im letzten Hefte der vorjährigen Berichte fordert W. Lossen van't Hoff und mich öffentlich auf, unsere Ansichten über das Wesen der Affinitätseinheiten vom Boden unserer geometrischen Anschauungen aus bekannt zu geben, indem er <sup>1)</sup> behauptet, dass »nicht nach, sondern vor der Frage nach der Lage der Atome im Raume die Frage nach der Lage der Affinitätseinheiten im Raume zu betrachten, vor allem eine Definition der Affinitätseinheit zu geben« sei.

Ich bin mit Lossen darin vollkommen einverstanden, dass unsere Betrachtungen über die Configuration der Moleküle die Annahme ausschliesst, die Atome seien »materielle Punkte«. Man wird nicht umhin können, sie sich als räumliche Gebilde vorzustellen und den Sitz der chemischen Wirkungseinheiten bei den mehrwerthigen Elementaratomen in verschiedene Gegenden dieser räumlichen Gebilde zu verlegen. Dem stehen nun principielle Schwierigkeiten durchaus nicht im Wege, sobald man die sogenannten Elementaratome nicht als Atome im strengen Sinne, sondern als aus Urelementaratomen zusammengesetzte Gruppen, einfacherer Art — ähnlich wie es die zusammengesetzteren Radikale in complicirterem Grade sind — auffasst.

Die letztere Anschauung ist aber weder auffällig noch neu. Die Mehrzahl der an diesen Fragen Interesse nehmenden Chemiker dürfte sie heute theilen. Angesichts des Nachweises der Periodicität in den Beziehungen zwischen Eigenschaften und Gewichten der Elementaratome, durch welche sie in entschiedene Analogie zu den zusammengesetzten Radikalen der organischen Verbindungen, und in ihren

<sup>1)</sup> S. 3309, 2. Absatz v. u.

Reihen zu den homologen und heterologen Reihen der letzteren treten, ist die Zusammengesetztheit der Elementaratome gewiss wahrscheinlicher als ihre Einfachheit. Von Seiten der Physik wird diese Anschauung wesentlich unterstützt, vornehmlich durch die neuesten spectroscopischen Untersuchungen.

Die Berechtigung der Lossen'schen Frage daher im Allgemeinen anerkennend, muss ich dagegen die des oben wörtlich citirten Satzes mit Entschiedenheit abweisen. Nicht vor, sondern gerade im Gegentheile erst nach der Bestimmung der räumlichen Lagerung der Elementaratome in den Molekülen lässt sich die Lossen'sche Frage ernsthaft in Betracht ziehen. Wie ich in meiner Abhandlung über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen<sup>1)</sup> gezeigt habe und in allernächster Zeit auf Grund von Experimentaluntersuchungen noch näher beweisen werde, ist die Frage nach der räumlichen Atomanordnung der experimentellen Prüfung zugänglich. Sie besteht dieselbe auch, wie ich mich auf Grund der bisher zum Abschlusse gelangten Arbeiten überzeugt habe, in durchaus befriedigender Weise. Damit befestigt sich die Anfangs rein hypothetische Annahme von der Aufhebung der unabhängigen Drehbarkeit zweier einwerthig mit einander verbundener Kohlenstoffatomsysteme in dem Augenblicke wo die zweiwerthige Verkuppelung eintritt. Diese Thatsachen geben nun sehr wichtige Beweise für die Existenz der zweiwerthigen Bindung benachbarter Kohlenstoffatome und dann auch für die Körperlichkeit derselben.

Die Untersuchungen über die Configuration der Moleküle aber bieten zunächst den einzigen Weg, um zu Vorstellungen über die Gestalt der Elementaratome und die räumliche Vertheilung ihrer als Affinitätseinheiten bezeichneten Wirkungssphären zu gelangen. Oder weiss Lossen einen anderen? Die Dinge, mit denen wir Chemiker manipuliren sind die chemischen Moleküle — nur aus ihren Eigenschaften haben wir unsere Kenntnisse über die Eigenschaften der Elementaratome durch inductives Schliessen erworben. Solange unser Wissen über die Eigenschaften der Moleküle ein sehr beschränktes war, blieben auch jene inductiven Schlüsse unsicher, die auf sie gegründeten Speculationen, die deductiven Schlüsse, mangelhaft, theilweise sogar positiv falsch.

Die empirische Untersuchung der quantitativen Zusammensetzungsverhältnisse chemischer Verbindungen führte zunächst zu dem Gesetze der multiplen Proportionen und dieses zur neuen naturwissenschaftlichen Atomistik. Die Anstrengungen, welche zur Bestimmung der Atomgewichte gemacht wurden, blieben aber lange Zeit — wenigstens was die wahren Grössen derselben anlangte — sehr unbefriedigende und

<sup>1)</sup> Leipzig bei S. Hirzel, 1887.

streitige bis — und es ist das vorwiegend das Verdienst der organischen Chemie — für eine grosse Zahl chemischer Verbindungen wirklich vergleichbare Molekulargewichte ermittelt werden konnten. Erst aus diesen Molekulargrössen wurden die wirklich vergleichbaren Atomgewichte abgeleitet. Das Studium der Molekularzusammensetzung war es fernerhin, welches nach Feststellung der Atomgewichte den Begriff der Werthigkeit ergab, aus ihm entwickelten sich wieder nur durch das Studium der Verbindungsmoleküle die Gesetze der Atomverkettung u. s. w. In ganz ähnlichem Gange wird es die empirische Aufklärung der räumlichen Vertheilungsweise der Atome in den Molekülen sein, welche Anhaltspunkte über die geometrischen Eigenschaften der Atome unserer Elemente ergeben wird. Dieselben werden um so sicherer werden, je sicherer unsere auf empirischem Wege gewonnene Kenntniss über die geometrischen Eigenschaften der Moleküle ist.

Heute können diese Vorstellungen über Gestalt der Atome und die Lage ihrer chemischen Wirkungszonen nur noch sehr unbestimmte sein. Wir haben ja gewiss das Bedürfniss, solche Vorstellungen uns zu bilden, müssen dabei aber eingedenk bleiben, dass alle aus ihnen auf dem Wege der Speculation ableitbaren Lehrsätze noch sehr unzuverlässige sind. Das soll uns zwar nicht abhalten, deductive Schlüsse zu ziehen, aber doch nur in dem Bewusstsein, dass der Werth derselben für die empirischen Wissenschaften lediglich darin besteht, dass sie — in Verbindung mit dem durch Induction gefundenen Wissen — die nach neuen Wegen der empirischen Forschung suchende Phantasie auf solche Wege leiten, manchmal wohl auf Irrwege, zwischen denen aber die zum Ziele führenden Strassen liegen.

Gewiss hat der exacte Forscher das Recht, sich angesichts der heutigen Lage der zu solchen Studien energisch drängenden That-sachen damit zu beschäftigen, die unabweisbaren Hypothesen über die räumliche Atomvertheilung innerhalb der Moleküle empirisch weiter zu verfolgen, auch ohne gleich die tiefer liegenden Gründe für jene Verhältnisse vor der Oeffentlichkeit zu discutiren. Gewiss hat der mehr speculativ Bedürftige andererseits das Recht, den Versuch zu machen, den Fachgenossen Kenntniss von den Wegen seines Denkens zu geben; er ist aber nicht berechtigt, von Andern gleiches Vorgehen zu fordern.

So könnte ich ja mit dem Lossen'schen Satze von dem ›Vor‹ und ›Nach‹ auch sein Ansuchen an mich einfach abweisen, indem ich mit voller Ueberzeugung bestreite, dass eine speculative Erörterung der fraglichen Verhältnisse mehr Klarheit als der sichere, freilich lange Weg empirischer Untersuchung bringen könne. Indessen, einmal auf-

gefordert, will ich dem Wunsche des verehrten Collegen wenigstens so weit nachkommen, als ich es mit gutem Gewissen kann.

Ich halte es also für wahrscheinlicher, dass die Atome räumliche, aus Atomen von Urelementen zusammengesetzte Gebilde sind, als punktartige Träger der Energie. Daher erscheint es mir wahrscheinlicher als irgend eine andere Annahme, dass die Atome mit den zusammengesetzten Radikalen vergleichbar seien, und dass wie bei letzteren die »Affinitätseinheiten« in gewissen Theilen derselben ihren Sitz haben und von ihnen aus wirken.

Ich halte es für möglich, dass sich mit der Zeit bestimmte Vorstellungen nicht nur über die Gestalt der Elementaratome, sondern auch über die Lage der relativen Orte ihrer Wirkungssphären werden gewinnen lassen, dass wir endlich auch dahinter kommen, was eigentlich das Wesen der specifisch chemischen Form der potentiellen Energie ist.

Ich halte es nicht für unmöglich, dass das Kohlenstoffatom ein Gebilde sei, welches in seiner Gestalt einem regulären Tetraëder mehr oder weniger, vielleicht recht sehr ähnelt; nicht für unmöglich ferner, dass die Ursachen jener Wirkungen, welche in den »Affinitätseinheiten« zur thatsächlichen Erscheinung kommen, sich in den Ecken dieses tetraëdrischen Gebildes concentriren, möglicherweise ähnlich und aus analogen Gründen, wie dies die elektrischen Wirkungen eines elektrisch geladenen Metalltetraëders thun würden. Die eigentlichen Träger dieser Energie würden schliesslich die Uratome sein, ganz wie die chemische Energie der zusammengesetzten Radicale unzweifelhaft eine Resultirende der den Elementaratomen innewohnenden Energie ist.

Das sind so etwa die Gedanken, welche ich mir bereits seit längerer Zeit über die auch mir sich aufdrängende Lossen'sche Frage gemacht habe. Ich lege ihnen keineswegs den Werth einer wissenschaftlichen Ueberzeugung bei und möchte nicht auf ihnen »festgenagelt« werden. Auch möchte ich, da ich sie jetzt nicht nur im freien persönlichen Geplauder, wie sonst wohl, sondern an einer Stelle ausspreche, welche vor allem den Ergebnissen der exakten Forschung gewidmet ist, nicht in eine blos speculative Discussion verwickelt werden. Solche Discussionen sind werthvoll eigentlich nur nach ihrer kritischen Seite, wenn sie nicht ganz streng auf Grund zureichender Thatsachen geführt werden; sie können zur Klärung beitragen im negativen Sinne, durch den Nachweis der Unhaltbarkeit ausgesprochener Lehrsätze oder theoretischer Meinungen, sie bringen uns aber in positiver Richtung nicht weiter. Höchstens gelingt es ihnen hin und wieder, eine aus den Thatsachen abgeleitete Erkenntniss zu präciseren Ausdrücke zu bringen. Aus diesem Standpunkte heraus beurtheile ich z. B. auch Lossen's frühere grössere Abhandlung »über die

Vertheilung der Atome in der Molekel<sup>1)</sup>, ohne jedoch mit der in ihr enthaltenen Kritik in allen Punkten einverstanden zu sein.

Vorstehendes ist länger ausgesponnen, als ich ursprünglich beabsichtigte. Es mag unverkürzt bleiben als Kritik des Lossen'schen Standpunktes in Bezug auf das »Vor« und »Nach«. Lossen's Behauptung ist der Beweis, dass auch wir Chemiker von Zeit zu Zeit gut thun, uns die Wege, welche wir zur Entwicklung der Begriffe zu wandeln haben, vollkommen klar zum Bewusstsein zu bringen. Nicht den berechtigten Wunsch, sondern das thatsächlich an Erkenntniss Gewonnene haben wir zum Ausgangsboden für unser Vordringen in das Unbekannte zu machen.

Zum Schlusse setze ich der Lossen'schen These mit voller Ueberzeugung ihrer höheren Berechtigung als Antithese nochmals den Satz entgegen: Nicht vor, sondern erst nach Feststellung der räumlichen Lage der Elementaratome in den Molekülen ihrer Verbindungen lässt sich die Frage nach der Lage der Affinitätseinheiten in den räumlichen Gebilden der Elementaratome mit Aussicht auf Erfolg in Angriff nehmen, und zuletzt können diese Betrachtungen dann wohl auch zu einer befriedigenden Definition der Affinitätseinheit führen.

Leipzig. Anfang Februar 1888.

99. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Die Componenten der Absorptionsspectren erzeugenden seltenen Erden.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Durch spectroscopische Untersuchung eines umfangreichen Materiales von seltenen Erden verschiedenen Ursprunges hatten wir im letzten Sommer gezeigt, dass die früher als Elemente betrachteten Körper Holmium, Thulium, Samarium, Didym zusammengesetzte Substanzen sind<sup>2)</sup>. Bald darauf theilte Hr. G. H. Bailey einige Gründe mit<sup>3)</sup>, nach denen seiner Ansicht nach die Resultate unserer Untersuchungen vielleicht nicht in dem von uns behaupteten Umfange aufrecht erhalten werden könnten, trotzdem Er am Eingang seiner Mittheilung selbst die Richtigkeit des Principes unserer Untersuchungs-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 204, 265.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2134.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2769.



methode zugiebt<sup>1)</sup>. Es wurde dann in einer zweiten Abhandlung<sup>2)</sup> von uns gezeigt, dass alle Einwände Bailey's hinfällig sind.

Vor Kurzem ist G. H. Bailey auf obigen Gegenstand zurückgekommen<sup>3)</sup>, hat die Unzulässigkeit seines Einwandes, dass unsere Resultate durch Gegenwart von freier Säure in den zu unseren Versuchen verwandten Lösungen beeinträchtigt worden seien, zugegeben, jedoch einige andere Einwände aufrecht erhalten. Da seine letzte Mittheilung kaum etwas Neues und Beweisendes enthält, so ist es eigentlich nur erforderlich auf unsere beiden früheren Abhandlungen<sup>4)</sup> hinzuweisen; kurz möchten wir jedoch noch auf einige fernere Thatsachen aufmerksam machen, welche ebenfalls gegen Bailey's Behauptungen sprechen.

G. H. Bailey hält daran fest, dass die Resultate unserer Untersuchungen beeinflusst seien:

1. Dadurch, dass die Absorptionsstreifen im Violett mehr als die im Roth unter Verdünnung der Flüssigkeit leiden.

In Bezug hierauf verweisen wir vornehmlich auf das, was wir über diesen Punkt in unserer letzten Abhandlung gesagt haben und durch Bailey nicht wiederlegt wurde. Ferner ist zu bemerken, dass die Beobachtung über das verschiedene Verhalten der Absorptionsstreifen im Blau und Roth von der Beschaffenheit der Prismen im Spectralapparat abhängig ist. Da nämlich das Verhältniss der Dispersion im Blau zu der im Roth mit der Glasart wechselt, so muss auch die von Bailey beobachtete Erscheinung mit dem einen Apparat, welcher z. B. verhältnissmässig grosse Dispersion im Blau besitzt, gut sichtbar sein und in einem anderen Apparat, welche andere Prismen besitzt, oder mit Gittern ausgerüstet ist, eventuell nicht sichtbar sein. Es sind nun alle besseren Universalspectralapparate, wie wir einen Solchen benützten, mit Glasarten versehen, welche das Blau möglichst hell erscheinen lassen. Dieses wird dadurch erreicht, dass alle Strahlen des brechbaren Endes des Spectrums auf einen kleineren Raum zusammenfallen und die Grösse der Dispersion im Blau derjenigen im Roth möglichst genähert wird.

Da also die von Bailey beobachtete Erscheinung des verschiedenen Verhaltens der Streifen im Blau und Roth vornehmlich von einer verhältnissmässig starken Dispersion seines Apparates im Blau zeugt<sup>5)</sup>,

<sup>1)</sup> Hr. G. H. Bailey sagt: Es ist einleuchtend, dass die bei den Absorptionsspectren beobachteten Verschiedenheiten in der Art, wie es die HH. Krüss und Nilson annehmen, als Führer bei Auffindung und Trennung der constituirenden Elemente dienen können.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3067.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3325.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 3325.

<sup>5)</sup> Verglichen mit derjenigen im Roth.

so geht auch hieraus hervor, dass die Bailey'sche Behauptung nicht als allgemeiner Satz aufzustellen ist und die Resultate unserer Beobachtungen nicht beeinflusst.

Dieselben sind jedoch deshalb vielleicht mit Fehlerquellen behaftet — so meint G. H. Bailey —, weil:

2. Die schmalen Streifen mehr durch wachsende Intensität der Belichtung afficirt werden, als die breiteren.

Diese Thatsache steht nun mit unserer Arbeit in gar keinem Zusammenhang, da wir weder mit wachsender, noch mit schwächer werdender Belichtung gearbeitet haben, sondern stets dieselbe Lampe mit normaler Flammenhöhe benützten. Wendet man eine Gasflamme zur Erleuchtung des Spectrums an, so kann die Intensität desselben allerdings mit wechselndem Gasdruck in einem Laboratorium ziemlich schwanken; aber gerade aus diesem Grunde wird seit einer Reihe von Jahren ja stets nur Petroleumlicht benutzt, falls es sich um exacte Messungen in Absorptionsspectren handelt. Der obige Einwand Bailey's ist deshalb ohne weiteren Belang und bedarf keiner Widerlegung.

3. Was ferner die Möglichkeit, Didymlinien neben Samariumstreifen zu messen anbetrifft, so war Bailey auch nach seiner letzten Mittheilung, wie er selbst sagt, nicht im Stande, mit den ihm zu Gebote stehenden Hilfsmitteln diese Beobachtungen mit Genauigkeit auszuführen. In Bezug hierauf können wir nur das wiederholen, was wir in unserer letzten Abhandlung sagten, und hinzufügen, dass diese Streifen sehr gut zu messen waren, dass bei der Verdünnung, bei welcher wir arbeiteten, zwischen den benachbarten Streifen das Violett des Spectrums derartig gut sichtbar war, dass sich in demselben keine Absorption mehr befand, die so störend, wie Bailey meint, auf die Intensität der zunächst liegenden Streifen hätte einwirken können. Die einzelnen Absorptionsbanden waren weit und deutlich von einander getrennt, so dass eine Irrung bei Messung derselben nicht möglich war. Es ist deshalb auch dieser Einwand Bailey's gegen unsere Resultate in keiner Weise stichhaltig.

Schliesslich discutirt Bailey noch über die Zugehörigkeit der Linie  $\lambda = 428.5$ . Ebenso wie Lecoq de Boisbaudran und Andere, so hatten auch wir diese Linie als Holmium- oder X-Linie betrachtet und gezeigt, dass dieselbe einem Element zukommt, dessen Nitratlösung die anderen X-Linien im Spectrum nicht aufweist.

Bailey führt nun vier Fälle aus unseren Beobachtungen auf, nach denen diese Linie  $\lambda = 428.5$  scheinbar keine X-, sondern eine Didym-Linie ist. Hieraus zieht Bailey sofort die in der That sehr seltsame Schlussfolgerung, dass Holmium kein zusammengesetzter Körper sei.

Ob wir jedoch diese Linie  $\lambda = 428.5$  mit X oder mit Di bezeichnen, d. h. ob wir das zugehörige Element als ein besonderes »X« oder ein »Di« betrachten, oder ob diese Linie zugleich mit einer anderen Di-Linie irgend einem der Bestandtheile des früheren Didyms angehört, das ist in Bezug auf das Endresultat unserer Untersuchungen, dass die Absorptionsspectren gebenden seltenen Erden zusammengesetzte Körper sind, vollständig gleichgültig.

Uebrigens möchten wir darauf hinweisen, dass kein Grund vorliegt, diese Linie nach Bailey anstatt mit »X« mit »Di« zu bezeichnen; es geht dieses aus einigen unseren früheren Beobachtungen entnommenen Daten hervor. Es wurden nämlich beobachtet in den Spectren der Erden aus:

Thorit von Brevig — die meisten Di-Linien: schwach;  $\lambda = 428.5$ : stark.

Thorit von Arendal — die meisten Di-Linien: stark oder sehr stark;  $\lambda = 428.5$ : sehr schwach. (Nitrate der durch  $K_2SO_4$  fällbaren Erden.)

Wöhlerit von Brevig — die meisten Di-Linien: stark und ziemlich stark;  $\lambda = 427.5$ : schwach.

Cerit von Bastnäs — die meisten Di-Linien: stark und sehr stark;  $\lambda = 428.5$ : schwach.

Sind die meisten Di-Linien schwach sichtbar, so tritt in Brevithoritspectrum  $\lambda = 428.5$  stark auf; dagegen ist letzterer Streifen in anderen Fällen schwach sichtbar, falls die meisten Di-Linien stark zu sehen waren. Nach diesen Beobachtungen ist man durchaus nicht berechtigt mit Bailey diese Linie als Didymlinie zu benennen und es liegt kein Grund vor, weshalb wir dieselbe nicht wie bisher mit »X« bezeichnen sollten.

Somit ist auch dieser Einwand Bailey's vollkommen hinfällig, weshalb kein Grund vorliegt, die von uns ausgesprochenen Ansichten über die Zusammengesetztheit des Holmiums, Erbiums, Thuliums, Samariums und Didyms zu ändern. In Bezug auf alles Nähere verweisen wir auf unsere erste Abhandlung<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2134.

100. E. Heim: Ueber einige Nitroderivate des Phenyl-  
β-naphtylamins.

(Eingegangen am 17. Februar.)

Die von Clemm <sup>1)</sup> untersuchte Einwirkung des Brombinitrobenzols vom Schmelzpunkt 72° auf Anilin führt mit grosser Leichtigkeit zu einem ausgezeichnet krystallisirenden Dinitrodiphenylamin. Es ist bisher nicht versucht worden, durch Anwendung dieser Reaction auf die Naphtylamine zu Dinitroderivaten der Phenylnaphtylamine zu gelangen. Auf Veranlassung von Hrn. Dr. Witt habe ich die Einwirkung des Brombinitrobenzols auf die Naphtylamine und das Verhalten der hierbei entstehenden Dinitrokörper gegenüber einigen Reductionsmitteln untersucht. Die mit dem β-Naphtylamin erhaltenen experimentellen Resultate sollen im Folgenden kurz mitgetheilt werden.

Dinitrophenyl-β-naphtylamin.

Entsteht beim Erhitzen von Brombinitrobenzol (1 Molekül) und β-Naphtylamin (1 Molekül) im Druckrohr auf 150--160° und beim Kochen der alkoholischen Lösung von Brombinitrobenzol (1 Molekül) und β-Naphtylamin (2 Molekül).

10 g (1 Molekül) Brombinitrobenzol (Schmp. 72°) wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und 12 g (2 Molekül) β-Naphtylamin allmählich in die warme Lösung eingetragen, welche hierbei eine dunkelrothe Farbe annahm. Nach  $\frac{3}{4}$  stündigem Kochen derselben am Rückflusskühler begann die Abscheidung zinnberrother säulenförmiger Krystalle von lebhaftem Glanze. Nach 3 Stunden war die Reaction beendet. Die abgeschiedene Krystallmasse, welche nahezu rein war, wurde auf dem Saugfilter gesammelt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, schliesslich behufs vollständiger Reinigung aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 11 g.

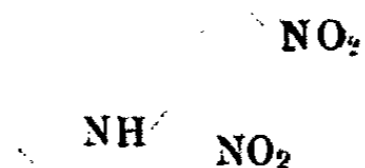
Der Körper schmilzt scharf bei 169.5°.

Die Analyse ergab:

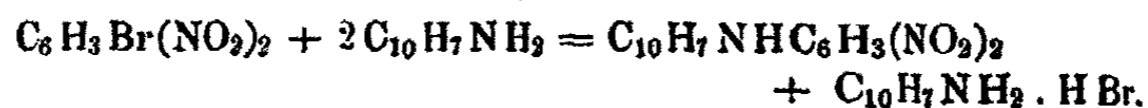
Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 62.14	62.30	—	—	
H 3.56	3.97	—	—	>
N 13.59	—	13.64	13.51	>
O 20.71	—	—	—	>

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 128.

Der Constitution des Körpers entspricht offenbar die Formel:



seiner Entstehung die Gleichung:



Der Körper ist leicht löslich in heissem Eisessig, in Aceton, ziemlich löslich in warmem Benzol und in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure und alkoholisches Kali lösen ihn mit dunkelrother Farbe.

Eisenfeile und Essigsäure reduciren schnell zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich jedoch alsbald an der Luft bräunt.

Zinnchlorür und Salzsäure reduciren bei längerem Erwärmen zu einer dunkelgrünen Lösung, welche durch weitere Behandlung mit metallischem Zinn hellgelb, durch Entzinnen mittelst Schwefelwasserstoff farblos wird, sich aber leicht unter Bildung eines blauvioletten Farbstoffs oxydirt. Es gelang nicht, das offenbar gebildete  $\beta$ -Naphyl-triamidobenzol zu isoliren.

Durch alkoholisches Schwefelammon wird die eine der beiden Nitrogruppen reducirt.

#### Nitroamidophenyl- $\beta$ -naphtylamin.

3 g sehr fein gepulvertes Dinitrophenyl- $\beta$ -naphtylamin wurden in einem Kolben mit 450 ccm Alkohol und 50 ccm käuflichem gelbem Schwefelammon zusammengebracht und einen Tag lang unter häufigem Umschütteln verkorkt bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, dann 3 Stunden auf dem Wasserbade auf 70—75° erwärmt, wobei alles unter Dunkelfärbung in Lösung gieng. Nach dem Erkalten wurde von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und der Alkohol bis auf  $\frac{1}{4}$  des Gesamtvolums abdestillirt. Beim Erkalten setzte sich dann ein krystallinischer, brauner, kantharidenglänzender Niederschlag ab, der abfiltrirt, behufs möglicher Entfernung des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Der Körper zeigt einen eigenthümlichen Dimorphismus. Beim allmählichen Abkühlen einer nicht sehr concentrirten Lösung krystallisirt er in braunen kantharidenglänzenden Nadeln, aus concentrirten Lösungen in ziegelrothen kleinen Prismen. Er schmilzt bei

195°. Die Farbe der braunen Modification schlägt beim Erhitzen gegen 150° in hellroth um.

Um die Substanz analysenrein zu erhalten, bedarf es einer gründlichen Reinigung. Eine 4 mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Probe lieferte folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	68.82	68.71	— pCt.
H	4.66	5.14	— »
N	15.05	—	15.43 »
O	11.47	—	— »

Der Körper löst sich sehr leicht in Aether, Eisessig, Aceton, Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und dessen Homologen. Er ist unlöslich in Ligroin.

Alkoholische Alkalien lösen ihn mit dunkelrother Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren in hellgelb umschlägt.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in dunkelgrün, dann auf Wasserzusatze in rothbraun übergeht; beim Verdünnen mit viel Wasser scheiden sich braune Flocken ab, ihrem Verhalten nach eine Sulfosäure.

Concentrirte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure geben in der Wärme gelbe Lösungen, aus denen sich beim Erkalten die entsprechenden Salze als gelber Niederschlag abscheiden. Ausserdem erhält man ein salzsaures Salz in eigelben Flocken beim Einleiten trockenen Salzsäuregases in die concentrirte ätherische Lösung.

Der Körper färbt Seide leuchtend goldgelb.

Um zu entscheiden, welche der beiden Nitrogruppen reducirt war, wurde der Körper der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von salpetriger Säure unterworfen.

#### Nitroacetylamidophenyl- $\beta$ -naphthylamin.

1 gr fein gepulvertes Amidonitrophenyl- $\beta$ -naphthylamin wurde mit 15 gr Essigsäureanhydrid 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Alkohol und Wasser fiel die Acetylverbindung aus: dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in prachtvollen orangeröthen glänzenden Nadeln rein erhalten, welche bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.29	66.98	— pCt.
H	4.67	5.07	— »
N	13.08	—	12.96 »
O	14.96	—	— »

Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Aceton, Chloroform und heissem Alkohol, schwerer in Benzol und Toluol, unlöslich in Ligroins. Alkoholisches Kali löst mit dunkelrother Farbe.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist hellgelb und zeigt dasselbe Verhalten, wie die des vorstehend beschriebenen Nitroamidokörpers.

Beim Schmelzen, sowie beim längeren Erhitzen auf 170° oder unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel spaltet der Körper unter Bildung einer Anhydrobase 1 Molekül Wasser ab. Es entsteht

**Nitrophenyläthethylamido-β-naphtylamin.**

Zur Darstellung desselben wurde das Nitroamidophenyl-β-naphtylamin mit dem 10 fachen Gewicht Essigsäureanhydrid 7 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Aus der so erhaltenen missfarbigen Lösung wurde die Base durch Zusatz von Alkohol und Wasser gefällt. Durch häufiges Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol wurde der Körper analysenrein in farblosen, schwach gelblichen glänzenden Nadeln vom constanten scharfen Schmelzpunkt 162° erhalten.

	Ber. für $C_{18}H_{13}N_3O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	71.29	71.12	—	
H	4.29	4.37	—	>
N	13.86	—	13.82	>
O	10.56	—	—	>

Der Körper ist leicht löslich in Mineralsäuren und Essigsäure, aus deren Lösungen er durch Ammoniak und freie oder kohlensaure Alkalien in Gestalt weisser Flocken gefällt wird.

Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, noch leichter in Benzol Toluol, Aceton, Chloroform.

Die Bildung dieser Anhydrobase lässt keinen Zweifel, dass im Nitroamidophenyl-β-naphtylamin die Amidgruppe zur Imidgruppe in Orthostellung steht. Dasselbe beweist das Verhalten dieses Körpers gegen salpetrige Säure.

**Nitroazimidophenyl-β-naphtylamin.**

1 gr des mit Schwefelammon erzeugten Nitroamidokörpers wurden in 50 ccm Alkohol unter Zusatz einiger Cubikcentimeter concentrirter Salzsäure gelöst und dazu 10 ccm einer 25 procentigen alkoholischen Lösung von Aethylnitrit gesetzt. Es schied sich darauf eine erhebliche Menge eines graubraunen Niederschlages ab. Die Reaction begann schon in der Kälte; zu ihrer Vollendung wurde das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die erwähnte Fällung setzte sich hierbei als krystallinisches Pulver am Boden ab. Ihre Menge betrug 1 gr.

Durch Krystallisation aus absolutem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle wurde der Körper rein in zarten weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 203—204° erhalten.

Die Analyse ergab:

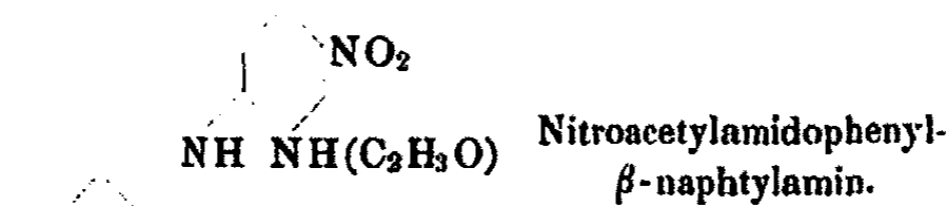
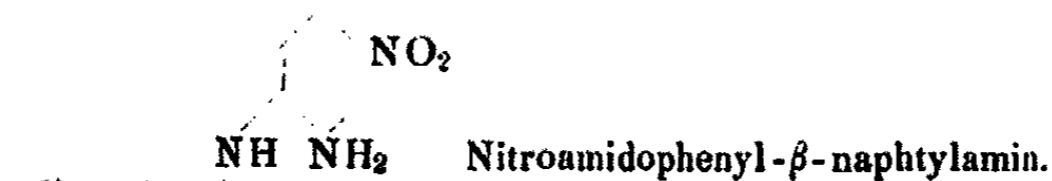
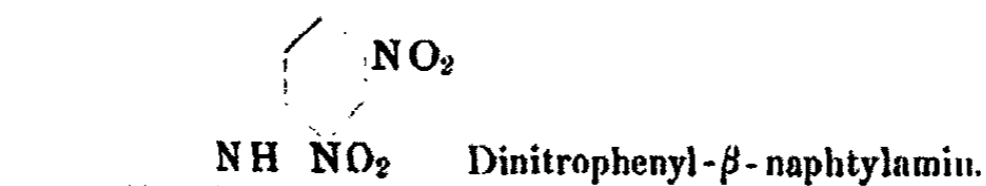
	Ber. für $C_{16}H_{10}N_4O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	66.21	66.24	—	
H	3.45	3.72	—	
N	19.31	—	19.19	
O	11.03	—	—	

Der Körper löst sich schwer in Alkohol, leicht in Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform, spielend in Aceton.

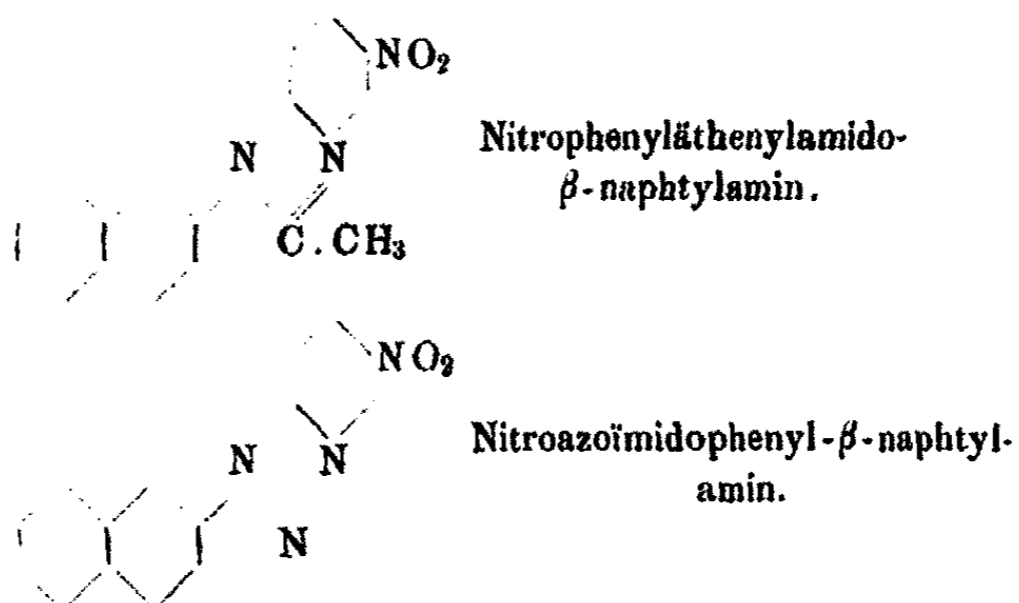
Er ist ganz indifferent selbst gegen kräftige Reagentien. Weder starke Mineralsäuren, noch alkoholisches Kali greifen ihn an. In concentrirter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid löst er sich farblos und fällt aus den Lösungen auf Wasserzusatz in Gestalt weisser Flocken aus.

Derselbe Körper scheidet sich beim Eintragen von gepulvertem Natriumnitrit in die warme Lösung des Nitroamidkörpers in verdünnter Schwefelsäure als gelblicher, flockiger Niederschlag ab.

Aus diesem Verlauf der Einwirkung von salpetriger Säure erhellt gleichfalls, dass die Reduction durch Schwefelammon in dem anfangs beschriebenen Dinitrokörper in der Orthostellung zur Imidgruppe stattgefunden hat. Es ergeben sich demnach für die erhaltenen Körper folgende Constitutionsformeln:







Ich bin mit der Ausführung der analogen Versuche mit dem  $\alpha$ -Naphthylamin beschäftigt.

Berlin, im Februar 1888.

Pharmakologisches Institut der Universität.

101. A. G. Ekstrand und C. J. Johanson: Zur Kenntniss der Kohlehydrate.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorigen Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gesagt, dass in den Rhizomen verschiedener anderer Gramineen wie Calamagrostis, Agrostis, Trisetum, Hierochloa dasselbe Kohlehydrat wie in der Baldingera vorzukommen scheint; das ist nun aber nicht ganz der Fall, wenigstens nicht was das Kohlehydrat aus Trisetum betrifft, für dessen nähere Untersuchung Hr. Prof. Th. M. Fries uns aus dem hiesigen botanischen Garten das nöthige Material gütigst überlassen hat.

Kohlehydrat aus Trisetum alpestre L.

Die Rhizomen der Pflanze wurden im letzten Januarmonat eingesammelt, zerhackt und mit Glaspulver gerieben, und der so erhaltene Brei mit Wasser durchfeuchtet. Nach einem Tage wurde die Masse ausgepresst und die Lösung mit Bleiessig versetzt, so lange ein Niederschlag entstand; die durch Schwefelwasserstoff entbleite, vom Ueber-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3310.

schuss des Fällungsmittels durch Kohlendioxyd befreite Lösung wurde filtrirt und zum Filtrate Alkohol in hinreichender Menge gesetzt. Es schied sich indessen dabei ein Theil des Kohlehydrates als ein syrupsöser Niederschlag aus; es wurde daher wieder in schwachem Weingeist gelöst und ausserdem, weil die Lösung ziemlich dunkel gefärbt war, mit Thierkohle gekocht. Das Filtrat war jetzt wasserhell und gab, mit viel Alkohol versetzt, ein feines, weisses Pulver, das an der Luft getrocknet, das Aussehen gewöhnlicher Stärke hatte. Weil das Kohlehydrat in Wasser ungemein leichtlöslich ist, thut man wohl, bei der Darstellung nur ganz wenig Wasser oder besser schwachen Weingeist anzuwenden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab:

	Gefunden	Ber. für $6 C_6H_{10}O_5 + H_2O$
C	43.26	43.63 pCt.
H	6.31	6.28 „

Der Aschengehalt wurde zu 0.83 pCt. des bei 100° getrockneten Kohlehydrates gefunden.

Das specifische Gewicht der bei 100° getrockneten Substanz wurde in Benzol bestimmt und war bei 12° 1.522. Die Löslichkeit in Wasser wurde in der Weise bestimmt, dass gegen 3 g das bei 100° getrockneten Pulvers, mit 10 g Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur übergossen, zwei Tage unter zeitweisem Umschwenken damit in Berührung stehen blieben. Nach dieser Zeit war das Kohlehydrat grösstentheils gelöst, die Lösung aber zu dickflüssig, um filtrirt werden zu können. Sie wurde daher nur decantirt und beim Verdampfen einer abgewogenen Menge der so decantirten Lösung ergab sich, dass 100 Theile derselben bei 9—10° C. 22.80 Theile bei 100° getrocknetes Kohlehydrat enthielten. Die Löslichkeit ist also gegen 7 mal grösser als die des Irisins.

Es mag hierbei bemerkt werden, dass, obwohl die überwiegende Hauptmasse des aus Trisetum erhaltenen Kohlehydrates sehr leichtlöslich war, eine sehr geringe Menge eines mehr schwerlöslichen Stoffes auch darin vorkam; wenn daher das Kohlehydrat mit dem 5—6fachen Gewicht Wasser gewöhnlicher Temperatur übergossen wird, geht bald fast alles in Lösung, einige wenige Flocken ausgenommen.

Mit Barytwasser entsteht ein in Ueberschuss des Kohlehydrates löslicher weisser Niederschlag. Chlorwasserstoffsäure löst das Kohlehydrat bei gewöhnlicher Temperatur, und die Lösung wird beim Kochen stark braun gefärbt.

Jod ruft keine Bläuung hervor.

Beim Erhitzen im Capillarrohre blieb das bei 100° getrocknete Kohlehydrat unverändert bis auf 209°, wo es unter Aufblähen schmolz.

Für die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens wurde eine 5 procentige Lösung des bei 100° getrockneten Kohlehydrates angewandt, die im Wild'schen Apparate bei Natriumlicht folgendes Resultat gab:

$$\alpha = -5.93^{\circ}, l = 3 \text{ dm.}, p = 5, \text{ spec. Gew. } 1.019, t = 12^{\circ}.$$

$$[\alpha]_D = -38.89^{\circ}.$$

Zum Vergleich wurde auch eine aus dem Kohlehydrat der Baldingera bereitete 5 procentige Lösung unter denselben Verhältnissen optisch untersucht:

$$\alpha = -7.36^{\circ}, [\alpha]_D = -48.15^{\circ}.$$

Das Drehungsvermögen ist also bedeutend geringer als dasjenige des aus Phleum und Baldingera gewonnenen Kohlehydrates und so ziemlich dasselbe wie für das Inulin.

Fehling's Lösung wird von dem Kohlehydrat auch nach längerem Kochen nicht reducirt, wohl aber ammoniakalische Silberlösung; von verdünnten Säuren wird es zu Lävulose invertirt. Bei einem Verzuckerungsversuche wurde die mit etwas Schwefelsäure versetzte Kohlehydratlösung fünf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und war nachher ziemlich braun gefärbt und roch nach Caramel. Die völlig neutrale Zuckerlösung gab im Wild'schen Apparate:

$$\alpha = -2.41^{\circ}, l = 3 \text{ dm.}, \text{ spec. Gew. } 1.003, t = 12^{\circ}.$$

Der Zuckergehalt wurde mit Fehling's Lösung zu 1g pro 100ccm gefunden, also in diesem Falle:

$$p = 1 \text{ und } [\alpha]_D = -80.01^{\circ}.$$

Es war somit fast ausschliesslich Lävulose gebildet und die Lösung gab beim Erwärmen mit Natriumacetat und chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade bald einen reichlichen Niederschlag von Phenylglukosazon.

Die in Weingeist aufbewahrten Rhizomen von *Trisetum* zeigten sich bei der mikroskopischen Untersuchung als grosse Mengen Sphärokrystalle enthaltend, die zum Unterschied von den Phleumkrystallen mit abwechselnd helleren und dunkleren, concentrischen Streifen gezeichnet waren. Die Krystalle sind so leichtlöslich, dass ein geringer Wasserzusatz genügt, um sie gleich verschwinden zu machen, ohne einen merkbaren Rückstand zu liefern. Im Polarisationsmikroskope zeigen die Sphärokrystalle das Phenomen des Doppelbrechens sehr deutlich.

Es ergibt sich aus dieser Beschreibung, dass die Sphärokrystalle des neuen Kohlehydrates dieselben Erscheinungen wie die aus Baldingera (l. c.) darbieten, und der Gedanke lag jetzt nahe, dass das als Graminin bezeichnete Kohlehydrat in den Baldingerawurzeln mit etwas von dem neuen Stoffe gemischt vorkäme, was auch durch weitere

Untersuchungen bestätigt worden ist. Zu den ersten mikroskopischen Versuchen mit der *Baldingera* wurden nämlich Winterknospen und vorzugsweise deren Knospenschuppen, die längere Zeit in Weingeist gelegen hatten, verwendet, und dabei kamen nur Sphärokrystalle mit concentrischen Streifen zum Vorschein, die ausserdem sehr leichtlöslich waren. Später haben wir auch gewöhnliche Baldingerarhizomen aus dem von uns zur Darstellung des Kohlehydrates verwendeten Materiale untersucht und dabei nach einiger Zeit Sphärokrystalle von demselben Aussehen und Löslichkeit wie die aus den Phleumknollen erhalten. Es kamen zwar auch concentrisch gestreifte Krystalle vor aber sehr spärlich, und diese verschwanden sofort bei Zusatz von Wasser, waren also wahrscheinlich identisch mit denen aus *Trisetum*.

Betreffs der Benennung des neuen Kohlehydrates scheint es angezeigt, es mit dem Namen Graminin zu belegen, und dagegen für das Kohlehydrat aus Phleum den Namen Phleïn zu wählen, statt des früher dafür vorgeschlagenen Graminin.

Fasst man die bisher gewonnenen Resultate zusammen, so erhält man folgende Charakteristik der beiden Kohlehydrate.

Phleïn kommt in den Phleumknollen und in den Rhizomen der *Baldingera* vor, ist linksdrehend,  $[\alpha]_D = -48.12^\circ$ , bis  $-48.91^\circ$ , 100 Th. einer bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Lösung halten gegen 3.26 Theile bei  $100^\circ$  getrocknetes Phleïn, das specifische Gewicht der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz ist 1.480; im Capillarrohre schmilzt es bei  $215^\circ$ , giebt doppelbrechende Sphärokrystalle, die mit zahlreichen kurzen radiären Streifen versehen sind und bei Zusatz von Wasser lange unverändert bleiben. In den Rhizomen der *Baldingera* kommt auch eine in Wasser schwer lösliche Modification des Phleïns vor.

Graminin kommt in den Rhizomen des *Trisetum* und anderer Gramineen wie *Agrostis*, *Calamagrostis*, *Festuca*, *Avena* vor; in der *Baldingera*, besonders in gewissen Theilen derselben scheint es auch vorkommen zu können. Es ist linksdrehend  $[\alpha]_D = -38.89^\circ$ , 100 Th. einer bei  $9 - 10^\circ$  bereiteten Lösung halten gegen 22.80 Theile bei  $100^\circ$  getrocknetes Graminin; das specifische Gewicht des bei  $100^\circ$  getrockneten Kohlehydrates ist 1.522; im Capillarrohre schmilzt es bei  $200^\circ$ ; giebt doppelbrechende Sphärokrystalle, die mit schmalen, concentrischen Ringen versehen sind und bei Zusatz von Wasser sofort verschwinden.

Beide Kohlehydrate hatten bei  $100^\circ$  die für Inulin gefundene Zusammensetzung  $6 C_6H_{10}O_5 + H_2O$ .

Upsala. Universitäts-Laboratorium, im Februar 1888.

102. Leo Liebermann: Ueber das Nuclein der Hefe und künstliche Darstellung eines Nucleins aus Eiweiss und Metaphosphorsäure.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Wird Nuclein aus Hefe mit kalter verdünnter Salpetersäure übergossen, unter Umrühren 5—15 Minuten stehen gelassen und dann filtrirt, so erhält man ein klares Filtrat, welches sich gegen die gebräuchlichen Reagentien, auf dreibasische Phosphorsäure (Magnesia-mixtur, molybdänsaures Ammon) negativ verhält.

Kocht man aber das Filtrat einige Zeit, so gelingen die Reactionen auf dreibasische Phosphorsäure ohne Weiteres.

Durch Aufgiessen von immer neuen Portionen kalter Salpetersäure werden noch weiter Filtrate erhalten, welche nach dem Kochen die Reactionen der Phosphorsäure geben.

Etwa der 5. oder 6. Auszug enthält die phosphorsäuregebende Substanz jedoch nicht mehr.

Wäscht man nun den Rückstand am Filter, welcher an Volumen kaum merklich abgenommen hat, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction des Waschwassers, so hat auch der Rückstand alle charakteristischen Eigenschaften des Nucleins verloren. Er röthet feuchtes, blaues Lakmuspapier nicht mehr (was das unveränderte Nuclein in exquisiter Weise thut), giebt keine sauer reagirende Kohle und verbrennt am Platinblech kaum schwerer wie andere Eiweisskörper.

Es wird also dem Nuclein durch verdünnte Salpetersäure schon in der Kälte ein Körper entzogen, welcher der Träger der charakteristischen Eigenschaften des Nucleins zu sein scheint und erst nach dem Kochen mit Salpetersäure die Reactionen der gewöhnlichen, dreibasischen Phosphorsäure giebt.

Dieser Körper ist nichts Anderes als Metaphosphorsäure.

Uebergiesst man Nuclein statt mit Salpetersäure mit kalter verdünnter Salzsäure und filtrirt klar ab, so erhält man eine Flüssigkeit, welche zu einer verdünnten Eiweisslösung gesetzt, sofort einen Niederschlag oder eine starke Trübung erzeugt, während dieselbe Eiweisslösung nur mit Salzsäure in derselben Menge versetzt, lange Zeit völlig klar bleibt und sich erst viel später schwach trübt.

Diese Reaction ist die einzige für Metaphosphorsäure charakteristische und für ihre Gegenwart, in Verbindung mit der Ueberführbarkeit in die Orthosäure durch Kochen mit Säuren, entschieden beweisend.

Eine andere Portion desselben salzsauren Filtrates mit Ammoniak neutralisirt und mit Magnesiumsulfat versetzt, giebt weder in der Kälte noch beim Kochen nennenswerthe Trübung, woraus geschlossen werden kann, dass neben der Metasäure keine Pyrophosphorsäure vorhanden ist.

Da es also nach diesen Beobachtungen den Anschein hatte, dass manche Nucleine nichts Anderes seien als durch Säuren leicht zerlegbare Verbindungen von Eiweisskörpern mit Metaphosphorsäure, so habe ich Albuminlösungen (Hühnereiweiss) mit Metaphosphorsäure gefällt, diese Präcipitate untersucht und, wie ich sofort zeigen werde, nachgewiesen, dass die Niederschläge bei der zuerst von Berzelius angegebenen Eiweissreaction mit Metaphosphorsäure, welche man bisher nicht näher untersucht hat, Verbindungen von Albumin mit Metaphosphorsäure sind, welche in allen wesentlichen Eigenschaften mit den Nucleinen übereinstimmen.

Zur Darstellung habe ich sowohl getrocknetes als auch frisches Hühnereiweiss verwendet. Das getrocknete wurde, um die Lösung zu beschleunigen, mit Hilfe von Natronlauge in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von glasiger Phosphorsäure (acid. phosphor. glaciale) vollständig gefällt, wobei ich gefunden habe, dass es gut ist, einen stärkeren Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden, weil der Niederschlag sonst etwas schleimig und schwer filtrirbar wird.

Den voluminösen, flockigen Niederschlag kann man durch Papier filtriren oder um rascher, wenn auch mit Verlust zu arbeiten, durch Leinwand coliren und am Colirtuch bis zum Verschwinden der sauren Reaction des Waschwassers mit destillirtem Wasser, dann mit Alkohol und Aether waschen, sammeln und am Wasserbade trocknen.

Die trockene Masse habe ich dann wieder zu Pulver zerrieben und am Filter nochmals mit Wasser gewaschen, um auch noch die letzten Spuren anhängender freier Säure zu entfernen, dann einigemal mit Alkohol und mit Aether übergossen und bei 100° getrocknet.

Das so erhaltene weisse Pulver hat folgende für Nuclein charakteristische Eigenschaften:

1. Es wird durch Magensaft nicht verdaut.
2. Auf feuchtem blauen Lakmuspapier erzeugt es intensiv rothe Flecke, obwohl der wässrige Auszug auf Lakmus nicht nachweisbar einwirkt und dieser Auszug auch nach dem Kochen mit Salpetersäure keine Spur von Phosphorsäure erkennen lässt.
3. Bis zum Verschwinden der Dämpfe erhitzt, giebt es eine intensiv sauer reagirende Kohle, welche äusserst schwer verbrennlich ist.
4. Gegen verdünnte Salpeter- und Salzsäure verhält es sich genau wie das Nuclein aus Hefe (s. oben).

5. Jodlösung färbt es intensiv orange-gelb. Diese Färbung verschwindet nicht beim Waschen mit Wasser.

6. Von ammoniakalischer Carminlösung wird es intensiv violett gefärbt.

7. Es löst sich in verdünnten Laugen.

8. Mit Salpetersäure färbt es sich lange nicht so intensiv gelb, wie die Eiweisskörper.

9. Es giebt die Millon'sche Reaction, wie auch manche andere Nucleine.

Ganz ähnlich verhält sich der nucleinartige Körper, den man aus frischem Hühnereiweiss bekommt, nur gelingt es weniger leicht, ihn völlig frei von Eiweiss zu erhalten.

Der Niederschlag, welcher Metaphosphorsäure in frischem, mit Wasser verdünntem Hühneralbumin erzeugt, setzt sich sehr schwer ab und kann nur sehr schwer filtrirt werden.

Zusatz von Kochsalz macht ihn aber fast augenblicklich flockig und filtrirbar; ich habe ihn also auf diese Weise gefällt, sonst aber genau so behandelt wie den anderen.

Der Phosphor- resp. Metaphosphorsäure-Gehalt wurde unter Verwendung von 0.541 und 0.5485 g Substanz in jedem Präparat zweimal gewichtsanalytisch bestimmt und gab übereinstimmende Werthe; nämlich:

	Nuclein aus trockenem Albumin		Nuclein aus frischem Albumin	
	I.	II.	I.	II.
P	2.58	2.58	2.67	2.60 pCt.
HPO <sub>3</sub>	6.65	6.65	6.89	6.71 »

Die verschiedenen Eiweisskörper sowie alle bisher bekannten Nucleine in der angegebenen Richtung zu untersuchen und die Rolle klar zu legen, welche z. B. Guanin, Hypoxanthin in manchen dieser Körper spielen, muss weiteren Untersuchungen, die ich mir aber durchaus nicht vorbehalten will, überlassen bleiben, sowie auch die nun nahe liegende Frage, ob Meta- oder Pyrophosphorsäure bei der Bildung anderer phosphorhaltiger Substanzen der Organismen nicht auch eine Rolle spielen.

Budapest, den 10. Februar 1888.

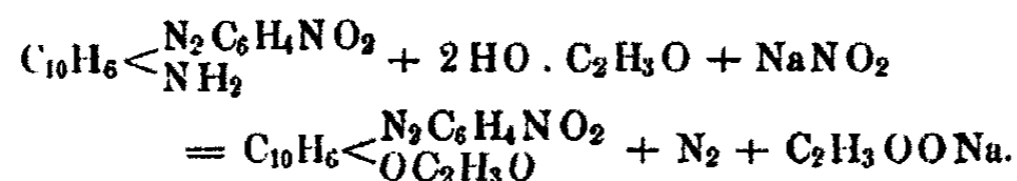
103. R. Meldola: Ueber den Ersatz der Amidogruppe durch die Acetylgruppe mit Hilfe der Diazoreaction.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. Januar.)

Im Verlaufe einiger Untersuchungen über die Constitution der Azoderivate des  $\beta$ -Naphthylamins, mit welchen ich mich mit Unterstützung eines meiner Studenten, des Hrn. J. G. East, beschäftige, haben wir entdeckt, dass die Verbindungen, welche durch die Einwirkung der Salpetrigensäure auf *m*- und *p*-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthylamin entstehen, durch Eisessig leicht zersetzt werden unter Bildung von Acetylderivaten der entsprechenden  $\beta$ -Naphtholverbindungen. Man braucht nur das Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthylamin in warmer Essigsäure (nicht kochender) aufzulösen und die nöthige Menge (1 Molekül) von Natriumnitrit zuzufügen, worauf sich alsbald das Acetylderivat in schön krystallinischer Form ausscheidet. Das erzeugte Product, *m*-Nitrobenzolazoacetyl- $\beta$ -naphthol, bildet aus Alkohol umkrystallisirt nadelförmige rothe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 161–162° liegt. Erhitzt man es eine halbe Stunde hindurch mit einem Molekül kaustischen Kalis, welches in Alkohol gelöst ist, so tritt die Acetylgruppe heraus und es bildet sich *m*-Nitrobenzolazo- $\beta$ -naphthol (Schmelzpunkt 194°).

Die Reaction verläuft augenscheinlich nach folgender Gleichung:



Wir besitzen so eine Methode, die Amidogruppe durch die Acetylgruppe mit Hilfe der Diazogruppe zu ersetzen, und da diese Methode allgemeine Anwendbarkeit verspricht als Mittel für Synthesen von Phenolderivaten, welche verschiedene Säureradicale enthalten, so ist es angezeigt, die Untersuchung auf alle Amidverbindungen auszuweihen, deren Amidgruppen unter den beschriebenen Bedingungen ersetzbar ist.

London, Finsbury Technical College.



104. W. Will: Ueber einige Reactionen der Trimethyläther der drei Trioxybenzole und über die Constitution des Asarons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Februar vom Verfasser.)

Bei dem Abbau einer Reihe von Glucosiden hat sich eine Methode als zweckmässig erwiesen, welche darin besteht, dass das neben Zucker beim Erwärmen mit verdünnten Säuren entstehende, in Wasser unlösliche Spaltungsproduct, welches meist den Charakter eines Phenolesters besitzt, zunächst mit Kalihydrat verseift und mit Jodmethyl am Rückflusskühler behandelt wird, um die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Methyl zu ersetzen. Der entstandene Aether wird einer Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, um so die meist ungesättigten aliphatischen Seitenketten, welche ausser Hydroxylgruppen noch Wasserstoffatome des Benzolrestes vertreten, bis auf die Carboxylgruppe abzuoxydiren. Es entstehen dann Carbonsäuren von Phenoläthern, welche mit Kalk destillirt werden können und dann die betreffenden Phenoläther liefern, deren Constitution sich durch Vergleichung mit den aus den verschiedenen Phenolen dargestellten Aethern ermitteln lässt. So war das Daphnetin zu einem Triäthylpyrogallensäureäther<sup>1)</sup>, das Aesculetin zu einem Triäthylhydrochinon<sup>2)</sup> abgebaut worden, deren Identificirung, nachdem die Aethyläther der Pyrogallensäure, des Oxyhydrochinons und des Phloroglucins bekannt geworden waren, keine Schwierigkeiten verursachte.

Ofters nun finden sich Glucoside (wie z. B. das Hesperidin u. a.), bei welchen ein Theil (oder auch alle) Phenolhydroxyle in dem in Wasser unlöslichen Spaltungskörper schon an Stelle des Wasserstoffatome Methylgruppen enthalten. In diesem Fall würde die Anwendung von Jodäthyl schliesslich zu gemischten Phenoläthern führen, die nicht leicht zu identificiren wären. Bei solchen Körpern ist es nöthig, an Stelle von Jodäthyl Jodmethyl anzuwenden, um die Methyläther der Phenole darzustellen. Dieses Reagens hat manchmal auch vor der Aethylverbindung den Vorzug, dass die Reaction glatter verläuft.

Um die dann bei dem Abbau entstehenden Phenoläther identificiren zu können, ist eine möglichst vollständige Kenntniss der methylirten Phenole, welche hier in Betracht kommen können, wünschenswerth. Am unvollständigsten sind bis jetzt die Aether der Trioxybenzole bekannt. Ich habe von diesem Gesichtspunkt aus zunächst das Studium der trimethylirten Trioxybenzole unternommen und theile das bis jetzt auf diesem Gebiete gefundene im Folgenden mit.

<sup>1)</sup> W. Will und O. Jung. diese Berichte XVII, 1081.

<sup>2)</sup> W. Will und W. Pukall. diese Berichte XX, 1119.

1. *Trimethyläther des Phloroglucins.*

Der Trimethyläther des Phloroglucins ist vor wenigen Jahren von K. Albrecht<sup>1)</sup> dargestellt worden und zwar nach einer Methode, welche von Albrecht und mir zur Darstellung des Triäthyläthers für zweckmässig gefunden worden ist. Es gelang nicht, den Trimethyläther durch directe Methylierung des Phloroglucins mit den berechneten Mengen Jodmethyl und Kalihydrat darzustellen, sondern man musste so verfahren, dass zuerst durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Phloroglucinlösung ein dimethylirtes Product dargestellt wurde, welches dann mit Jodmethyl und Kalihydrat vollständig methylirt wurde. Nach dem Verjagen des Methylalkohols und Jodmethyls auf dem Wasserbade wird das Reactionsproduct nach Zusatz von etwas Kalilauge im Wasserdampfstrom destillirt. Dabei geht ein rasch erstarrendes Oel über, das aus Alkohol durch Fällen mit Wasser in schönen, farblosen Krystallen erhalten wird, welche bei 52.5° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $C_6H_3(OCH_3)_3$	Gefunden
C	64.29	64.45 pCt.
H	7.14	7.31 >

Der Körper siedet bei 255.5° (corr.) unzersetzt. Er ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Mit überschüssigem Brom übergossen liefert er ein

Tribromtrimethylphloroglucin,  
 $C_6Br_3(OCH_3)_3$  1 : 3 : 5

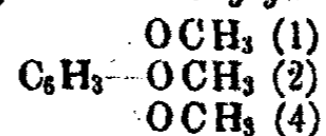
welches in kaltem Alkohol viel schwerer löslich ist, als das Trimethylphloroglucin, aus diesem Lösungsmittel leicht in langen, farblosen Nadeln erhalten werden kann, welche bei 145° schmelzen und bei der Analyse die folgenden Zahlen liefern:

	Gefunden	Ber. für $C_6Br_3(OCH_3)_3$
Br	59.15	59.26 pCt.

Uebergiesst man den Trimethylphloroglucinäther mit concentrirter Salpetersäure, so färbt sich die Lösung tief blau, und bei gelindem Erwärmen krystallisirt in goldglänzenden Blättchen ein Farbstoff aus, der sich als das salpetersaure Salz einer farblosen Base erweist, die aus dem Nitrat durch Zusatz von Alkali als ein farbloser in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wird. Sie löst sich wieder in kalten Säuren mit intensiv blauer Farbe, welche beim Kochen in roth umschlägt, indem sich gleichzeitig ein Niederschlag von röthlich gefärbten Krystallen bildet. Ueber die chemische Natur dieser Verbindung werde ich bald Näheres mittheilen.

<sup>1)</sup> K. Albrecht, Inaug.-Diss., Berlin 1884.

*Trimethyläther des Oxyhydrochinons,*



Das Oxyhydrochinon ist das bei weitem am wenigsten studirte von den 3 Trioxybenzolen. Durch eine Untersuchung, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Pukall veröffentlicht <sup>1)</sup>, sind der Mono- und der Triäthyläther dieser Substanz bekannt geworden. Zur Darstellung der entsprechenden methylyrten Verbindungen beabsichtigte ich anfangs denselben Weg einzuschlagen, der damals zum Ziele führte.

Das Benzolazoresorcin, die Verbindung  $\begin{array}{l} \text{OH} \text{ (1)} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{---OH} \text{ (3)} \\ \text{N:NC}_6\text{H}_5 \text{ (4)} \end{array}$ , wurde

methylyrt unter Anwendung von Jodmethyl und Kalihydrat. Es sollte der Dimethyläther dieser Verbindung dargestellt werden, und dieser sollte dann bei der Reduction ein Dimethylamidoresorcin liefern, welches bei der Oxydation ein Methoxychinon und bei darauf folgender Reduction ein methylyrtes Oxyhydrochinon ergeben sollte.

Es gelang leicht, den Monomethyläther des Benzolazoresorcins zu gewinnen. Es ist dies eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 114° schmilzt und mit dem früher dargestellten Monoäthyläther die grösste Aehnlichkeit besitzt.

Analyse:

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	68.42	68.64 pCt.
H	5.26	5.82 „

Gegen alles Erwarten gelang es aber nur sehr schwierig und mit sehr geringer Ausbeute, aus diesem Körper durch weitere Methylyring das Dimethylbenzolazoresorcin, eine in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 75° krystallisirende Substanz, zu erhalten, so dass der Plan, aus dieser Verbindung zu den gewünschten Oxyhydrochinonderivaten zu gelangen, zunächst aufgegeben werden musste.

Inzwischen hatte ich Hrn. stud. Schweitzer veranlasst zu versuchen, auf einem anderen Wege zu den so schwer zugänglichen Oxyhydrochinonderivaten zu gelangen, auf einem Wege, der schon von Mühlhäuser <sup>2)</sup> eingeschlagen worden war, ohne dass es demselben gelungen wäre, auch nur einigermaassen zufriedenstellende Ausbeuten dieser Körper zu erhalten.

Der Weg, welchen Barth und Schreder eingeschlagen hatten, und auf welchem sie zuerst das freie Oxyhydrochinon dargestellt haben, war die Oxydation des Hydrochinons, also des *p*-Dihydroxyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1133.

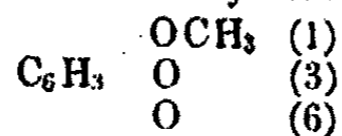
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 255.

benzols mit Hilfe der Kalischmelze, ebenso, wie sie aus dem Resorcin das Phloroglucin erhalten hatten. Den Versuchen, welche ich mit Pukall ausführte<sup>1)</sup>, lag das Resorcin, das *m*-Dioxybenzol, zu Grunde, in welches auf einem Umwege noch ein Wasserrest in die Parastellung zu der einen der Hydroxylgruppen eingeführt wurde. Hr. Schweitzer hat die Versuche aufgenommen, aus einem *o*-Derivat, dem in der Orthostellung methoxylirtes Anilin durch Oxydation zu Oxyhydrochinonderivaten gelangen zu können in der Erwartung, dass sich dasselbe bei richtiger Leitung der Oxydation analog dem Anilin glatt in ein orthomethoxylirtes Chinon überführen lasse, woraus dann durch Reduction leicht die Oxyhydrochinonderivate erhalten werden mussten.

Ich gebe in kurzem die Resultate dieser Arbeit über welche Hr. Schweitzer nächstens ausführlich in seiner Promotionsarbeit berichten wird.

Das Orthoanisidin lässt sich in der That in analoger Weise wie das Anilin und mit erträglichen Ausbeuten an Methoxychinon (etwa 20 pCt. der Base) mit Natriumbichromat und Schwefelsäure oxydiren, wenn man die Nietzki'sche Methode in der Weise abändert, wie dies von Hrn. Pukall und mir bei der Oxydation des Paraamido-diäthylresorcins geschehen ist. Man wendet 7 Th. Kaliumbichromat mit 15 Th. Schwefelsäure in ca. 50 Th. Wasser auf 1 Th. Anisidin an und lässt die wässrige Lösung des schwefelsauren Anisidins unter Abkühlung und Umschwenken der Oxydationsmischung tropfenweise einfließen. Die braune Lösung bleibt 24 Stunden ruhig stehen und wird hierauf mit Aether ausgeschüttelt, der beim Verdunsten das methoxylirte Chinon in gelben Blättchen zurücklässt, welche leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder heissem Wasser oder durch Sublimation gereinigt werden können.

Das Methoxychinon,



bildet in reinem Zustande eine in feinen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich leicht ohne Rückstand sublimiren lässt, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Wasser, sehr leicht in Alkalien löslich ist und bei 140° schmilzt.

Der Körper verhält sich in jeder Beziehung analog dem Aethoxychinon. Er hat den charakteristischen Chinongeruch ohne das Stechende des Benzochinons, liefert auf Zusatz von Anilin oder Anisidin zu seiner Lösung in Alkohol oder Eisessig (unter Roth-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 255.

braunfärbung) unter gelindem Erwärmen unlösliche Chinonanilide, welche sich aber von den aus dem Aethoxychinon gebildeten dadurch unterscheiden, dass sie drei Wasserstoffatome durch 3 einwerthige Reste der Amidobase substituirt enthalten, während bei der Aethylverbindung nur ein Wasserstoffatom substituirt wurde.

Durch Einleiten von schwefliger Säure in die wässrige Lösung des Chinons lässt sich dasselbe leicht reduciren. Man erhält das gebildete



leicht rein, wenn man die Lösung mit Aether ausschüttelt und die bei dem Abdunsten des Aethers zurückbleibende syrupöse Masse bei etwa 60° bis zum völligen Festwerden digerirt. Es bildet sich dabei eine hellgraue Krystallmasse, aus welcher das reine Hydrochinon durch Umkrystallisiren aus wenig, etwas schwefligsäurehaltigem Wasser oder durch Sublimation erhalten werden kann. Es stellt dann farblose Blättchen dar, welche bei 84° schmelzen und die charakteristischen Eigenschaften eines Hydrochinons zeigen. Es löst sich leicht in wässrigem Alkali mit grüner, bald in Braun übergehender Farbe; mit Eisenchlorid giebt es eine braune Färbung, die bei weiterem Zusatz in gelb umschlägt, indem das Chinon gebildet wird. Silbernitrat wird rasch schon in der Kälte reducirt.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{(OH)}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
C	59.98	60.00 pCt.
H	6.12	5.71 "

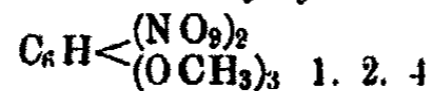
Die Substanz lässt sich ohne Schwierigkeit durch Kochen mit Kalihydrat und Jodmethyl am Rückflusskühler methylieren. Das Reactionsproduct wird nach dem Abdunsten des Methylalkohols schwach alkalisch gemacht, und dann das gebildete neutrale Product mit Wasserdampf übergetrieben.

#### Trimethoxyhydrochinon, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$ 1. 2. 4.

Man erhält auf die angegebene Weise ein farbloses Oel, das bis jetzt trotz Anwendung einer Kältemischung noch nicht in festem Zustande erhalten werden konnte. Der Siedepunkt des Aethers liegt bei 247° (corr.) Brom wirkt schon in der Kälte lebhaft auf die Verbindung ein. Charakteristisch ist das Verhalten des Aethers gegen concentrirte Salpetersäure. Sie löst schon in Kälte unter energischer Reaction das Oel auf, indem die Lösung eine orangerothe Färbung annimmt. Nach kurzer Zeit scheiden sich dann bräunlich gefärbte, in

kaltem Wasser und verdünnten Säuren fast völlig unlösliche Nadeln aus, welche, wie die Analyse zeigt, aus einem

Dinitrotrimethoxyhydrochinon,



bestehen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2 \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ (OCH_3)_3 \end{matrix}$
N	11.01	10.85 pCt.

*Trimethyläther der Pyrogallussäure.*

Von den Methyläthern der Pyrogallussäure ist bis jetzt nur der Dimethyläther beschrieben worden, welchen Hofmann<sup>1)</sup> aus den hochsiedenden Theilen des Buchenholztheeröls isolirte, indem er die bei 250—270° siedende Fraction in die Benzoylverbindung überführte und diese nach Reinigung durch Umkrystallisiren mit Kalihydrat zersetzte. Hofmann hat denselben Körper auch später durch Methylierung der Pyrogallussäure mittelst methylschwefelsaurem Kali dargestellt. Es ist eine bei 51—52° schmelzende, bei 253° siedende Substanz, welche bei der Oxydation Cörolignon liefert.

Den Trimethyläther der Pyrogallussäure erhält man leicht und in guter Ausbeute, wenn man Pyrogallussäure mit etwas mehr als 3 Mol. Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung am Rückflusskühler bis zum Eintritt neutraler Reaction erhitzt und dann nach dem Verdunsten des Methylalkohols und Zusatz von etwas Alkali, um die nicht vollständig methyilirten Aether zurückzuhalten, im Wasserdampfstrom destillirt. Es geht ein farbloses Oel über, welches bald erstarrt und leicht aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Man erhält die Substanz dann in farblosen langen Nadeln, welche bei 47° schmelzen und bei 235° corr. sieden.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(OCH_3)_3$
C	64.33	64.29 pCt.
H	7.74	7.14 »

Der Körper ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, unlöslich in Wasser und Alkalien. Uebergiesst man ihn mit Brom, so löst er sich unter heftiger Reaction, und es bleibt nach dem Abdunsten des überschüssigen Broms eine krystallinische Masse zurück, welche bei 81.5° schmilzt und sich als ein

Tribromtrimethylpyrogallol

erweist.

	Gefunden	Ber. für $C_6Br_3(OCH_3)_3$
Br	59.08	59.26 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 333.

Sehr wesentlich unterscheidet sich der Pyrogallussäureäther von den beschriebenen Trimethyläthern des Phloroglucins und Oxyhydrochinons in seinem Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure. Da mir von dem Pyrogallussäurederivat grössere Quantitäten zur Verfügung standen, so habe ich die bei dieser Reaction entstehenden Verbindungen etwas näher studirt.

Einwirkung von concentrirter Salpetersäure  
auf Trimethylpyrogallol.

Uebergiesst man den Aether mit concentrirter Salpetersäure, spec. Gew. 1.205, so tritt in kurzer Zeit schon in der Kälte eine lebhafte Reaction ein. Die Masse schmilzt unter Rothfärbung und Auftreten von niederen Stickstoffoxyden und Wärmeentwicklung, wird aber nach einiger Zeit wieder fest und stellt, wenn die Reaction zu Ende ist, einen körnigen gelben Niederschlag dar. Derselbe besteht aus einem Gemenge von zwei Verbindungen, deren eine gelb gefärbt ist und in wässrigen Alkalien mit rother Farbe leicht löslich ist, während die andere hierbei als schweres farbloses Krystallmehl zurückbleibt. Das erste gelbe Oxydationsproduct erwies sich, bei näherer Untersuchung, als ein Chinon eines dimethoxyirten Benzols, das zweite in Alkali unlösliche als ein Mononitropyrogalloltrimethyläther.

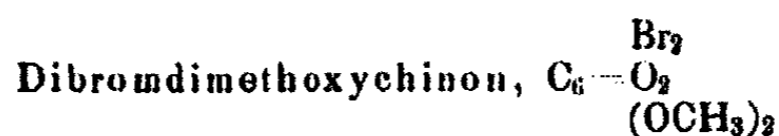
1. Dimethoxychinon,  $C_6H_2 \begin{matrix} O_2 \\ (OCH_3)_2 \end{matrix}$

Die gelbe Substanz lässt sich von dem gleichzeitig gebildeten Mononitroproduct, wie schon erwähnt, durch Lösen in verdünntem Alkali trennen, und durch Zusatz von Salzsäure aus dieser Lösung wieder ausscheiden. Da aber das Alkali auch schon in der Kälte, wenn auch nur in geringem Grade zersetzend auf den Körper einwirkt, ist es vorzuziehen, die Trennung durch Auskochen des Reactionproductes mit Alkohol zu bewerkstelligen. Das Chinon ist in heissem Alkohol sehr schwer löslich, während das Nitroproduct davon leicht aufgenommen wird. Durch Eindampfen der heiss filtrirten alkoholischen Lösung erhält man so das Nitroproduct mit nur wenig Chinon vermengt, wovon man es mit etwas Natronlauge leicht trennen kann, auf dem Filter aber das reine Chinon. Dasselbe ist in Alkohol, so auch in heissem Wasser und in Aether schwer löslich, dagegen leicht löslich in heissem Eisessig und kann aus diesem Lösungsmittel in prachtvollen, dicken, goldglänzenden Prismen erhalten werden. Es lässt sich leicht sublimiren und eventuell auch auf diesem Wege ohne Mühe reinigen. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 249°.

Die Analyse zeigt, dass der Körper gebildet wurde, indem aus dem Trimethylpyrogallol eine Methoxylgruppe abgespalten wurde und zwei Sauerstoffatome eingetreten sind.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2 \begin{matrix} O_2 \\ \diagdown \\ (OCH_3)_2 \end{matrix}$
C	57.01	57.14 pCt.
H	5.08	4.76 »

Das neue Chinon ist eine äusserst reaktionsfähige Substanz. Mit Brom übergossen, löst es sich unter lebhafter Wärmeentwicklung. Dabei werden die beiden noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolrestes durch Brom ersetzt, und es entsteht ein



das bei dem Auskochen des nach dem Abdunsten des überschüssigen Broms bleibenden, Rückstandes mit viel Alkohol oder mit Eisessig in Lösung geht und aus dieser Lösung in gelbrothen, perlmutterglänzenden Blättchen sich ausscheidet. Es schmilzt bei 175°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6 \begin{matrix} Br_2 \\ -O_2 \\ \diagdown \\ (OCH_3)_2 \end{matrix}$
Br	49.01	49.08 pCt.

Das Chinon lässt sich leicht reduciren. Es löst sich rasch unter Entfärbung beim Kochen mit Zink und Salzsäure oder einer Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure. Auch durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Suspension des Chinons in Wasser wird dasselbe allmählich in eine farblose Verbindung umgewandelt, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser leicht rein dargestellt werden kann und so in glänzenden, spiessigen Krystallen gewonnen wird, welche bei 158° schmelzen.

Der Körper ist ein

Tetraoxybenzoldimethyläther.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2 \begin{matrix} (OCH_3)_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}$
C	56.06	56.47 pCt.
H	6.16	5.9 »

Der Körper zeigt die Eigenschaften der zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Phenole. Er löst sich leicht in Alkali mit grüner Farbe und kann aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder unverändert gefällt werden. Durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Kaliumpermanganat, selbst Eisenchlorid geht er leicht in das Dimethoxy-



chinon, Schmp. 249°, über. Die Wasserstoffatome der noch freien Hydroxylgruppen lassen sich mit Hilfe von Jodmethyl und Kalihydrat leicht durch Methylgruppen ersetzen, und man erhält so das

Tetramethoxyirte Benzol,  $C_6H_2(OCH_3)_4$ ,

eine Verbindung, welche sich als Oel ausscheidet, wenn die neutrale methylalkoholische Lösung des Reactionsproductes alkalisch gemacht und dann mit viel Wasser gefällt wird. Das abgehobene und mit Wasser gewaschene Oel wird wiederum in wenig Alkohol aufgenommen und durch Zusatz von möglichst kaltem Wasser wieder gefällt. Man erhält dann den Aether in glänzenden Blättchen, welche bei 47° schmelzen, bei 271° sieden und bei der Analyse die folgenden Zahlen geben:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(OCH_3)_4$
C	60.70	60.60 pCt.
H	7.23	7.07 »

In vielen Beziehungen zeigt der Methyläther eines Tetraoxybenzols ein analoges Verhalten, wie der Trimethylpyrogallussäureäther. Er ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig löslich, unlöslich in Wasser. Mit Brom verbindet er sich leicht, indem die noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolrestes durch Brom ersetzt werden und so ein

Dibromtetramethoxybenzol.  $C_6Br_2(OCH_3)_4$

entsteht. Dasselbe schmilzt bei 76°.

	Gefunden	Berechnet
Br	45.13	44.84 pCt.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigen die beiden letztbeschriebenen Substanzen bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure.

Man durfte erwarten, dass bei der Oxydation des Tetramethoxybenzols mit Hilfe dieser Säure, welche sich dem äusseren Anschein nach ganz so vollzieht, wie die des Pyrogalloltrimethyläthers, ein Chinon eines Trimethoxybenzols gebildet würde, aus welchem dann durch Reduction ein Derivat eines Pentoxybenzols erhalten werden könnte.

Der Aether schmilzt beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure, löst sich unter Wärmeentwicklung und Rothfärbung der Säure auf und scheidet dann beim Erkalten langsam gelbe Krystalle aus. Dieselben erweisen sich wiederum als ein Gemenge, welches aber vollständig in verdünntem Alkali löslich ist. Den einen, wie es scheint, wesentlichen Bestandtheil desselben kann man durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht reinigen. Er bildet dann gelbe Krystalle, welche bei 249° schmelzen und sich als identisch erweisen mit dem durch Oxydation des Trimethylpyrogallols erhaltenen Chinon.

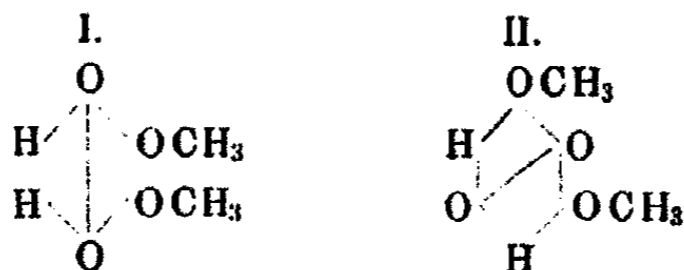
	Gefunden	Ber. für $C_6H_2 \begin{matrix} \nearrow O_2 \\ \searrow (OCH_3)_2 \end{matrix}$
C	57.01	57.14 pCt.
H	5.01	4.76 »

Die zweite Substanz, welche auch das Aussehen eines Chinons hat, aber bis jetzt nicht rein erhalten werden konnte, bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Die Oxydation ist also in der Weise verlaufen, dass von den vier  $OCH_3$ -Gruppen zwei herausgenommen wurden und statt ihrer 2 Sauerstoffatome eingetreten sind, während die beiden Wasserstoffatome des Benzolrestes intact blieben, eine Reaction, welche zeigt, dass zuweilen die Methylierung der Hydroxylgruppen gegen einen Angriff durch Oxydationsmittel nicht schützt <sup>1)</sup>.

In gleicher Weise wirkt Salpetersäure auf das Dibromproduct des Tetramethyläthers. Derselbe wird, wenn auch etwas schwieriger als der nicht bromirte Aether, von Salpetersäure glatt oxydirt, und es entsteht dasselbe Dibromdimethoxychinon, Schmelzpunkt  $175^\circ$ , welches man durch Bromirung des Chinons aus Trimethylpyrogallol erhält. Reducirt man dieses in Wasser suspendirte gebromte Chinon durch schweflige Säure, eine Operation, die, wenn auch sehr langsam, doch vollständig schon in der Kälte sich vollzieht, so erhält man ein gebromtes Dimethoxyhydrochinon, welches in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei  $137^\circ$  schmelzen.

In den vorstehenden Mittheilungen habe ich noch keinerlei Hypothesen aufgestellt bezüglich der Stellung der substituierenden Gruppen in dem Dimethoxychinon oder -hydrochinon. Nach der Art wie die beschriebene Oxydation verläuft, kann man sich von der Constitution des Oxydationsproductes zwei Vorstellungen machen, welche je durch eins der nachstehenden Schemata ihren Ausdruck finden:



Zunächst kann ich noch nicht entscheiden, nach welcher der beiden Formeln das Chinon zusammengesetzt ist. Die Aufgabe wird sich aber bei eingehenderer Prüfung wohl lösen lassen; denn das dem Körper I entsprechende Hydrochinon wird nur einen Monomethyläther, der Körper II aber zwei verschiedene Monomethyläther zu bilden im Stande sein. Neben dem Tetramethoxyhydrochinon ent-

<sup>1)</sup> s. auch C. Pukall, Inaug.-Diss., Berlin 1887.

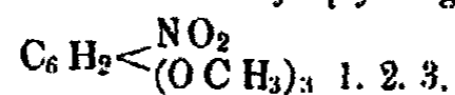
steht nun bei der Methylierung ein in Alkali lösliches Product, welches durch Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen Krystallen erhalten werden kann, welche unter dem Mikroskop beobachtet, in Folge eigenthümlicher Zwillingsbildungen Dolch- und Schwert- ähnliche Gestalten zeigen und bei 146° schmelzen. Der Körper ist ein

Trimethyläther des Tetraoxybenzols,

und es scheint nur diese, nicht auch noch eine damit isomere Verbindung gebildet zu sein. Doch müssen, um diese Frage definitiv zu entscheiden, die Versuche in etwas grösserem Maassstab wiederholt werden.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass zunächst der Plan, aus dem Tetramethoxybenzol zu dem pentahydroxylierten Körper zu kommen, noch nicht geglückt ist, wenn nicht vielleicht das Nebenproduct, welches bei der Oxydation entsteht, in diese Reihe gehört. Jedenfalls beabsichtige ich die Untersuchung dieser Substanzen fortzusetzen.

## 2. Nitrotrimethylpyrogallol,



Ich komme nun zu dem in Alkali unlöslichen Oxydationsproduct des Trimethylpyrogallols. Dasselbe bildet, wie schon erwähnt, eine farblose Krystallmasse, welche sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig, Aether, etwas schwerer in heissem Wasser löst und am besten aus warmem Eisessig umkrystallisirt werden kann. Man erhält es dann in prachtvollen, dicken Prismen, welche bei genau 100° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{---} \\ (\text{OCH}_3)_3 \end{matrix}$
C	50.51	50.7 pCt.
H	5.54	5.16 "
N	7.14	6.57 "

Mit Brom liefert der Körper beim Zusammenreiben ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirtes Monobromid. Schmelzpunkt 92°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H} \begin{matrix} (\text{OCH}_3)_3 \\ \text{---} \\ \text{NO}_2 \\ \text{---} \\ \text{Br} \end{matrix}$
Br	26.60	27.30 pCt.

Von rauchender Salpetersäure wird das Mononitroproduct heftig angegriffen. Die Wärmeentbindung bei diesem Prozesse kann sich soweit steigern, dass die Verbindung unter Feuererscheinung verbrennt. Mässigt man aber die Reaction durch Abkühlen und durch sehr vorsichtigen Zusatz der rauchenden Säure, so löst sich der Nitropyro-

gallussäureäther klar auf, und beim Verdünnen der Lösung mit Wasser erhält man dann ein in Alkohol schwer lösliches Product, das bei 126° schmilzt und sich als ein

Dinitrotrimethylpyrogallol,  $C_6H_2 \begin{matrix} (OCH_3)_3 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}$

erweist.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2 \begin{matrix} (OCH_3)_3 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}$
C	41.44	41.86 pCt.
H	4.17	3.87 >
N	10.95	10.85 >

Das Mononitro- wie das Dinitroproduct lassen sich leicht zu den entsprechenden Amidokörpern reduciren. Das

Amidotrimethylpyrogallol,  $C_6H_2 \begin{matrix} NH_2 \\ (OCH_3)_3 \end{matrix}$

erhält man in schönen, farblosen Krystallen, wenn man das Mononitroproduct mit der berechneten Menge von Zinnchlorür und Salzsäure kocht, bis alles in Lösung gegangen ist, die Lösung nach dem Erkalten mit Alkali übersättigt, mit Aether ausschüttelt und den letzteren abdunstet.

Die Krystalle sind an feuchter Luft wenig beständig; sie oxydiren sich dabei leicht unter Violettfärbung. Im trocknen Zustande sind sie dagegen ohne Veränderung beliebig lange aufzubewahren.

Die Base schmilzt bei 114°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2 \begin{matrix} NH_2 \\ (OCH_3)_3 \end{matrix}$
N	7.05	7.10 pCt.

Mit Salzsäure und Salpetersäure bildet die Base leicht in Wasser lösliche, aus ihren wässrigen Lösungen durch Zusatz concentrirter Säuren oder Eindampfen in schönen Krystallen darstellbare Salze. Durch Oxydationsmittel, selbst Wasserstoffsperoxyd, erhält man aus diesen Salzen leicht und in guter Ausbeute ein schön krystallisirtes Chinon. Ich hoffe in kurzem über die Derivate dieser Base eingehendere Mittheilung machen zu können.

Zum Schluss der Besprechung dieser Oxydationsproducte des Trimethylpyrogallols will ich noch hervorheben, wie verschieden sich der Triäthyläther und der Trimethyläther gegenüber concentrirter Salpetersäure verhalten. Während die Einwirkung auf die Methylverbindung eine langsame ist und ganz glatt die beiden besprochenen Derivate entstehen, so tritt bei dem Uebergiessen der Triäthylverbindung eine äusserst stürmische Reaction ein. Aus dem Reactions-

product lässt sich beim Eingiessen in Wasser eine geringe Menge eines Trinitrotrimethylpyrogallols isoliren, wie Weselsky und Benedikt<sup>1)</sup> gezeigt haben. Ich bin im Begriff auch andere neutrale Methyläther von Phenolen in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure zu prüfen.

Wie im Anfang erwähnt, lag der Arbeit ursprünglich der Plan zu Grunde, die drei Trimethyläther der Trioxybenzole und ihre charakteristischen Reactionen kennen zu lernen. Ich stelle zur Vergleichung nun die Schmelzpunkte, respective Siedepunkte derselben und die Beschreibung ihres Verhaltens beim Behandeln mit Salpetersäure neben einander.

	Phloroglucin- trimethyläther, $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{OCH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$	Oxyhydrochinon- trimethyläther, $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{H} \quad \text{OCH}_3 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	Pyrogallol- trimethyläther, $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{H} \quad \text{OCH}_3 \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{OCH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$
Schmelzpunkt	52.5°	noch nicht fest erhalten	47°
Siedepunkt	256°	247°	235.5°
Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure.	Blaufärbung der Lösung. Ausscheidung eines blauen krystallisirten Farbstoffs. Schmelzpunkt 120°.	Orangerothe Färbung der Lösung. Ausscheidung eines braunen Dinitroproducts. Schmelzpunkt 131°.	Orangerothe Färbung. Ausscheidung eines gelben Krystallgemenges (Dimethoxychinon + Mononitrotrimethylpyrogallol). In Alkali theilweise mit rother Farbe löslich.

#### Zur Constitution des Asarons.

Aus dem Oel, welches man bei der Destillation der Wurzel der Haselwurz (*Asarum europaeum*) mit Wasserdampf erhält, setzt sich beim Stehen eine krystallisirte Substanz ab, das Asaron, ein Körper, der schon sehr vielfach untersucht worden ist<sup>2)</sup>, über dessen chemische Natur aber erst in der neuesten Zeit einige Aufklärung erlangt worden ist durch die Arbeiten von Butlerow und Rizza<sup>3)</sup> und die im Labo-

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chemie 2, 217.

<sup>2)</sup> s. Petersen, Inaug.-Diss. Breslau 1888.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1159; XX, 222.

ratorium von Prof. Polack in Breslau ausgeführten Untersuchungen von Staats<sup>1)</sup> und A. Petersen.

Durch diese Arbeiten ist es sehr wahrscheinlich geworden, dass das Asaron die Zusammensetzung:

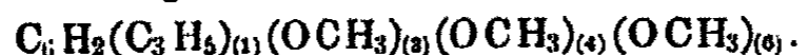


besitzt. (Einige Zweifel existiren noch, [s. Petersen, Inaug.-Diss.] ob die Seitenkette wirklich aus der Allylgruppe besteht.) Dasselbe ist mit Hilfe von Kaliumpermanganat in einen Aldehyd von der Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} (\text{OCH}_3)_3 \\ < \\ \text{COH} \end{matrix}$  und eine Säure  $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{matrix} \text{COOH} \\ < \\ (\text{OCH}_3)_3 \end{matrix}$  übergeführt worden. Nur über die Natur des Trioxybenzols, von welchem sich diese Verbindungen ableiten, sind noch keine Anhaltspunkte gegeben. A. Petersen hat in dem bei 250° siedenden Antheil des neben dem Asaron mit den Wasserdämpfen übergehenden Asarumöls, einen Körper aufgefunden, welcher bei der Oxydation Veratrumsäure liefert, und welchem er die Zusammensetzung eines Methylengenols  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_5)_{(1)}(\text{OCH}_3)_{(3)}(\text{OCH}_3)_{(4)}$  zuschreibt. Da das Asaron dieselben Seitenketten besitzt, hält er es für wahrscheinlich, dass auch in dem letzteren dieselbe Stellung dieser Gruppen, der 2 Methoxylgruppen und der Allylgruppe, statt habe.

Die Natur des Trioxybenzols, von welchem sich diese Substanz ableitet, musste sich feststellen lassen bei dem Vergleich des aus der Asaronsäure durch Destillation mit Kalk erhaltenen Trimethyläthers mit den oben beschriebenen Trimethyläthern der Trioxybenzole, mit deren einem er nach unseren heutigen Theorien identisch sein muss.

Der Aether aus dem Asaron siedet nach Angaben von Butlerow und Rizza bei 247°, konnte von denselben nicht fest erhalten werden. Er giebt, wie ich mich unter Anwendung einer kleinen aus Asaron (Schmp. 67°) (aus der Trommsdorff'schen Fabrik bezogen) von Hrn. Schweitzer dargestellten Menge des Aethers überzeugt habe, mit Salpetersäure die orangerothe Färbung, welche auf Zusatz von Ammoniak in schmutzig grau übergeht und nach längerem Stehen die Krystalle des Dinitrooxyhydrochinonäthers absetzt.

Der Aether ist also identisch mit dem Trimethyläther des Oxyhydrochinons und somit das Asaron ein Oxyhydrochinonderivat von der Zusammensetzung:



Die Stellung der Methoxylgruppen ist durch die Zurückführung auf das Oxyhydrochinon sicher aufgeklärt, die Annahme hinsichtlich der Stellung der Allylgruppe stützt sich bis jetzt nur auf die Wahr-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1416.

scheinlichkeit, dass die neben einander vorkommenden Verbindungen, der Methyläther des Eugenols und das Asaron, analog constituirt seien.

Vielleicht wird in dieser Beziehung das Studium der Carbonsäuren des methylyrten Oxyhydrochinons, deren eine sich, wie es scheint, leicht aus dem oben beschriebenen Methoxyhydrochinon durch Kochen mit Natriumbicarbonat und darauf folgendes Methyliren wird darstellen lassen, die nöthige Sicherheit ergeben.

Es soll noch erwähnt werden, dass, wie aus einer Zusammenstellung der im lebenden Pflanzenkörper aufgefundenen Verbindungen der Phenole hervorgeht, welche Hr. K. Albrecht in seiner Inaugural-Dissertation (Berlin 1884) veröffentlicht hat, man in den Pflanzen noch keine Derivate des Phloroglucins gefunden hat, welche durch Eintritt einer Seitenkette in den Kern dieses Phenols gebildet wäre. Von dieser Regel macht also auch das Asaron keine Ausnahme.

#### 105. A. Wohl: Ueber Amidoacetale.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 17. Februar.)

Amidoaldehyde sind bisher nur in der aromatischen Reihe dargestellt worden, in der sie mit Leichtigkeit durch Reduction nitrirter Aldehyde gewonnen werden können. In der Fettreihe ist dieser Weg verschlossen und die meisten andern Methoden, mittels deren man von halogensubstituirten Aldehyden zu den Amidoverbindungen derselben gelangen könnte, versagen wegen der grossen Empfindlichkeit der Aldehydgruppe. So entstehen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monochloraldehyd<sup>1)</sup> amorphe, basische, zu weiterer Untersuchung ungeeignete Producte.

Frühere Versuche zur direkten Gewinnung von Hexamethylenamin aus Methylal<sup>2)</sup> hatten mir gezeigt, dass die Acetalgruppe, die von Säuren schon in ganz verdünnten Lösungen leicht in der Kälte umgewandelt wird<sup>3)</sup>, gegen Ammoniak sowohl in wässriger als in alkoholischer Lösung auch bei Temperaturen über 100° beständig ist. Es lag deshalb nahe, zu versuchen, halogensubstituirte Acetale in Amidoverbindungen überzuführen und auf diesem Umwege zu den

<sup>1)</sup> Natterer, *Monatsh. für Chem.* V, 507.

<sup>2)</sup> Methylaldehyd und seine Derivate. *Inaugur.-Diss.*, Berlin 1886.

<sup>3)</sup> Grodski, *diese Berichte* XVI, 512.

Amidoaldehyden zu gelangen. Ich gestatte mir, die bisher erhaltenen Resultate meiner dahinzielenden Versuche schon jetzt zu veröffentlichen, da in dem vorletzten Heft der Berichte die HH. Erich Braun und V. Meyer <sup>1)</sup> auf einen anderen Weg aufmerksam gemacht haben, auf dem man zu Amidoaldehyden der Fettreihe und damit zu den entsprechenden Ketinen gelangen könnte.

Monochloracetal wird nach Mazzara und Paterno <sup>2)</sup> durch achtstündiges Kochen von einem Volumen käuflichen Dichloräthers und zwei Volumen absoluten Alkohols am Rückflusskühler und Fractioniren des Productes erhalten. Es wurden 5 ccm Monochloracetal mit 50 ccm alkoholischen Ammoniaks, das durch Einleiten von Ammoniak in gekühlten, absoluten Alkohol bereitet war, 14 Stunden im Rohre auf 150—160° erhitzt. Die Flüssigkeit hatte sich nach dieser Zeit dunkel gefärbt und reichliche Mengen Salmiak abgeschieden (1.5 g statt der berechneten 1.75); dieselbe wurde abgesaugt, mit Barythydrat versetzt, in genügender Menge, um das noch in Lösung befindliche salzsaure Salz zu zersetzen und so lange destillirt, bis das Destillat mit alkoholischer Platinchloridlösung keinen Niederschlag mehr gab, also ammoniakfrei war. Es wurde zunächst versucht durch directe fractionirte Destillation der vom Baryumchlorid und überschüssigem Barythydrat abfiltrirte alkoholischen Lösung, eine Verbindung von constantem Siedepunkt zu isoliren. Aber nach Entfernung des Alkohols stieg das Thermometer allmählich ohne erkennbaren Haltepunkt von 100 auf 200°, so dass das basische Destillat offenbar ein Gemenge von primären, secundären und vielleicht tertiären Aminen darstellt, deren Trennung durch fractionirte Destillation auch bei Anwendung grösserer Mengen nicht zu gelingen pflegt. Es wurden deshalb die verschiedenen Fractionen wieder vereinigt, die Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, bis das Destillat nur noch ganz schwach alkalisch reagirte und die wässrige Lösung der übergegangenen Base mit Salzsäure neutralisirt. Da beim Eindampfen grösserer Mengen auf dem Dampfbade die Lösung sich dunkel färbte und schliesslich nur schwarze, amorphe Zersetzungsproducte zurückblieben, wurde die Flüssigkeit im Vacuum, nachdem zur Verhütung von Oxydation der Rest der enthaltenen Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, eingedampft und so ein fast farbloser Syrup erhalten, der im Exsiccator über Schwefelsäure krystallisirte. Das salzsaure Salz ist sehr hygroskopisch, in Wasser, Alkohol und Alkoholäther leicht löslich und lässt sich deshalb nicht umkrystallisiren. Versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit einem Ueberschuss von Platinechlorid in Alkoholäther gelöst, so fällt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 20.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 1202.



ein hexagonal krystallisirtes Platinsalz aus, das in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich und nicht hygroskopisch ist. Dasselbe ist nach dem Auswaschen mit wenig Alkohol und Aether rein und gab bei der Analyse die folgenden Werte:

	Gefunden	Ber. für $[(C_2H_5O)_2CH.CH_2NH_2]_2H_2PtCl_6$
Pt	28.7	28.7 pCt.
N	3.96	4.15 »

Es ist demnach bei der Destillation mit Wasserdampf nur die primäre Base übergegangen; wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Natronhydrat versetzt, so scheidet sich die Base als farbloses Oel von starkem Amingeruch auf der Flüssigkeit ab; dasselbe bildet mit wenig Wasser eine Emulsion, ist in mehr Wasser löslich und wird aus der Lösung durch Zusatz von festem Kali oder Natronhydrat wieder abgeschieden. Die Senfö- und Isonitrilreaction charakterisiren sie als primäres Amin; der Acetalcharakter der Base zeigt sich im Verhalten gegen ammoniakalisches Silbernitrat. Die wässrige Lösung der Base wirkt darauf nicht ein, hat man dieselbe jedoch vorher mit einem geringen Ueberschuss von Säure erwärmt, so tritt sofort Spiegelbildung beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung ein. Zur Reinigung durch Destillation reichte die geringe Menge nicht aus, und unterblieb deshalb zunächst die Analyse der freien Base, doch soll dieselbe demnächst in grösserer Menge dargestellt werden.

Wird eine wässrige Lösung der Base mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure destillirt, so lässt sich mittelst Wasserdampf aus der wieder alkalisch gemachten Flüssigkeit eine flüchtige Base übertreiben; beim Stehen verliert die wässrige Lösung ihre Alkalität und hinterlässt beim Verdampfen einen festen Rückstand. Ob das alkalische Destillat, wie zu erwarten Amidoaldehyd und der feste Rückstand das entsprechende Ketin ist, soll die weitere Untersuchung zeigen.

Es sei noch erwähnt, dass das  $\beta$ -Chlorpropionacetal, das man durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Akroleinlösung erhält, beim mehrstündigen Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf  $100^\circ$  ebenfalls eine Amidoverbindung lieferte.

Berlin, im Februar 1888. Laboratorium des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches.

106. J. Roos: Ueber einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Chinolins.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCC; vorgetragen in der Sitzung vom 13. Februar vom Verfasser.)

Im Juli 1886<sup>1)</sup> veröffentlichte F. Tiemann eine Arbeit über Thiocumarin und dessen Umwandlungsproducte, in der er die Reactionsfähigkeit des Phosphorpentasulfids, unter dessen Einwirkung viele sauerstoffhaltige organische Verbindungen ihren Sauerstoff theilweise oder ganz durch Schwefel ersetzen lassen, auf Cumarin untersuchte. Als Reactionsproduct erhielt dieser Forscher das Thiocumarin, das aus Cumarin durch Austausch des in der Carbonylgruppe des letzteren vorhandenen Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom entstanden ist. Das Schwefelatom des Thiocumarins konnte unschwer durch andere Atome und Atomgruppen ersetzt werden, welche Reaction zu einer Reihe interessanter Verbindungen führte.

Dieses Resultat forderte dazu auf, die Darstellung anderer Thio-lactone zu versuchen und deren Umsetzungen näher zu studiren.

Ich prüfte daher die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf mehrere sauerstoffhaltige Chinolinderivate; die Untersuchung ergab jedoch, dass sich die gebildeten Schwefelkörper in Bezug auf das in ihnen enthaltene Schwefelatom nicht analog dem Thiocumarin verhalten, sondern vielmehr als Sulfhydrate oder Mercaptane betrachtet werden müssen. Bei verschiedenen Oxychinolinen konnte ich den Sauerstoff durch Schwefel ersetzen und mit den neuen Verbindungen ähnliche Reactionen ausführen, wie sie die Mercaptane sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe zeigen. — Von besonderem Interesse für die Untersuchung schienen mir die den Sauerstoff im Pyridinkern enthaltenden Chinolinverbindungen zu sein. Dabei hatte ich Gelegenheit die verschiedenen bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden dieser Körper zu prüfen.

Carbostyryl.

Um auf möglichst einfachem Wege eine grössere Menge Carbostyryl zu gewinnen, schien mir die von E. Erlenmeyer und J. Rosenhek<sup>2)</sup> nur kurz beschriebene Methode die zweckmässigste. — Darnach erhitzt man Portionen von 5 g Chinolin mit einer nicht zu geringen Menge einer ziemlich concentrirten Chlorkalklösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach ungefähr  $\frac{3}{4}$  Stunden tritt eine sehr heftige Reaction ein, während welcher man die Erwärmung unterbrechen muss; der Eintritt derselben ist

<sup>1)</sup> Tiemann, diese Berichte XIX, 1661.

<sup>2)</sup> Erlenmeyer und Rosenhek, diese Berichte XIX, 489.

vorher an der starken Trübung der Flüssigkeit erkenntlich. Ist sie beendet, so wird die nunmehr braun gefärbte Flüssigkeit noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbade weiter erwärmt und heiss filtrirt. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisiren sternförmig gruppirte, weisse verfilzte Nadeln aus, die, aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt  $198^{\circ}$  zeigen. Eine Analyse des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Productes stimmte mit den für Carbostyryl berechneten Zahlen, und die Reactionen desselben mit den für Carbostyryl angegebenen überein.

	Ber. für $C_9H_7NO$	Gefunden
C	74.48	74.31 pCt.
H	4.83	5.12 „

$\alpha$ -Thiochinolin,  $C_9SH$   
N


Um aus dem Carbostyryl einen Schwefelkörper darzustellen, wurden Carbostyryl und Phosphorpentasulfid, im Verhältnisse von 5 : 8 g, durch Pulverisiren mit einander innig gemengt und im Kölbchen im Paraffinbade bei  $135-145^{\circ}$  so lange geschmolzen, bis eine gleichmässige dunkelbraune Schmelze entstanden war. Diese wurde fein pulverisirt und am Rückflusskühler mit möglichst wenig Salzsäure — und zwar mit 2 Th. concentrirter Chlorwasserstoffsäure — stark gekocht, bis nur noch Schwefel ungelöst geblieben. Die Lösung wird über Glaswolle durch einen Heisswassertrichter filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit etwas mehr als der gleichen Menge Wasser. Schon sofort, und namentlich beim vollständigen Erkalten, fallen Krystalle in Form schöner gelber Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystalliren aus einem Gemenge von ungefähr gleichen Theilen Alkohol und Wasser den constanten Schmelzpunkt  $174^{\circ}$  zeigen. Die Analysen des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Körpers ergaben in der That die für die Verbindung stimmenden Zahlen, die sich durch Ersatz des Sauerstoffs im Carbostyryl durch Schwefel gebildet hatte. Mithin ist die neue Verbindung mit Recht als  $\alpha$ -Thiochinolin zu bezeichnen. Die Ausbeute entspricht der Menge des angewandten Carbostyryls, ist also nahezu quantitativ.

Elementaranalyse:		Versuch				
	Theorie	I.	II.	III.	IV.	V.
$C_9$	108 67.08	66.84	66.80	—	—	— pCt.
$H_7$	7 4.35	4.36	4.82	—	—	„
N	14 8.69	—	—	9.11	8.91	„
S	32 19.88	—	—	—	—	19.64 „
	161 100.00					

Das  $\alpha$ -Thiochinolin ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Es zeigt sowohl basische als auch saure Eigenschaften, da es sich in Salzsäure löst und aus dieser Lösung durch Alkali gefällt wird, ebenso aber auch leicht löslich in Alkali ist und aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt werden kann. Der Schwefelkörper bildet leicht Doppelsalze: auf Zusatz von Quecksilberchlorid entsteht in der salzsauren Lösung sofort ein voluminöser, dicker, gelblich weisser Niederschlag, Platinchlorid giebt ein krystallinisches Doppelsalz, sehr schön krystallisirt das Doppelsalz, welches nach dem Hinzufügen von Bleinitrat aus der salpetersauren Lösung sich abscheidet. — Einen besonders charakteristischen Geruch oder Geschmack besitzt das  $\alpha$ -Thiochinolin nicht. Hingegen hat dasselbe die Eigenschaften eines gelben Farbstoffes aufzuweisen. Die heisse wässerige, mit wenigen Tropfen Alkohol oder Säure versetzte Lösung färbt Wolle, Seide und sogar Baumwolle direct gelb; die Farbe, welche einen Stich ins Orange zeigt, ist gegen Seife und gegen Licht vollkommen beständig.

Hr. Dr. G. Schultz hatte die Güte, eine grössere Probe ausfärben zu lassen, und bin ich ihm für diese freundliche Zuvorkommenheit zu bestem Danke verpflichtet. Er theilt mir mit, dass mit meinem Farbstoffe die Nuance des Chinolingelbs nicht erreicht werden könne und deshalb der Farbstoff seiner Ansicht nach für die Technik nicht brauchbar sei.

Sollte das  $\alpha$ -Thiochinolin sich in Bezug auf sein Schwefelatom analog dem Thiocumarin Tiemann's verhalten, d. h., sollte ihm die

Formel  C . S zukommen, so war anzunehmen, dass Phenylhy-

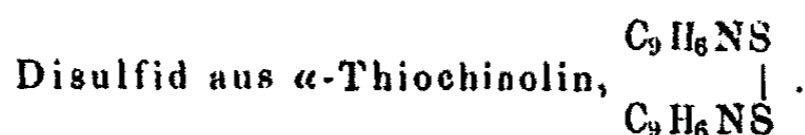
drazin und Hydroxylamin auf das  $\alpha$ -Thiochinolin einwirken müssen, und unter Schwefelwasserstoffaustritt ein Phenylhydrazidabkömmling, resp. ein Oximidderivat des Chinolins entstehen werde.

Es wurde daher die alkoholische Lösung gleicher Moleküle von  $\alpha$ -Thiochinolin und salzsaurem Hydroxylamin, mit der zur Bindung der Salzsäure erforderlichen Menge Sodalösung versetzt, mehrere Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Eine Schwefelwasserstoffentwicklung trat jedoch auch nach wochenlangem Erhitzen nicht ein. Die bald beginnende Ammoniakabspaltung, welche auf eine Zersetzung des Hydroxylamins hindeutete, dauerte 12 Tage. Das Reactionsproduct, zur Trockene verdampft, ergab Krystalle, die sich als unverändertes  $\alpha$ -Thiochinolin erwiesen. Mithin hatte Hydroxylamin auf  $\alpha$ -Thiochinolin nicht reagirt.

In ähnlicher Weise wurde die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von  $\alpha$ -Thiochinolin und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade

erhitzt. In der That trat nach kurzer Zeit eine ziemlich heftige Schwefelwasserstoffentwicklung ein, welche mehrere Tage anhielt. Nach Beendigung derselben wurde die alkoholische Lösung verdunstet. Zu meinem Erstaunen erhielt ich jedoch neben Phenylhydrazin den bei weitem grössten Theil der angewandten Substanz als unverändertes  $\alpha$ -Thiochinolin zurück; und es war mir auf keine Weise möglich, das erwartete Reactionsproduct zu fassen. Ebenso erhielt ich bei einem Versuche, Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung im Einschliessrohre bei  $100^\circ$  auf  $\alpha$ -Thiochinolin einwirken zu lassen, kein anderes Resultat, vielmehr stets anstatt eines Reactionsproductes unveränderte Substanz. — Mithin war zu vermuthen, dem  $\alpha$ -Thiochinolin

käme die Formel 
$$\begin{array}{c} \text{C}_9\text{H}_6\text{NS} \\ | \\ \text{N} \end{array}$$
 zu, und es wäre mithin als Mercaptan anzusehen. In diesem Falle war anzunehmen, dass es die allgemeinen Reactionen der Mercaptane ergeben werde.



Bekanntlich reagiren oxydirende Mittel auf Mercaptane zunächst in der Art, dass aus zwei Molekülen Mercaptan zwei Atome Wasserstoff austreten und ein Disulfid entsteht. Da schwach oxydirende Mittel, wie z. B. Eisenchlorid in eisessigsaurer, rothes Blutlaugensalz in alkalischer und Jod in alkoholischer Lösung aus dem  $\alpha$ -Thiochinolin keine aschenfreie Producte entstehen liessen, so wurde als Oxydationsmittel Wasserstoffsperoxyd angewandt, bei dem die Beimengung irgend welcher anorganischer Substanz völlig ausgeschlossen war. Liess ich dieses auf die wässrig-alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Thiochinolin einwirken, so erhielt ich einen weissen krystallinischen Körper. Löst man denselben in wenig heissem Alkohol und versetzt das alkoholische Filtrat mit Wasser bis zum beginnenden Opalisiren, so krystallisiren hellglänzende weisse Blättchen aus, die den Schmelzpunkt  $137^\circ$  zeigten. Die Unlöslichkeit dieses Körpers in Alkali berechtigte schon zu dem Schlusse, dass ein Disulfid aus dem in Alkali leicht löslichen  $\alpha$ -Thiochinolin entstanden war, was auch durch die Analyse bestätigt wurde. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>18</sub>	216	67.50	67.15	—	— pCt.
H <sub>12</sub>	12	3.75	4.19	—	— »
N <sub>2</sub>	28	8.75	—	9.16	— »
S <sub>2</sub>	64	20.00	—	—	19.81 »
	320	100.00.			

Beim Versuche, das  $\alpha$ -Thiochinolin durch Kaliumpermanganat weiter zu oxydiren, entstand nach dem Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether und Verdunsten desselben ein weisser Rückstand, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $137^{\circ}$  und alle Eigenschaften des Disulfids zeigte.

Das Disulfid ist in Alkali vollständig unlöslich, ebenso in Ammoniak und Wasser. In Säuren ist es sehr leicht löslich und kann aus denselben durch Alkali gefällt werden. In Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform ist es leicht löslich.

Jodwasserstoffsäures Aethyl- $\alpha$ -Thiochinolin,  
 $C_9H_6N.S.C_2H_5.JH.$

Um die directe Einwirkung von Jodäthyl auf das  $\alpha$ -Thiochinolin zu prüfen, wurden gleiche Moleküle  $\alpha$ -Thiochinolin und Jodäthyl in alkoholisch-ätherischer Lösung im Einschliessrohre einige Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Abdunsten des Aethers und Alkohols unter der Luftpumpe zur Krystallisation gebracht. Die sehr leicht löslichen und schwer zu reinigenden Krystalle werden am besten in sehr wenig Alkohol gelöst, filtrirt, und dem Filtrate Aether in etwas grösserer Menge, als Alkohol angewandt wurde, zugesetzt. Die beim Erkalten sofort entstandenen hellgelben Krystalle werden vorsichtig und schnell abgesaugt und mit einer Lösung von einem Theile Alkohol und drei Theilen Aether ausgewaschen. Die neue Verbindung schmilzt bei  $154^{\circ}$ , und eine Jodbestimmung bewies, dass sich Jodäthyl an das  $\alpha$ -Thiochinolin addirt hatte:

Ber. für $C_9H_6NS.C_2H_5.JH$	Gefunden
J 40.06	39.51 pCt.

Das jodwasserstoffsäure Salz ist in sämmtlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und daher auch ziemlich schwer rein zu erhalten. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwickelt sich ein starker Mercaptangeruch, der darauf hinweist, dass die Aethylgruppe an Schwefel gebunden ist. Dass in der That hier das jodwasserstoffsäure Salz des Aethers vorliegt, wird weiter unten von dem analog zusammengesetzten Derivate des Methylcarbostyrils näher bewiesen werden.

Aether des  $\alpha$ -Thiochinolins,  $C_9H_6N.S.C_2H_5.$

Auch der Aether des  $\alpha$ -Thiochinolins musste sich voraussichtlich bilden lassen, wenn das letztere als Mercaptan aufzufassen ist. Es wurden daher gleiche Moleküle  $\alpha$ -Thiochinolin und metallisches Natrium in Alkohol gelöst, zur alkoholischen Lösung wurde etwas mehr als 1 Molekül Jodäthyl hinzugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit war die alkalische Reaction verschwunden, und die Aetherbildung konnte mithin als beendet betrachtet werden.

Die Reaktionsmasse wird, nach Abdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade, mit verdünnter Alkalilauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde verdunstet, und das zurückbleibende Oel mehrere Tage unter der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen gelassen. Jedoch weder in vacuo noch in starker Kältemischung konnte das Oel krystallisirt erhalten werden; da es sich aber auch nicht unzersetzt destilliren lässt, so hielt ich die Bildung eines Doppelsalzes für die geeignetste Methode, mir näheren Aufschluss über die Verbindung zu verschaffen. — Das Platindoppelsalz bildet schöne mikroskopische Octaëder; es wird sehr leicht, schon durch Wasser, zersetzt und daher nach dem Absaugen nur mit concentrirter Salzsäure, der man zweckmässig etwas Alkohol zugesetzt hat, ausgewaschen. Die über Schwefelsäure und Kalk getrocknete Verbindung enthält noch ein Molekül Krystallwasser, das erst bei 110° entweicht.

Berechnet		Gefunden
für $2(\text{C}_7\text{H}_6\text{N} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{H}_2\text{O}$	2.23	2.53 pCt.

Ausserdem ergab die wasserfreie Substanz, die unter Zersetzung bei ungef. 190° schmilzt, bei einer Platinbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.09	25.28 pCt.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass der Verbindung die oben beschriebene Constitution zukommt.

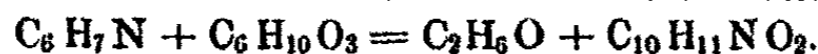
#### $\gamma$ -Methylcarbostyryl ( $\alpha$ -Oxylepidin).

Um den von L. Knorr<sup>1)</sup> beschriebenen Körper, den er als Endproduct der Condensation von Acetessigäther und Anilin gewann und früher als Oxychinaldin angesprochen hatte, nach eingehenderer Untersuchung aber als  $\gamma$ -Methylcarbostyryl erkannte, in grösserer Menge zu erhalten, befolgte ich im Wesentlichen die von genanntem Forscher angegebene Methode, fand es jedoch zweckmässig, in einigen Punkten von dessen Angaben abzuweichen.

In starkwandigen Verschlussflaschen erhitzte ich äquivalente Mengen Anilin und Acetessigäther im Paraffinbade auf 120 bis 135°, allerhöchstens 140°. Man erhitzt am besten 3 bis 4 Stunden unter genauer Beobachtung der Temperatur, da beim Uebersteigen der angegebenen als Reactionsproduct zum grössten Theile symmetrischer Diphenylharnstoff resultirt, was in einem solchen Falle schon an der starken Kohlensäureentwicklung beim Oeffnen der Gefässe zu erkennen ist. Bleibt man innerhalb der angegebenen Temperatur-

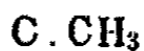
<sup>1)</sup> Knorr, diese Berichte XVI, 2593, XVII, 540; Ann. Chem. Pharm. 236.

grenzen, so verläuft, wie Knorr angegeben, wenn auch nicht die ganze, so doch ein Theil der Reaction im Sinne der Gleichung:



Das nach dem Verdunsten des gebildeten Alkohols auf dem Wasserbade zum Erstarren gebrachte Reactionsproduct wurde mit nicht zu viel Benzol-Ligroin so lange geschüttelt, bis die Krystalle rein weiss erschienen; nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man das von Knorr beschriebene Anilid der Acetessigsäure, welches bei 85° schmilzt. — Dieses Acetylacetanilid wurde mit concentrirter Schwefelsäure ungefähr eine Stunde stehen gelassen und dann etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt und unter ständiger Kühlung mit der ungefähr gleichen Menge Wasser versetzt. Man füge nun so lange Natronlauge hinzu, als noch ein weisser, flockiger Niederschlag entsteht; eine grosse Temperaturerhöhung muss jedoch ausgeschlossen sein. Der Niederschlag wurde sofort nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Das weiss aussehende Product vom Schmelzpunkt 222° zeigt die von Knorr angegebenen Eigenschaften des  $\gamma$ -Methylcarbostyrils. — Liess ich das Acetylacetanilid mehrere Wochen in concentrirter Schwefelsäure stehen, so erhielt ich schwefelsaures  $\gamma$ -Methylcarbostyryl in schönen, centimeterlangen, farblosen Nadeln, die an der Luft sehr leicht verwittern und bei dem Auflösen in heissem Wasser in  $\gamma$ -Methylcarbostyryl und Schwefelsäure zerfallen.

$\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -Thiochinolin ( $\alpha$ -Thiolepidin),



N

Um den Sauerstoff des  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -Oxychinolins gegen Schwefel auszutauschen, wurden ungefähr gleiche Gewichtstheile  $\gamma$ -Methylcarbostyryl und Phosphorpentasulfid — ein kleiner Ueberschuss von letzterem ist zu empfehlen — durch feines Pulverisiren innig mit einander gemengt, im Paraffinbade auf 140—150° bis zum Entstehen einer gleichmässigen Schmelze erhitzt. Diese wird zerrieben, und am Rückflusskühler so lange mit Salzsäure (9 Th. conc., 1 Th. verd.) gekocht, bis nur noch überschüssiger Schwefel ungelöst zurückbleibt. Die Lösung wird durch Glaswolle heiss filtrirt. Das Filtrat wird mit viel Wasser versetzt, woraufhin sofort ein starker, hellgelber flockiger Niederschlag entsteht, dessen Menge ungefähr der des angewandten  $\gamma$ -Methylcarbostyrils gleicht. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt die Substanz in schönen, hellgelben Nadeln, deren Analysen jedoch niemals für den erwarteten Schwefelkörper stimmende



Zahlen ergaben; es tritt mithin beim Sublimiren eine Zersetzung ein. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, erhält man einen braunen Körper in kleinen Nadeln, die bei 253° schmelzen und bei der Analyse Zahlen ergaben, welche genau auf den Körper stimmen, in welchem der Sauerstoff des  $\gamma$ -Methylcarbostyrils gegen Schwefel ausgetauscht worden ist und der mithin als  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -Thiochinolin angesprochen werden kann.

## Elementaranalyse:

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NS		Gefunden			
		I.	II.	III.	pCt.
C <sub>10</sub>	120	68.57	68.74	—	—
H <sub>9</sub>	9	5.14	5.25	—	—
N	14	8.00	—	8.36	—
S	32	18.29	—	—	18.12
	175	100.00			

Das  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -Thiochinolin ist sowohl in kaltem, als auch in heissem Wasser vollständig unlöslich, ebenso in Ammoniak; in kaltem Alkohol schwer, in heissem absolutem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heissem Eisessig ziemlich leicht löslich; umkrystallisiren lässt es sich am besten aus absolutem Alkohol oder Eisessig. Es zeigt basische und saure Eigenschaften, indem es sowohl aus seiner Lösung in Salzsäure durch Alkali, als auch aus seiner Lösung in Alkali durch Salzsäure gefällt wird. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt es in hellgelben Nadeln. Die Doppelsalze mit Quecksilber und Platinchlorid sind krystallisirte, sehr schwer lösliche Verbindungen; das Doppelsalz mit Zinkchlorid lässt sich aus Salzsäure leicht umkrystallisiren. Einen besonders charakteristischen Geruch besitzt das  $\alpha$ -Thiolepidin nicht, hingegen veranlasste mich der ganz auffallend bittere Geschmack desselben, der sich namentlich beim Sublimiren durch seine reizende Wirkung auf die Schleimhäute bemerkbar machte, mir Auskunft über die etwaigen physiologischen Wirkungen des Körpers zu verschaffen. Herr Prof. Dr. L. Brieger hatte die grosse Freundlichkeit, die darauf bezügliche Untersuchung auszuführen; es ist mir eine angenehme Pflicht, demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank dafür auszusprechen. Die Untersuchung ergab, dass die Substanz einen äusseren Reiz auf die Schleimhäute ausübt, im Uebrigen aber den Organismus unverändert passirt.

In ganz analoger Weise wie das  $\alpha$ -Thiochinolin wurde das  $\alpha$ -Thiolepidin mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin behandelt, um zu prüfen, ob sich der vorhandene Schwefel durch andere Atomgruppen ersetzen lasse, indess auch hier ohne Erfolg.

Disulfid aus  $\alpha$ -Thiolepidin,  $C_{20}H_{16}N_2S_2$ .

Da nun anzunehmen war, dass  $\alpha$ -Thiolepidin den Schwefel ebenfalls in Form einer Sulhydratgruppe enthalte, so war auch bei ihm die Bildung eines Disulfids zu erwarten. Wiederum führte von den verschiedenen Oxydationsmitteln Wasserstoffsperoxyd am schnellsten zum Ziele. Wird die noch heisse alkoholische Lösung des  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -Thiochinolins so lange mit Wasserstoffsperoxyd versetzt, als noch ein weisser Niederschlag entsteht, dieser nach dem Absaugen aus sehr wenig Benzol umkrystallisirt, so erhält man eine bei  $167^\circ$  schmelzende Verbindung in Form weisser Blättchen. Die neue Substanz unterscheidet sich von der ursprünglichen — abgesehen von dem fast  $90^\circ$  niedriger liegenden Schmelzpunkte — schon durch ihre Unlöslichkeit in Alkali.

Die Analyse ergab die für das Disulfid berechneten Zahlen:

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2$	Gefunden
C	68.97	69.46 pCt.
H	4.59	4.55 „

In Alkohol, Aether und Benzol ist das Disulfid leicht löslich und wird am besten aus Benzol umkrystallisirt. Dadurch, dass man infolge der Unlöslichkeit des ursprünglichen Schwefelkörpers in Wasser die Oxydation nur in alkoholischer Lösung vornehmen kann, ist die Ausbeute an Disulfid wesentlich beeinträchtigt.

Jodwasserstoffsäures Aethyl- $\alpha$ -Thiolepidin,  
 $C_{10}H_8N \cdot S \cdot C_2H_5 \cdot JH$ .

Werden gleiche Moleküle  $\alpha$ -Thiolepidin und Jodäthyl in alkoholischer Lösung im Einschliessrohre mehrere Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt, so scheiden sich schon beim Erkalten im Rohre lange braune Krystalle ab. Weitere Mengen derselben Verbindung werden aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten erhalten. Die Krystalle, deren braune Farbe von etwas freiem Jod herrührt, werden aus heissem Wasser, welchem man einige Tropfen Alkohol zugefügt, umkrystallisirt; man erhält oft centimeterlange, hellgelbe Nadeln, die bei  $214^\circ$  schmelzen, sich jedoch schon einige Grade früher bräunen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{12}H_{14}NSJ$		Gefunden
$C_{12}$	144	43.50	44.30 pCt.
$H_{14}$	14	4.23	4.83 „
N	14	4.23	4.45 „
S	32	9.67	— „
J	127	38.37	38.50 „
	331	100.00	

Die Verbindung ist mithin ein Additionsproduct von Jodäthyl und dem Schwefelkörper, das sich bei genauerer Untersuchung als jodwasserstoffsäures Salz des Aethyläthers des  $\alpha$ -Thiolepidins erwies. Dass die Aethylgruppe mit dem Schwefel verbunden ist, beweist der sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entwickelnde Mercaptan-geruch. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Jodkalium, welches durch Wasserzusatz und Ausschütteln mit Aether leicht von dem ausserdem entstandenen öligen Producte getrennt werden kann. Letzteres, ein schwach aromatisch riechendes Oel, erwies sich als identisch mit dem auf andere Weise gewonnenen Aethyläther des  $\alpha$ -Thiolepidins. Das jodwasserstoffsäure Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aether des  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -thiochinolins (Aethyl- $\alpha$ -thiolepidin),  
 $C_{10}H_8N.S.C_2H_5$

Der Aether dieses Schwefelkörpers wurde genau nach derselben Methode dargestellt wie der oben beschriebene Aether des  $\alpha$ -Thiochinolins. Das resultirende Oel konnte auch hier nicht krystallinisch erhalten und nicht unzersetzt destillirt werden. Daher wurde aus dem mit Wasserdampf übergetriebenen Oele ein Platindoppelsalz gebildet, um Gewissheit über die Zusammensetzung dieses Aethers zu erhalten. Das Oel wurde mit verdünnter Salzsäure gekocht, filtrirt und zum heissen Filtrate Platinchloridlösung gegeben. Nach kurzer Zeit krystallisirt beim Erkalten das Platindoppelsalz in sehr schönen, röthlichen Prismen aus. Das lufttrockene Salz enthält  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf  $110^\circ$  entweicht.

Berechnet		Gefunden
für $2(C_{12}H_{13}N.S.HCl)PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$		
$H_2O$	1.09	1.20 pCt.

Das wasserfreie Salz ergab:

	Theorie	Gefunden	
		I.	II.
Pt.	24.17	23.61	23.55 pCt.

$\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -thiochinolin ( $\gamma$ -Thiochinaldin),  
 $C.SH$

$C.CH_3$

N

Während ich mit der Untersuchung des soeben beschriebenen Schwefelkörpers des  $\gamma$ -Methylcarbostyrils beschäftigt war, veröffentlichten M. Conrad und L. Limpach <sup>1)</sup> ihre Synthesen von Chinolin-

<sup>1)</sup> Conrad und Limpach, diese Berichte XX, 944.

derivaten mittelst Acetessigester, bei welchen sie in der That ein  $\gamma$ -Oxychinaldin erhielten. Es war daher von besonderem Interesse zu sehen, ob sich auch in dieser Verbindung der Sauerstoff durch Schwefel ersetzen lasse und ein dem  $\alpha$ -Thiolepidin isomere Verbindung, ein  $\gamma$ -Thiochinaldin, gewonnen werden könne.

Um den Schwefelkörper zu erhalten, wurde das krystallwasserfreie  $\gamma$ -Oxychinaldin, das ich nach dem von Conrad und Limpach angegebenen Verfahren darstellte, mit Phosphorpentasulfid im Verhältnisse von 5:8 g durch Pulverisiren innig mit einander gemengt und im Kölbchen im Paraffinbade auf ungefähr  $150^\circ$  erhitzt, bis eine gleichmässige Schmelze entstanden war. Diese wurde mit verdünntem Alkohol ausgekocht und aus der klaren Lösung durch Zusatz von Wasser eine schmierige Masse abgeschieden und abfiltrirt. Das Filtrat, auf dem Wasserbade stark eingeengt, hinterliess eine braunrothe, harzige Masse. Diese wurde in ziemlich verdünnter Natronlauge aufgenommen, und die alkalische Flüssigkeit so lange mit Aether geschüttelt, bis sie ganz klar schien. Aus der filtrirten alkalischen Flüssigkeit wird durch langes Einleiten von Kohlensäure ein krystallinischer Niederschlag in Form von gelben Blättchen gefällt, welcher abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält eine Verbindung in Form von schönen, anfänglich gelben, an der Luft sich bald rothfärbenden Prismen. Dieselbe erwies sich als  $\gamma$ -Thiochinaldin, d. h. als  $\gamma$ -Oxychinaldin, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt worden ist. Die lufttrockenen Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das erst bei  $110^\circ$  entweicht.

Ber. für $C_{10}H_9NS + H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 9.33	9.31 pCt.

Das krystallwasserfreie Thiochinaldin schmilzt bei  $187^\circ$ . Die Analyse des bei  $110^\circ$  getrockneten Productes ergab auf die Formel  $C_{10}H_9NS$  stimmende Werthe:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
$C_{10}$	120	68.57	68.51	—	
$H_9$	9	5.14	5.41	—	>
N	14	8.00	—	—	>
S	32	18.29	—	18.00	>
	175	100.00			

Das  $\gamma$ -Thiochinaldin ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer löslich in kaltem Wasser. In Bezug auf sein Krystallwasser verhält es sich entgegengesetzt dem sauerstoffhaltigen Oxychinaldin. Während letzteres an der Luft sein Krystallwasser abgibt, geht der krystall-

wasserfreie Schwefelkörper schon nach kurzer Zeit in den 1 Molekül Krystallwasser enthaltenden über. Aus dem mit Kali entstehenden Salze, das aus concentrirter Lösung in glimmerähnlichen Blättchen krystallisirt, wird das  $\gamma$ -Thio- $\alpha$ -methylechinolin schon durch Kohlensäure gefällt, was als Reinigungsmethode für letzteres benutzt werden kann.

Dass auch diese Schwefelverbindung des Chinolins als Mercaptan anzusehen ist, beweist die Bildung des Aethers.

**Aether des  $\gamma$ -Thiochinaldins,  $C_{10}H_8N.S.C_2H_5$ .**

Von besonderem Interesse ist der Aether des  $\gamma$ -Thiochinaldins, weil er allein von den drei beschriebenen Aethern krystallisirt erhalten werden kann. Die Darstellung geschieht ganz analog der beim  $\alpha$ -Thiochinolin angegebenen. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel erstarrt bald zu gut ausgebildeten, weissen Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt  $56^\circ$  zeigen. Zur Reinigung wurden dieselben in wenig heissem Alkohol gelöst, das alkoholische Filtrat versetzt man mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Nach kurzer Zeit krystallisirt beim Erkalten die Substanz in seidenglänzenden Prismen aus. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Productes lässt keinen Zweifel darüber, dass dasselbe aus dem Aethyläther des  $\gamma$ -Thiochinaldins, wenn auch noch nicht in völlig reinem Zustande, besteht.

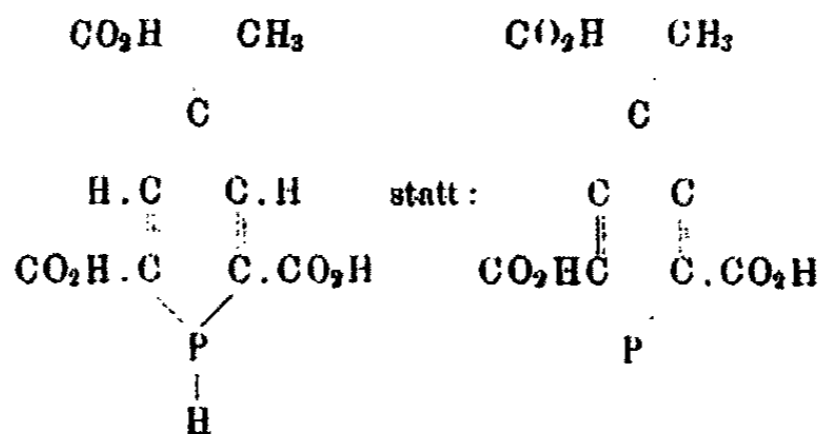
	Ber. für $C_{12}H_{13}NS$	Gefunden
C	70.93	70.18 pCt.
H	6.40	6.60 »

Der Körper ist in Wasser vollständig unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und geht, wie die oben beschriebenen Aether, leicht eine Platindoppelverbindung ein, welche krystallisirt erhalten werden kann.

## Berichtigungen:

Jahrg. XXI, No. 2, S. 274, Z. 12 v. u. lies: »10 ccm Fehling's Lösung« statt »100 ccm«.

» 2, » 336, » 3 v. o. lies:



Jahrg. XXI, No. 2, S. 435, Z. 7 v. u. lies: »unten folgenden« statt »vorgehenden«.

» 2, » 444, » 3 v. o. lies: » $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_4$ « statt » $\text{C}_{14}\text{H}_6(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_5$ «.

» 2, » 450, » 17 v. u. lies: »vorstehende« statt »weiter unten folgende«.

» 2, » 452, » 4 v. u. lies: »Syphilit« statt »Syphilitis«.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Februar 1888, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr,  
im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.



Sitzung vom 27. Februar 1888.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied

Hrn. Geh. Hofrath Dr. Julius von Jobst aus Stuttgart.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Richter, F., Reichenberg;  
Schlein, Leo, Basel;  
Siepmann, Paul, { Giessen;  
Lang, Wilhelm, {  
Brouvier, Alphonse L., Bukarest;  
Hönig, Dr. Moritz, Alterla bei Wien;  
Cronheim, Walter, Leipzig;  
Semmler, Dr. Friedrich Wilhelm, Breslau;  
Petersen, Dr. Andreas, Kopenhagen;  
Mourgues, Luis, Paris;  
Wells, Horace L., { New Haven, Conn., U. S. A.;  
Pirsson, Louis V., {  
Johnson, Prof. Victor, { Ann Arbor, Michigan, U. S. A.;  
Vaughan, Prof. Victor C., {  
Whyte, Geo W., {  
Eberbach, Ottmar, {  
Hesselbarth, Dr. Paul, Friedrichsfeld [Baden];  
Aldringen, Friedrich, {  
Eschbaum, Fr., Apotheker, {  
Richarz, Dr. F., {  
Schröder, H., {  
Behrend, Max, { Berlin;  
Ephraim, Julius, {  
Herrmann, Paul, {  
Heubach, Hans, {  
Hirsch, Emil, {



Kalt, Heinrich von der,  
 Lachmann, Siegbert,  
 Heine, Carl,  
 Raps, Georg,  
 Lemme, Georg,  
 Rothenbach, Fritz,  
 Szamatólski, Martin,  
 Victor, Siméon,  
 Wache, Robert,  
 Zander, August,

Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Stieglitz, Julius, Kronenstr. 54, III, Berlin (durch J. Obermeyer und J. Biedermann);  
 Wilhelmy, Fabrikbesitzer, i. F. Schuster & Wilhelmy, Görlitz (durch J. F. Holtz und Th. Schuchardt);  
 Bunzel, Hugo, } chem. Univers.-  
 Göttsch, Heinrich, } Laboratorium, } (durch A. Ladenburg  
 Oelschlägel, Karl, } Kiel } und L. Rügheimer);  
 Greshoff, Dr. Maurits, Premierlieutenant — Apotheker der holländischen Colonial-Armee, Batavia — Weetevreden (durch A. Geuther und Ferd. Tiemann);  
 Pierre, Saint, 33 Boulevard Henri IV, Paris (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);  
 Krawczynski, Stanislaus, Apotheker, Breslau (durch A. Pinner und M. Traube).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

568. Food and food adulterants. By direction of the commissioner of agriculture. III. part. Fermented alcoholic beverages etc. by C. A. Crampton. Washington 1887.  
 396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfg. 27. (Kohlenhydrate — Kohlenstoff.) Breslau 1888.  
 582. Meyer, Victor. Die Thiophengruppe. Braunschweig 1888.

Eine Anzahl Exemplare von

Dr. E. Huth, Vorschläge zur Vereinfachung der Zeichensprache und Nomenclatur in der anorganischen Chemie zur Vertheilung.

Der Vorsitzende:  
 C. Scheibler.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

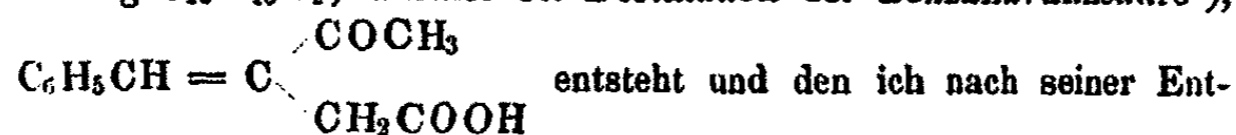
## Mittheilungen.

107. Hugo Erdmann: Notiz über Ketonaphtol (Aceto- $\alpha$ -naphtol).

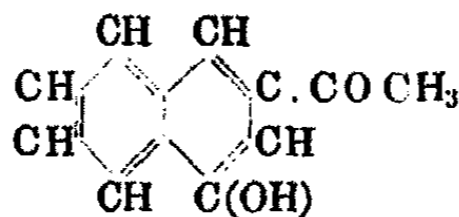
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

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

Im Jahre 1886 berichtete ich der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Berlin<sup>1)</sup> über einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}O_2$ , welcher bei Destillation der Benzallävulinsäure<sup>2)</sup>,



stehung, seinen Eigenschaften, seinem Verhalten gegen Alkalien, Acetanhydrid, Diazoverbindungen, Chinonchlorimide, endlich gegen Oxydationsmittel (Phtalsäure) als *m*-Aceto- $\alpha$ -naphtol (3-Aceto-1-naphtol)



interpretirte und mit dem Namen Ketonaphtol bezeichnete.

Diese meine Auffassung findet jetzt eine willkommene Bestätigung darin, dass das  $\alpha$ -Oxynaphtylmethylketon ( $\alpha$ -Acetonaphtol)<sup>3)</sup>, welches Witt<sup>3)</sup> — ohne Kenntniss meiner früheren Arbeit — neuerdings aus  $\alpha$ -Naphtol und Eisessig mittelst Schwefelsäure erhielt, in seinem Verhalten eine ausserordentlich grosse Aehnlichkeit mit Ketonaphtol zeigt. Beide Körper lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, geben intensiv gelbe Alkaliverbindungen, die aus wässriger Lösung durch Kochsalzlösung fast vollständig in krystallisirtem Zustand gefällt, durch Kohlensäure unter Abscheidung freien Acetonaphtols zersetzt werden; beide vereinigen sich mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen, die in der Nuance den entsprechenden des  $\alpha$ -Naphtols sehr nahe stehen.

<sup>1)</sup> Tageblatt d. Naturforschervers. 1886, S. 268; Chemikerzeitung 1886, 1219 und 1223.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3441.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 322.

Indessen sind die beiden in Rede stehenden Körper keineswegs identisch, wie folgende Tabelle zeigt:

	Ketonaphtol	Witt's Acetonaphtol
Schmelzpunkt	167 <sup>o</sup>	103 <sup>o</sup>
Färbung	gelb <sup>1)</sup>	blassgrün
Löslichkeit in Benzol	in der Kälte ziemlich schwer löslich	ganz ausserordentlich löslich
Nuance der Azofarbstoffe	ganz wie bei $\alpha$ -Naphtol	constant weit gelber als bei $\alpha$ -Naphtol

Auch giebt Ketonaphtol mit Chinonchlorimiden sofort prachtvolle Indophenolreaction, während es Witt nicht gelungen ist, aus seinem Acetonaphtol ein Indophenol zu erhalten. Dagegen liefert Ketonaphtol keine charakteristische Reaction mit *o*-Nitrobenzaldehyd<sup>2)</sup>.

Die farben-theoretischen Betrachtungen Witt's<sup>3)</sup> finden durch meine Beobachtungen eine Bestätigung: das Carbonyl hat in den beschriebenen Verbindungen chromophoren Charakter. Ich bemerke noch, dass die Acetylverbindung des Ketonaphtols, welche das salzbildende Hydroxyl nicht mehr enthält, farblos ist, aber in heissen Laugen sich wieder als intensiv goldgelbes Ketonaphtolnatrium löst. Es wäre wünschenswerth, dass Witt auch sein Acetonaphtol acetylrte; erst die Darstellung und Wiederzerlegung eines farblosen Derivates scheint mir volle Garantie dafür zu bieten, dass die Färbung eines derartigen Phenols nicht von Beimengungen herrührt.

<sup>1)</sup> Eine eigenthümliche Erscheinung zeigt eine verdünnte Lösung des Ketonaphtols in Benzol: in der Siedehitze ist sie schön goldgelb und wird beim Erkalten gelbgrün bis blassgrün. Dieser Farbenwechsel lässt sich beliebig oft hervorrufen.

<sup>2)</sup> Vergl. Witt, *u. a. O.* 323.

<sup>3)</sup> *A. u. O.* 324.

108. **Hugo Erdmann: Ueber  $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure und  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure F.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

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

Bayer und Duisberg<sup>1)</sup> haben zuerst eine » $\beta$ -Naphtylamin- $\delta$ -sulfosäure« beschrieben, welche sie einerseits durch Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\beta$ -Naphtylamin unter besonderen, näher beschriebenen Umständen erhielten, andererseits<sup>2)</sup> aus Naphtalin- $\alpha$ -disulfosäure<sup>3)</sup> durch Substitution von Amid für die eine der beiden Sulfogruppen. Die auf letztere Art erhaltene Säure wurde von L. Cassella & Co.<sup>4)</sup> als »Naphtylaminsulfosäure F« bezeichnet.

Da die chemische Welt durch die weiteren Publicationen von A. Weinberg<sup>5)</sup> und von G. Schultz<sup>6)</sup> immer aufs Neue für diese Säure interessirt worden ist, trotzdem aber die Ansichten darüber, ob die  $\delta$ -Säure mit der F-Säure in der That identisch sei oder nicht, immer noch auseinander gehen, ist es vielleicht angebracht, dass ich schon jetzt kurz über die Resultate berichte<sup>7)</sup>, welche ich bei der Ueberführung der in Rede stehenden Amidosäuren in Dichlornaphtalin nach meinem neuen directen Verfahren<sup>8)</sup> erzielte.

Als Material liegt mir vor: 1) rohe technische  $\delta$ -Säure en pâte, in der Fabrik von Bayer und Co. in Elberfeld zur Fabrikation von Deltapurpurin 5 B dargestellt; 2) chemisch reine  $\delta$ -Säure bezw. deren Natriumsalz, nach einem neuen, noch nicht veröffentlichten Verfahren von Dr. G. Schultz aus 1) gewonnen; 3) technisches Natriumsalz der F-Säure von L. Cassella und Co., Mainkur, nach freundlicher Privatmittheilung von Hrn. Dr. A. Weinberg ein bereits sehr reines Product. Die Präparate sub 1) und 2) verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. G. Schultz in Berlin; für die Ueberlassung der F-Säure bin ich Hrn. Dr. Leo Gans in Mainkur zum besten Danke verpflichtet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1426.

<sup>2)</sup> a. a. O. 1432.

<sup>3)</sup> Merz und Ebert, diese Berichte IX, 592.

<sup>4)</sup> Patentanmeldung No. C 2091 und C 2206 vom 20. Sept. 1886.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XX, 2906 und 3353.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XX, 3159.

<sup>7)</sup> Die ausführliche Beschreibung meiner Untersuchungen über die isomeren Naphtylaminsulfosäuren werde ich seinerzeit an anderer Stelle folgen lassen.

<sup>8)</sup> Diese Berichte XX, 3185.

Die Präparate 2) und 3) wurden zuerst diazotirt. Die entstandenen Diazoverbindungen zeigen in ihrem ganzen Verhalten völlige Uebereinstimmung; und zwar ist das Verhalten dieser merkwürdigen Verbindung höchst charakteristisch. Sie scheidet sich aus der etwas überschüssige Mineralsäure enthaltenden Lösung erst allmählich in Form eines grobkrySTALLINISCHEN, glitzernden, orangeröthen Pulvers aus. Betrachtet man dieses unter dem Mikroskop, so zeigt sich, dass die aus salzsaurer Lösung krystallisirte Verbindung ziemlich grosse, im durchfallenden Lichte farblose Prismen bildet, ganz wie Bayer und Duisberg<sup>1)</sup> die  $\delta$ -Diazonaphtalinsulfosäure beschreiben; im auffallenden Lichte erscheinen die Krystalle orangeröth; die Maxima der Auslöschung des Lichtes liegen parallel den Seitenflächen. Ab und zu sind diesen Prismen viereckige Plättchen beigemischt, die einen Winkel von  $100^\circ$  besitzen und stets einen Spalt in der Mitte des Krystalls zeigen. Hier liegt ein Auslöschungsmaximum in der Richtung dieses Spalts und halbirt den Winkel von  $100^\circ$ . Die Plättchen bestehen aber keineswegs aus einem fremden beigemischten Körper; denn aus schwefelsaurer Lösung, aus der die Verbindung sich etwas schneller abschied, erschien sie fast durchweg in den Plättchen. Krystallisirt man letzteres Präparat aus warmem Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, um, so erhält man mitunter Prismen, meist aber, namentlich bei schneller Abkühlung, nadelartige Gebilde, die an den Enden zugespitzt und gelinde gekrümmt zu sein pflegen, was ihnen ein viertelmondförmiges oder kommaartiges Aussehen verleiht; dann auch dreieckige Täfelchen mit einem Winkel  $112$ — $113^\circ$ . Letztere sind auch den viereckigen Plättchen mitunter beigemischt.

Die Einwirkung von Phosphorchlorid liefert nicht so viel Dichlornaphtalin, wie aus den Diazoverbindungen der Brönner'schen Säure, der Naphtionsäure, der Naphtalidinsulfosäure erhalten wurde, weil die zweite Phase der Reaction<sup>2)</sup> zu träge verläuft. Durch Arbeiten im zugeschmolzenen Rohr bei  $150$ — $160^\circ$  lässt sich die Ausbeute an gechlortem Naphtalin bedeutend verbessern; aber dann ist das Dichlornaphtalin mit etwas höher gechlortem Product verunreinigt, von dem es nicht ohne erheblichen Verlust zu befreien ist.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt das so aus  $\delta$ -Säure bzw. F-Säure erhaltene Dichlornaphtalin constant bei  $114^\circ$  und bildet weisse, silberglänzende, dem Naphtalin sehr ähnliche Blätter, bei nochmaligem Umkrystallisiren sehr grosse, das ganze Krystallisationsgefäss durchsetzende, wasserhelle und klar durchsichtige

<sup>1)</sup> A. u. O. 1430.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte XX, 3186.

rhombenförmige Tafeln. Dasselbe ist identisch mit dem  $\delta$ -Dichlor-naphtalin, welches Cleve<sup>1)</sup> aus Naphtalin- $\alpha$ -disulfosäure erhielt. Der Schmelzpunkt des aus Eisessig in hübschen, feinen, gelben Nadeln krystallisirenden Dinitroproducts wurde an demselben Thermometer zu 240—242° ( $\delta$ -Säure) bzw. 239—241° (F-Säure) gefunden.

Die rohe, technische  $\delta$ -Säure [Präparat 1); siehe oben], welche viel Brönnner'sche  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure enthält, wurde in salzsaurer Lösung diazotirt und die Abscheidung, welche hauptsächlich aus den sehr langen, ganz dünnen, haarförmigen und oft verfilzten Nadelchen von Brönnner's Diazonaphtalinsulfosäure bestand, sofort durch Coliren entfernt. Aus dem Filtrat schied sich dann beim Stehen ein Krystallpulver ab, welches, wenn auch weniger schön als die ganz reine Säure, die oben beschriebenen Formen der  $\delta$ -Diazonaphtalinsulfosäure zeigte und direct Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 114°, neben etwas des Isomeren vom Schmelzpunkt 135°, lieferte.

Was endlich die Constitution der in Rede stehenden Verbindungen anlangt, so ist es ja, namentlich nach den Untersuchungen von Weinberg, wahrscheinlich, dass der Brönnner'schen und der  $\delta$ -Säure die Constitutionsformeln zukommen:



auch der hohe Schmelzpunkt der entsprechenden Dichloride (135 und 114°) stände mit einer derartig regelmässigen Lagerung der substituierenden Gruppen im Einklang. Für die Behauptung indess, dass der Brönnner'schen Säure die erstere, der  $\delta$ -Säure die letztere Formel zukommen müsse, fehlt bis jetzt jeder Beweis. Diese Frage ist nur durch synthetischen Aufbau dieser oder ähnlicher Verbindungen zu lösen.

<sup>1)</sup> Oefversigt Kongl. Acad. Förhandl. 1876, Heft 7, 35; — Bull. soc. chim. 26, 244.

**109. Leonhard Limpach: Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine.**

(Eingegangen am 25. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Substitution der Phenylwasserstoffatome im Anilin und dessen Homologen durch Alkylgruppen, die sogenannte Kernsynthese aromatischer Monamine, hat seit ihrer Entdeckung durch A. W. Hofmann und C. A. Martius <sup>1)</sup> zahlreiche Forscher beschäftigt. Aus den veröffentlichten Untersuchungen lässt sich aber bislang eine bestimmte Gesetzmässigkeit nicht ableiten, und möchte ich deshalb im Folgenden über eine Arbeit berichten, die geeignet erscheint, die Gesetze, nach welchen diese Reaction verläuft, zu erklären. Der Grundgedanke derselben war folgender: vom Anilin ausgehend sollten durch Substitution je eines Wasserstoffatoms durch Methyl successive die sämtlichen Isomeren und Homologen dargestellt werden. Die Untersuchung erschien anfangs, wegen der mühsamen Reinigung der durch Umlagerung erhaltenen Basengemenge, ziemlich aussichtslos, konnte schliesslich aber doch durch Ueberführen der verschiedenen Basen in die Formylverbindungen und Reinigen der letzteren durch fractionirte Krystallisation mit dem gewünschten Erfolge zu Ende geführt werden.

Die Umlagerungen wurden sämtlich durch Erhitzen je eines Moleküles salzsaurer Base mit einem Molekül Methylalkohol auf 250 bis 300° unter Druck ausgeführt. Als Ausgangsmaterial diente vorerst Anilin.

Aus salzsaurem Anilin erhielt ich, entsprechend den Angaben A. W. Hofmann's <sup>2)</sup> Paratoluidin. Ortho- und Metatoluidin konnten nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. Es tritt in diesem Falle das Methyl zunächst ausschliesslich in Parastellung zur Amidgruppe. Gleichzeitig wurden jedoch geringe Mengen höher siedender Basen erhalten und diese erwiesen sich als ein Gemenge von 1.3.4-Metaxylydin und Mesidin. Die Trennung respective Reindarstellung letzterer Amine geschah nach folgender Methode: In dem über 200° siedenden Basengemenge wurden die primären Basen nach der üblichen Weise in die Diazoverbindungen übergeführt und diese durch Ausschütteln mit Aether von den als Nitrosamine ölig abgeschiedenen secundären Basen befreit und dann mit  $\beta$ -Naphtolsulfosäuren in alkalischer Lösung zu Azofarbstoffen combinirt. Letztere ergaben nach Abfiltriren und Abpressen von den Mutterlaugen, welche eventuell vorhandene tertiäre Basen enthalten konnten, durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure die salzsauren und schliesslich nach dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 742.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 704.

Alkalischemachen durch Ausschütteln mit Aether oder durch Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf die freien Monamine. Das so erhaltene Gemenge der primären Basen wurde mit der hinreichenden Quantität Ameisensäure versetzt und die Bildung der Formylverbindungen durch schwaches Erwärmen unterstützt. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Masse schied dann beim Umkrystallisiren aus Alkohol als erste Fraction lange, derbe Nadeln ab, welche constant bei 177° schmolzen und sich als reines Formylmesidin erwiesen.

	Gefunden	Berechnet
C	73.37	73.62 pCt.
H	8.22	7.97 »

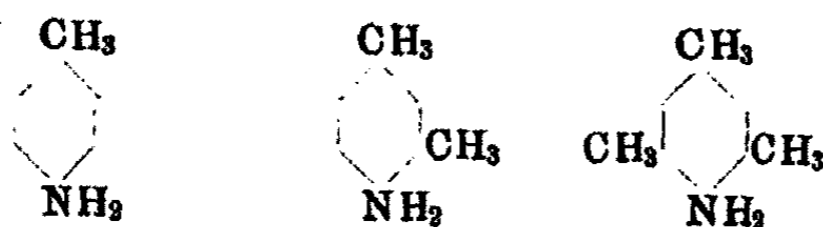
Nach dem Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure destillirte die Base bei 232—234°.

Die alkoholische Lösung, welche auch nach längerem Stehen keine Krystalle mehr abschied, wurde mit so viel Wasser versetzt, dass milchige Trübung eintrat, dann wurde erwärmt und langsam erkalten gelassen. Hierbei schied sich eine weitere Krystallmenge in grossen Prismen ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren constant bei 113.5° schmolzen und nach dem Verseifen eine Base vom Siedepunkt 216—217° geben. Letztere war reines 1.3.4-Metaxylidin.

Aus den letzten Mutterlaugen konnten nur noch Krystalle erhalten werden, welche unterhalb 60° schmolzen und nach dem Verseifen festes Paratoluidin lieferten.

Ausser den genannten drei primären Basen waren weitere Isomere oder Homologe nicht entstanden.

Ich habe aus Anilin sonach Paratoluidin, Metaxylidin und Mesidin erhalten und tritt demgemäss die Methylgruppe zunächst in die Parastellung, Paratoluidin, dann in die erste der beiden Orthostellungen, 1.3.4-Metaxylidin, und schliesslich in die zweite Orthostellung, Mesidin,



bildend.

Ortho- und Paratoluidin ergaben genau entsprechende Resultate; beide lieferten nur 1.3.4-Metaxylidin und Mesidin.

Salzsaures 1.3.4-Metaxylidin gab, wie Hofmann<sup>1)</sup> schon vor längerer Zeit nachgewiesen, nur Mesidin. Bei letzterem zeigte

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 715; vergl. auch Eisenberg, diese Berichte XV, 1012 und Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2681.



sich der Versuch einer weiteren Kernmethylierung erfolglos und wären sonach die in Metastellung zur Amidgruppe stehenden Wasserstoffatome nicht durch Alkylgruppen substituierbar. Dieser Beobachtung steht eine Angabe von Nölting und Baumann<sup>1)</sup> gegenüber. Die Genannten haben das Mesidin in ein tetramethylirtes Amidobenzol übergeführt, welches sie mit der aus Pseudocumidin unter den gleichen Bedingungen erhaltenen Base identificiren. Ich habe deshalb diesen Versuch mit der grössten Sorgfalt wiederholt und salzsaures Mesidin mit Methylalkohol so lange auf 300° erhitzt, bis zum Theil schon Verharzung resp. Abspaltung von Chlorammonium eingetreten war, aber niemals konnte ich nach der oben beschriebenen Methode, d. h. durch Ueberführen der primären Basen in Azofarbstoffe und Reduction derselben u. s. w. eine andere primäre Base erhalten als chemisch reines Mesidin, das Ausgangsmaterial, welches sich der Reaction entzogen hatte. Ausserdem waren nur secundäre und tertiäre Basen entstanden.

Die erhaltene Formylverbindung krystallisirte in langen, derben Nadeln und schmolz constant bei 177°.

	Gefunden	Berechnet	
		für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO	für C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO
C	73.24	73.62	74.60 pCt.
H	8.27	7.97	8.47 »

Die durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Base destillirte bei 232—233°, d. h. genau dem Siedepunkt des angewandten Mesidins.

Nachdem nunmehr constatirt war, dass aus Anilin, beziehentlich Orthotoluidin, Paratoluidin und Metaxylidin nur Mesidin erhalten werden kann, lag der Gedanke nahe, das von Wroblewsky<sup>2)</sup> zuerst dargestellte symmetrische Metaxylidin 1.3.5 als weiteres Ausgangsmaterial zu benutzen, um von diesem aus zu einem Cumidin und zum tetra- und pentamethylirten Amidobenzol zu gelangen. In der That verlief dieser Versuch glatt in der gewünschten Weise.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1149.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 91.

110. Leonhard Limpach: Ueber die Kernmethylierung von symmetrischem Metaxylidin.

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

Das nach der Methode von Wroblewsky<sup>1)</sup> erhaltene symmetrische Metaxylidin wurde zur Reinigung in die Formylverbindung übergeführt. Letztere krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Prismen und schmolz bei 76.5°.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO
C	72.53	72.48 pCt.
H	7.51	7.38 »

Aus dem Formylxylidin wurde durch Verseifen die für die folgenden Versuche benötigte Base in absoluter Reinheit hergestellt. Der Siedepunkt des reinen 1.3.5-Xylidins liegt bei 222.5 (uncorr.).

Die salzsaure Base wurde mit etwas weniger als der für ein Molekül berechneten Menge Methylalkohol einige Stunden auf 250° erhitzt und die so erhaltene zähflüssige Masse in Wasser gelöst, durch Aetznatron zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Aethers resultirte ein Basengemenge, welches zwischen 230—265° siedete. Die Hauptmenge destillirte von 235—250°. Diese wurde nach der mehrfach erwähnten Methode behandelt und so schliesslich als Rückstand der primären Basen ein bei 235—245° siedendes Product erhalten. Dasselbe erstarrte krystallinisch, zeigte jedoch noch keinen constanten Schmelzpunkt. Auch durch fractionirte Destillation liess sich ein solcher nicht erzielen. Die ganze Menge wurde daher in die Formylverbindung übergeführt und diese aus verdünntem Alkohol fractionirt krystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren konnte hierdurch die Hauptmenge constant bei 98.5° schmelzend erhalten werden. Die Analyse bestätigte die Reinheit des erwarteten Formylcumidins.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO
C	73.6	73.62 pCt.
H	8.34	7.97 »

Die Mutterlaugen gaben noch eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 70—80°, welche sich schliesslich in geringe Quantitäten von bei 98° und 76° (= 1.3.5-Xylidin) schmelzende Formylverbindungen zerlegen liess. Die Base, welche aus der bei 98.5° schmelzenden Formylverbindung durch Verseifen erhalten wird, krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 75°, der Siedepunkt bei 240° (Bar. 752 mm). Nölting und Forel<sup>2)</sup>, welche diese

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 91.

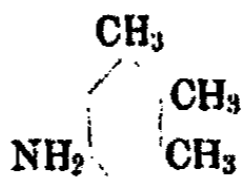
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2681.

Base aus dem symmetrischen Metaxylin auf gleiche Weise erhalten haben, geben den Schmelzpunkt bei 67—68°, den Siedepunkt bei 245° (uncorr.) an. Den Fusionspunkt der Acetverbindung habe ich, übereinstimmend mit Nölting und Forel (164°), bei 164.5° gefunden.

Analyse der reinen bei 75° schmelzenden Base:

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N
C	79.71	80.00 pCt.
H	9.86	9.63 ›
N	10.68	10.37 ›

Unter Berücksichtigung des Resultates, welches bei der Methylierung des Anilins erhalten wurde, kann diesem Isocumidin nur folgende Constitution zugeschrieben werden:



Aus dem Isocumidin wurde wiederum das salzsaure Salz dargestellt und dieses durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 250—260° und Reinigen der erhaltenen Producte wie früher in ein Gemenge primärer Basen übergeführt, welche aus einem neuen Tetramethylamidobenzol und dem von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> auf andere Weise zuerst erhaltenen Pentamethylamidobenzol bestanden. Die Umlagerungen verliefen äusserst glatt und ohne jede Verharzung. Die Trennung der beiden Basen, deren Gemenge zwischen 250 und 290° überdestillirte, war sehr einfach. Pentamethylamidobenzol ist, wie A. W. Hofmann gefunden, selbst in kochendem Wasser unlöslich, während das Tetramethylamidobenzol in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 66° auskrystallisirt. Die Tetramethylverbindung sublimirt sehr leicht, sie siedet bei 259—260° (uncorrig. Bar. 760 mm) und erstarrt nach der Destillation in grossen Prismen. Das destillirte Product sowohl wie die sublimirte Base schmelzen bei 64° C., also 2 Grade niedriger als die aus der wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle.

Die Analyse stimmt zur Formel C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N
C	80.43	80.54 pCt.
H	10.08	10.06 ›
N	9.60	9.40 ›

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1821.

Diese Base kann nur die folgende Constitution besitzen:



Die Formylverbindung krystallisirt aus Wasser in seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 143—144° C.

Die Acetverbindung krystallisirt in ebensolchen Nadeln vom Schmelzpunkt 169.5.

Tetramethylirtes Phenol. Das schwefelsaure Salz der Base wurde in viel Wasser gelöst und die Lösung mit der erforderlichen Menge Nitrit versetzt. Beim Erwärmen tritt unter Aufschäumen die Zersetzung der Diazoverbindung unter Phenolbildung ein. Nach dem Erkalten schied sich das Phenol krystallinisch ab und konnte direct abfiltrirt werden. Zur vollständigen Reinigung wurde dasselbe mit gespanntem Wasserdampf überdestillirt. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt es in langen, weissen Nadeln, welche bei 80—81° schmelzen. Es siedet bei 248—250° (uncorrig.). Die Lösung in Natronlauge muss durch gelindes Erwärmen unterstützt werden.

Die Formel  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4\text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.17 pCt.
H	9.33	9.48 „
O	10.67	— „
	100.00.	

Pentamethylamidobenzol. Der durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von der grössten Menge des Tetramethylamidobenzols befreite Basenrückstand wurde in die Formylverbindung übergeführt und diese aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So wurden lange, seidenglänzende Nadeln erhalten, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren constant bei 217° schmolzen.

Die Analyse bestätigte die Formel für eine Formylverbindung des Pentamethylamidobenzols  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_5\text{NHCHO} = \text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ .

	Gefunden	Berechnet
C	74.93	75.39 pCt.
H	9.20	8.90 „
N	7.60	7.33 „
O	—	8.38 „
		100.00 pCt.

Die daraus durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene feste Base destillirte bei 278—280° C. und stimmte in allen Eigenschaften mit den Angaben ihres Entdeckers A. W. Hofmann<sup>1)</sup> über-

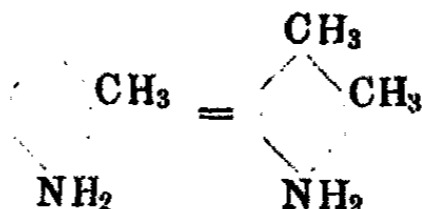
<sup>1)</sup> l. c.

ein. Dieselbe sublimiert sehr leicht und schmilzt dann bei 150—151°. Auffallend war mir der hohe Schmelzpunkt der Formylverbindung, gegenüber demjenigen, welchen A. W. Hofmann für die Acetverbindung angegeben. Ich habe deshalb die reine Base, welche aus der bei 217° schmelzenden Formylverbindung erhalten wurde, nochmals in die Acetverbindung übergeführt. Den Fusionspunkt 213, welchen A. W. Hofmann angegeben, kann ich nur bestätigen.

Diese Resultate entsprechen vollkommen wieder der durch meine erste Abhandlung nachgewiesenen Gesetzmässigkeit bei der Substitution der Wasserstoffatome aromatischer Monamine durch Alkylgruppen.

Weitere diesbezügliche Versuche mit leicht zugänglichen reinen Basen, welche ich noch gemacht habe, sollen der Vollständigkeit wegen im Folgenden kurz erwähnt werden:

1. Salzsäures Metatoluidin giebt, entsprechend der Annahme, dass die Methylgruppe zunächst in die Parastellung eintritt, eine primäre Base vom Siedepunkte 222°, welche sich als identisch mit dem 1. 2. 4-Orthoxylidin erwies:



Die Formylverbindung schmilzt bei 52° (nicht ganz constant); die reine Base daraus ist fest, schmilzt bei 47—48° und siedet bei 223°.

Die Acetverbindung hat den Schmp. 96—98°.

2. Paraxylidin liefert das krystallisirte Pseudocumidin, wie Nölting und Forel<sup>1)</sup> bereits nachgewiesen haben.

3. Pseudocumidin geht glatt in ein Tetramethylamidobenzol über, welches schon früher von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> und Nölting und Baumann<sup>3)</sup> dargestellt und genauer beschrieben wurde. Ich will hier nur erwähnen, dass ich den Schmelzpunkt der reinen Base bei 23 bis 24° C. und den Siedepunkt bei 255° beobachtet habe. Die Formylverbindung krystallisirt in seidenglänzenden, langen Nadeln und schmilzt bei 133°. Die Acetverbindung schmilzt bei 215°. Eine nochmalige Kernmethylierung dieser Base ist mir nicht gelungen, was wiederum eine Bestätigung der durch vorliegende Arbeit nachgewiesenen Substitutionsregeln ist.

Manchester, den 21. Februar 1888.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2681.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1912.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1149.

### III. W. Sievers: Ueber krystallisirte Halogen-quecksilbersalze.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Professor Naumann zu Giessen.]

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

Anschliessend an die Arbeit von Stroman<sup>1)</sup> »Ueber krystallisirtes Quecksilberjodür und Quecksilberbromür« habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. A. Naumann durch Einwirkung der betreffenden Halogene auf Lösungen von Mercurinitrat bezw. Mercuronitrat die Salze: Mercuribromid, Mercurichlorid, Mercurochlorid und Mercurijodid ebenfalls dargestellt, in nachher beschriebener Weise.

Die Analysen dieser Salze wurden folgendermaassen ausgeführt. Zur Quecksilberbestimmung wurde das Mercuribromid und Mercurichlorid mit concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, und das gebildete Mercurioxyd in Salpetersäure gelöst. Die mässig verdünnte, etwas freie Säure enthaltende Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, sodann mit Natriumcarbonat annähernd neutral gemacht und, nachdem sie sich vollständig geklärt hatte, vom Niederschlag abgossen auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, welches mit Wasser ausgewaschen wurde, um die Säure zu entfernen. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wurde nun mit concentrirter Natriumsulfidlösung, in welcher sich der freie Schwefel auflöst, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann auf das nämliche Filter gebracht, längere Zeit mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und mit dem Filter gewogen. — Das Mercurochlorid wurde durch Erhitzen mit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure in Mercurichlorid übergeführt und, nach Verdampfung der überschüssigen Säure, in diesem das Quecksilber bestimmt nach dem eben angegebenen Verfahren. — Das Mercurijodid wurde mit heisser Salpetersäure vom specifischem Gewicht 1.42 zersetzt, die Lösung stark mit Wasser verdünnt und das Quecksilber ebenfalls als Sulfid bestimmt in vorbeschriebener Weise.

Behufs der Halogenbestimmung wurde das betreffende Salz mit Magnesiumpulver und etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die gebildete Verbindung des Halogens mit dem Magnesium wurde von dem Magnesiumamalgam und unangegriffenem Magnesium durch Filtration und erschöpfendes Auswaschen getrennt, das Halogen in die Silberverbindung übergeführt und als solche gewogen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2818.

## I. Mercuribromid.

Eine schwach salpetersaure Mercurinitratlösung vom specifischen Gewicht 1.197 wurde mit Brom im Ueberschuss versetzt und geschüttelt. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung blättriger Krystalle von gelblicher Farbe. Diese Abscheidung erfolgt nur bei ganz bestimmter Concentration der Mercurinitratlösung. Bei dem ersten Versuch mit sehr concentrirter Lösung schied sich nichts aus. Erst als durch allmählichen Zusatz von Wasser die Lösung auf das specifische Gewicht 1.197 gebracht worden war, schieden sich Krystalle ab. Letztere wurden nach Absaugen der Mutterlauge mit einer Lösung von Mercurinitrat, wiederum vom specifischem Gewicht 1.197, erhitzt bis zur vollständigen Lösung. Beim Erkalten schieden sich nunmehr weisse Blättchen von tetragonalem Aussehen aus. Dieselben wurden auf einem Filter mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet.

Bei der Analyse erwies sich der so erhaltene krystallisirte Körper als reines Mercuribromid:

I. 0.20094 g Substanz gaben 0.1317 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.1135 g Quecksilber.

II. 0.3805 g Substanz gaben 0.24505 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.2112 g Quecksilber.

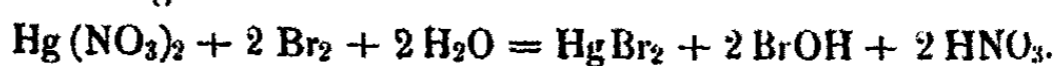
III. 0.2115 g Substanz gaben 0.21779 g Bromsilber, entsprechend 0.0927 g Brom.

IV. 0.28888 g Substanz gaben 0.30165 g Bromsilber, entsprechend 0.1283 g Brom.

Hiernach hat man

	Gefunden		Ber. für Hg Br <sub>2</sub>
Quecksilber	56.48	55.51	55.55 pCt.
Brom	43.83	44.41	44.44 »

Die Einwirkung von Brom auf Mercurinitrat erfolgt nach der Gleichung:



Die unterbromige Säure wurde folgendermaassen nachgewiesen: Die auch freies Brom enthaltende Lösung wurde mit Quecksilber geschüttelt, wodurch ein weisser Niederschlag entstand. Dieser war in Bromwasserstoffsäure theilweise löslich, theilweise unlöslich. Da nun der Niederschlag, der beim Schütteln von unterbromiger Säure mit Quecksilber entsteht, aus in Bromwasserstoffsäure löslichem HgO.HgBr<sub>2</sub> besteht, während Brom unter denselben Bedingungen in Bromwasserstoff unlösliches Quecksilberbromür bildet, so ist damit in der Lösung unterbromige Säure nachgewiesen und die Berechtigung der obigen Umsetzungsgleichung völlig dargethan.

Auch J. Spiller<sup>1)</sup> theilt im Anschluss an eine frühere Untersuchung über die unterbromige Säure mit, dass dieselbe auch bei der Einwirkung von Brom auf wässriges salpetersaures Quecksilberoxyd gebildet wird; nach seiner Beobachtung entsteht dabei nicht sofort ein Niederschlag.

Das Mercuribromid krystallisirt aus Mercurinitratlösung in Blättchen, aus Alkohol und Wasser dagegen in Nadeln. Während Loewig<sup>2)</sup> beobachtete, dass Mercuribromid aus Wasser in Blättchen krystallisirt, habe ich aus wässriger Lösung nur Nadeln bekommen. Ammoniak färbt das Mercuribromid gelb unter Bildung von Mercuriammoniumbromid; Kali- und Natronlauge färben es pomeranzengelb unter Bildung von Quecksilberoxyd. Beim Erhitzen schmilzt das krystallisirte Mercuribromid und sublimirt unzersetzt. Das Sublimat besteht ebenfalls aus kleinen Blättchen.

## II. Mercurichlorid.

In eine Mercurinitratlösung vom specifischen Gewicht 1.197 wurde Chlor bis zur Sättigung eingeleitet.

Es schieden sich Krystalle in feinen Nadeln ab. Nach Absaugung der Mutterlauge wurden dieselben durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Bei der Analyse erwiesen sich die Krystalle als reines Mercurichlorid:

I. 0.79257 g Substanz gaben 0.68668 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.5919 g Quecksilber.

II. 0.5786 g Substanz gaben 0.49501 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.4267 g Quecksilber.

III. 0.31577 g Substanz gaben 0.3312 g Chlorsilber, entsprechend 0.0819 g Chlor.

IV. 0.17853 g Substanz gaben 0.18863 g Chlorsilber, entsprechend 0.0467 g Chlor.

Hiernach hat man in Procenten:

	Gefunden		Ber. für HgCl <sub>2</sub>
Quecksilber	74.68	73.75	73.8
Chlor	25.94	26.16	26.19

Demnach war die Einwirkung von Chlor auf Mercurinitratlösung in entsprechender Weise vor sich gegangen wie die vorhin beschriebene von Brom.

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1862, 71.

<sup>2)</sup> Gmelin-Kraut, Handbuch, Bd. III, 778.



Das Mercurichlorid krystallisirt in Nadeln und zwar aus Alkohol sowie auch aus Wasser und Mercurinitratlösung. Es ist dies also das einzige Halogenquecksilbersalz, welches nicht in Blättchen krystallisirt. Es verhält sich im Uebrigen genau wie das nach den schon bekannten Methoden dargestellte.

### III. Mercurochlorid.

Eine concentrirte Mercuronitratlösung wurde hergestellt, indem 1 Vol. conc. Salpetersäure mit 4 Vol. Wasser verdünnt und dann längere Zeit mit Quecksilber unter öfterem Umschütteln in Berührung gelassen wurde. In die entstandene schwach salpetersaure Lösung wurde Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Hierbei wurde ein Niederschlag erhalten, welcher zum Theil krystallinisch, zum Theil amorph war. Dieses Gemenge wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, um die krystallisirte Verbindung, welche hierbei in Lösung geht, zu entfernen. Dieselbe war nach ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten Mercurichlorid. Die zurückbleibende amorphe Verbindung wurde in Mercuronitratlösung durch andauerndes Kochen gelöst. Beim Erkalten krystallisirte sie in kleinen Blättchen aus, welche auf einem Filter anfangs mit salpetersäurehaltigem, schliesslich mit reinem Wasser ausgewaschen und getrocknet wurden.

Bei der Analyse erwiesen sich die Krystalle als Mercurochlorid:

I. 0.31079 g Substanz gaben 0.3045 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.2625 g Quecksilber.

II. 0.27377 g Substanz gaben 0.26945 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.23227 g Quecksilber.

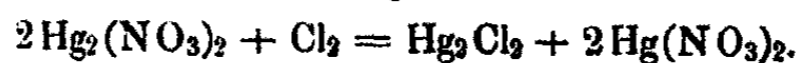
III. 0.20587 g Substanz gaben 0.12034 g Chlorsilber, entsprechend 0.0298 g Chlor.

IV. 0.4115 g Substanz gaben 0.2483 g Chlorsilber, entsprechend 0.0614 g Chlor.

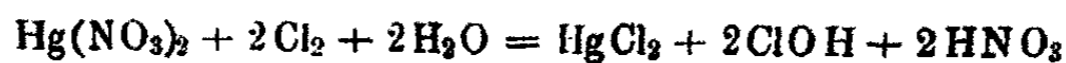
Hiernach hat man in Procenten:

	Gefunden		Ber. für $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$
Quecksilber	84.46	84.84	84.93
Chlor	14.47	14.92	15.07

Demnach verläuft die Einwirkung von Chlor auf Mercuronitratlösung nach der Gleichung:



Auf das so gebildete Mercurinitrat wirkt wiederum Chlor ein nach der Gleichung:



entsprechend dem oben erörterten Verhalten von Brom und von Chlor gegen Mercurinitrat.

Das auf beschriebene Weise dargestellte Mercurochlorid hat eine gelblichweisse Färbung; es unterscheidet sich also ebenso wie das sublimirte dadurch von dem rein weissen durch Wasserdampf condensirten oder durch Fällung mittelst Salzsäure oder löslicher Chlorometalle dargestellten Chlorür. Durch Licht wird das Mercurochlorid allmählich grau, zufolge theilweiser Umsetzung in Metall und Mercurichlorid.

#### IV. Mercurijodid.

Ueber die Einwirkung von Jod auf Mercurinitratlösung hat schon Preuss<sup>1)</sup> Versuche angestellt. Derselbe vermeint dabei die Verbindung  $2\text{HgJ}_2 + 2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten zu haben. In der durch die vorbeschriebenen Ergebnisse gestützten Vermuthung, dass dieses angebliche, basische, wasserhaltige Doppelsalz nur ein ungenügend gereinigtes Mercurijodid sei, wurde ganz nach der Vorschrift von Preuss verfahren. In eine kochende Mercurinitratlösung wurde etwas mehr Jod, als sich lösen konnte, eingetragen, das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt und die wasserhelle Flüssigkeit erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden, um sie schön krystallisirt zu erhalten, aus wässriger Mercurinitratlösung umkrystallisirt, hierauf zunächst mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet.

Bei der Analyse erwiesen sich die Krystalle als reines Mercurijodid:

I. 0.12635 g Substanz gaben 0.0645 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.0556 g Quecksilber.

II. 0.17229 g Substanz gaben 0.17816 g Jodsilber, entsprechend 0.0963 g Jod.

Hiernach hat man in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $\text{HgJ}_2$
Quecksilber	44.00	44.05
Jod	55.89	55.95

Demnach geht auch die Einwirkung von Jod auf Mercurinitratlösung in entsprechender Weise vor sich wie die oben beschriebene von Brom und von Chlor, und möchte die erwähnte Angabe von Preuss, dass dabei ein basisches Doppelsalz entstehe, nicht mehr aufrecht zu halten sein.

Das krystallisirte rothe Mercurijodid geht beim Erhitzen plötzlich in die gelbe Modification über. Durch das zerstreute Tageslicht erleidet das krystallisirte rothe Mercurijodid kaum eine Veränderung.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1839, XXIX, 327.

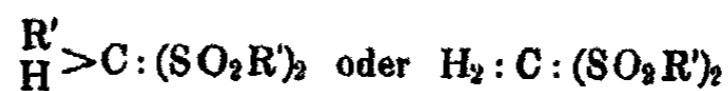
Nunmehr sind sämtliche Halogenquecksilbersalze durch Einwirkung der Halogene auf die Lösungen der beiden Quecksilbernitrate erhalten worden, und zwar in krystallisirtem Zustande:

Verbindung	Bildung durch Einwirkung von	Form	Farbe	Darsteller
Hg J <sub>2</sub>	Jod auf Mercurinitratlösung	tetragonale Blättchen	roth	Sievers
Hg Br <sub>2</sub>	Brom auf Mercurinitratlösung	tetragonale Blättchen	weiss	Sievers
Hg Cl <sub>2</sub>	Chlor auf Mercurinitratlösung	Nadeln	weiss	Sievers
Hg <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	Jod auf Mercuronitratlösung	tetragonale Blättchen	gelb	Stroman
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Brom auf Mercuronitratlösung	tetragonale Blättchen	weiss	Stroman
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Chlor auf Mercuronitratlösung	tetragonale Blättchen	gelblichweiss	Sievers

**112. Robert Otto: Ueber den Vorgang bei der Bildung von Monosulfonen aus deren Monohalogen-substituten und sulfinsauren Salzen sowie Alkoholaten.**

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]  
(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem kürzlich in diesen Berichten veröffentlichten Aufsätze<sup>1)</sup> hat Emil Fromm u. a. nachgewiesen, dass aus den Halogen-substituten der dem Typus:

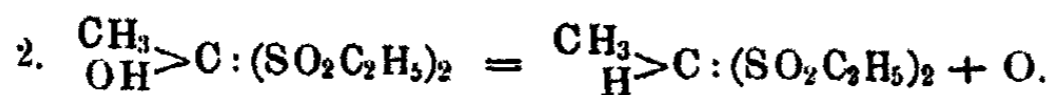
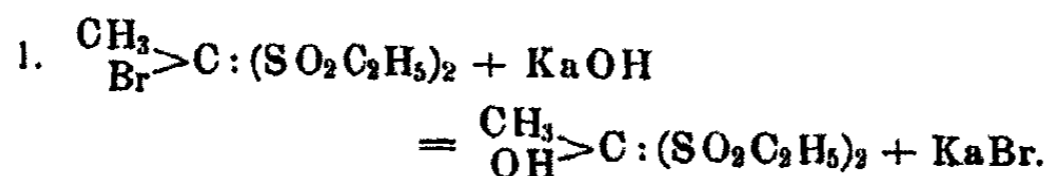


angehörenden Disulfone die Halogene leicht, schon durch Kochen mit wässriger Kalilauge abgespalten werden, aber wider Erwarten keineswegs unter Bildung von entsprechenden Hydroxylsubstituten, sondern unter Regenerirung der Sulfone, aus welchen sich die Substitute mehr oder weniger leicht durch Einwirkung des

<sup>1)</sup> Zur Kenntniss der Disulfone; XXI, 185.

Halogens erzeugen lassen. So entsteht z. B. aus dem Aethyliden-diäthylsulfonbromid  $\text{CH}_3 > \text{C} : (\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$  durch Einwirkung von Kalilauge nicht der Alkohol  $\text{CH}_3 > \text{C} : (\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$ , welcher bei normalem Verlaufe der Reaction erwartet werden durfte, sondern es wird das Diäthylsulfon  $\text{CH}_3 > \text{C} : (\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$  zurückgebildet.

Diese eigenthümliche und seltene Art von Reduction erklärt sich dadurch, dass gleichzeitig ein Oxydationsprocess verläuft, wobei Mangels eines anderen leichter oxydablen Körpers ein erheblicher Theil des regenerirten Sulfons bis zur Bildung von Schwefelsäure oxydirt wird:



Nun haben A. Michael und G. M. Palmer schon im Jahre 1885 nachgewiesen<sup>1)</sup>, dass sich das Jodatom in dem aus molecularen Gewichtsmengen von Methylenjodid und benzolsulfinsaurem Natrium entstehenden Methylenjodmethylsulfon,  $\text{CH}_2 \text{J} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \text{SO}_2$ , nicht durch die Gruppe  $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{SO}_2$  ersetzen lässt; als sie äquimoleculare Mengen des Jodsubstitutes und benzolsulfinsauren Natriums in Alkohol im geschlossenen Rohre auf  $180^\circ$  erhitzten, entstand vielmehr Methylphenylsulfon, wurde also das Halogenatom durch Wasserstoff ersetzt. Ebenso bei Einwirkung von Natriumäthylat, Natriummethylat und Natriumphenylat auf das Substitut. Ueber den Verlauf der Reaction haben sich die genannten Chemiker nicht ausgelassen. Da mir aber dieselbe interessant genug erschien, um näher erforscht zu werden, so veranlasste ich schon vor geraumer Zeit einen meiner Praktikanten, Hrn. Engelhardt, sich mit dem Gegenstand experimentell zu beschäftigen. Dabei stellte sich heraus, dass bei der Bildung der Monosulfone aus deren Halogensubstituten, z. B. bei Einwirkung von sulfinsauren Salzen, Vorgänge stattfinden, die dem von E. Fromm neuerdings erörterten sich an die Seite stellen. Es möge mir gestattet sein, im Nachstehenden über die Engelhardt'schen Versuche kurz Bericht zu erstatten.

<sup>1)</sup> On the action of sodium phenylsulphinate on methylene jodide, American chemical journ., Vol. VI, No. 4. I. A. diese Berichte XVIII, Ref. 65.

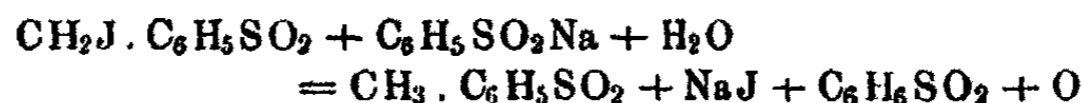
I. Verhalten des Methylenjodphenylsulfons gegen benzolsulfinsaures Natrium in alkoholischer Flüssigkeit.

Wenn man äquimoleculare Mengen der Körper in Weingeist und in geschlossener Röhre mindestens auf beiläufig 200° während einiger Stunden erhitzt, so erhält man eine durch freies Jod braun gefärbte, sauer reagirende und schwach nach Phenylsulphydrat riechende Flüssigkeit, welche eine reichliche Menge Aethyläther enthält. Nachdem dieser durch gelindes Erwärmen abdestillirt war, wurde aus der Flüssigkeit durch Wasser ein braunes Oel gefällt, welches bald zu einer festweichen krystallinischen Masse erstarrte, der sich durch Behandlung mit Kalilauge, ausser dem darin enthaltenen freien Jod, das Thiophenol entziehen liess. Aus der alkalischen Lösung schied sich beim Stehen an der Luft bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid ab. Der in Kalilauge unlösliche Theil des Oeles — Ö — gab bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein in Wasser unlösliches, flüssiges Product, welches sich durch seinen Geruch, sowie durch Ueberführung in bei 42° schmelzendes Aethylphenylsulfon — durch Oxydation mit Kaliumpermanganat — als Aethylphenylsulfid,  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{S}$ , zu erkennen gab. Das mit den Wasserdämpfen nicht Flüchtige des Oels — Ö — wurde durch fractionirte Krystallisation aus Weingeist im wesentlichen in bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid und einen weit leichter löslichen Körper zerlegt, dessen Schmelzpunkt bei 87—88° lag, und dessen Analyse zu Methylphenylsulfon stimmende Zahlen lieferte.

	Berechnet	Gefunden
C	53.9	53.5 pCt.
H	5.2	5.2 »

Die von dem ursprünglichen Oel (Ö) getrennte, saure wässrige Flüssigkeit enthielt, neben einem geringen Reste von freiem Jod, Jodwasserstoffsäure, Benzolsulfonsäure, Jodnatrium und benzolsulfonsaures Natrium, sowie Schwefelsäuresalz und auch jodsaures Salz.

Hieraus ergiebt sich, dass bei der Wechselwirkung von Methylenjodphenylsulfon und sulfinsaurem Natrium das Substitut zu Methylphenylsulfon etwa nach Gleichung:



reducirt wird, und dass der dabei freiwerdende Sauerstoff theils auf die Sulfinsäure, theils auf das Jodnatrium unter Bildung von Oxydationsproducten einwirkt. Wenn man berücksichtigt, dass durch Jodwasserstoffsäure aus Alkohol Jodäthyl erzeugt wird, und dass dieses bei Wechselwirkung mit Alkohol Aethyläther unter Regenerirung von

Jodwasserstoff bildet, so kann auch die Entstehung der relativ grossen Mengen von Aether bei der Reaction Befremden nicht erregen. Was endlich die Bildung von Thiophenol, Aethylphenylsulfid und Phenyldisulfid anlangt, so sind die beiden ersteren wohl als Producte der Reduction der freien Sulfinsäure bzw. des Aethyläthers derselben durch die Jodwasserstoffsäure anzusehen, während das Disulfid theils auf gleichem Wege aus dem neben Benzolsulfonsäure aus der freien Sulfinsäure hervorgehenden sogenannten Disulfoxyde (dem Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S}$ ) sich bilden könnte, theils aber auch durch Wechselwirkung von Thiophenol und Sulfinsäure<sup>1)</sup>).

Anscheinend ganz analog wirken Methylenjodparatolylsulfon<sup>2)</sup> und paratoluolsulfinsaures Natrium auf einander ein, wenn man äquimolekulare Mengen derselben in Alkohol unter Druck einige Stunden auf etwa 200° erhitzt. Das auf diesem Wege erhaltene Methylparatolylsulfon war identisch mit dem aus toluolsulfinsaurem Natrium und Jodmethyl entstehenden Sulfon. Es schmolz bei 84°, krystallisirte aus Weingeist in Nadeln und lieferte zu der Formel:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\}$  stimmende analytische Resultate.

	Berechnet	Gefunden
C	56.5	56.2 pCt.
H	5.9	6.1 »

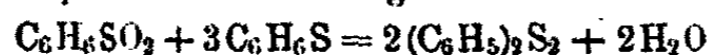
## II. Verhalten des Methylenjodphenylsulfons gegen Natriumäthylat in Alkohol.

Weit leichter, schon unter gewöhnlichem Drucke und bei 70—80°, sowie auch viel glatter wird das Methylenjodphenylsulfon durch Natriumäthylat in weingeistiger Lösung in Methylphenylsulfon verwandelt. Der bei dieser Reaction sich abspaltende Sauerstoff scheint grösstentheils zur Ueberführung des Natriumjodids in Jodat verwerthet zu

<sup>1)</sup> Benzolsulfinsäure spaltet sich leicht in Disulfoxyd und Sulfonsäure:



und giebt mit Thiophenol nach Gleichung:



Disulfid.

<sup>2)</sup> Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von toluolsulfinsaurem Natrium und Methylenjodid in Alkohol am Rückflusskühler dargestellt. In heissem Alkohol reichlich lösliche kleine Nadeln, welche bei 126° schmelzen.

werden; auch Oxydationsproducte des Alkohols und Spuren von Jodoform entstehen bei dem Prozesse<sup>1)</sup>.

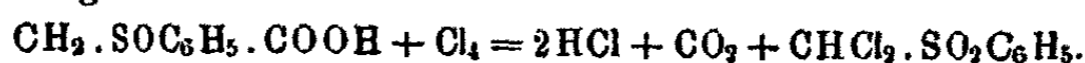
Ebenso leicht liessen sich in weingeistiger Flüssigkeit das Methylenchlorphenylsulfon, sowie auch das Methylenchlorparatolylsulfon, durch Natriumäthylat zu Methylphenylsulfon bezw. Methyltolylsulfon reduciren. Nach zweistündigem Erhitzen von 2 g Methylenchlorphenylsulfon mit aus 0.45 g Natrium dargestelltem Alkoholat in Alkohol und geschlossener Röhre auf 110° war alles gechlorte Sulfon reducirt. Die von dem wasserunlöslichen Reductionsproducte abgehende alkalische, bräunlich gelbe Flüssigkeit enthielt keine Schwefelsäure, dagegen sehr deutlich mittelst der Sulhydratreaction nachweisbare Mengen von Benzolsulfinsäure. Ein Theil des Chlorsubstituts war also bei der Reaction, unter Abspaltung der Gruppe  $C_6H_5SO_2$  als Sulfinsäuresalz zersetzt werden.

### III. Verhalten des Dichlorsubstitutes des Methylphenylsulfons, $CHCl_2 - SO_2C_6H_5$ , gegen Natriumäthylat.

Nach dem Verhalten des Dichlormethylphenylsulfons gegen Natriumäthylat zu schliessen, werden durch dieses Agens auch die Dihalogensubstitute der Monosulfone<sup>2)</sup>, wie vorauszusehen war, zu Sulfonen, zunächst zu Monosubstituten derselben, reducirt. Nach etwa achttägigem Erhitzen von Methylenchlorphenylsulfon (1 Mol.) mit Natriumäthylat (2 Mol.) in absolutem Alkohol am Rückflusskühler war eine reichliche Menge von Chlornatrium abgeschieden und im Filtrate von diesem, neben dem durch Wasser fällbaren Methylenchlorphenylsulfon,  $CH_2Cl \cdot SO_2C_6H_5$ , (Schmp. 52°)<sup>3)</sup> eine nambafte Menge von Benzolsulfonsäuresalz, auch eine Spur von sulfinsaurem Natrium enthalten. Die Gegenwart von benzolsulfonsaurem Natrium in dem

<sup>1)</sup> Silberoxyd scheint auf die Monohalogensubstitute der Monosulfone nicht einzuwirken. Nach mehrstündigem Erhitzen von Methylchlorphenylsulfon in Alkohol mit Silberoxyd unter Druck auf 140° war das Sulfon völlig unverändert geblieben. Das Silberoxyd hatte lediglich auf den Alkohol oxydirend gewirkt.

<sup>2)</sup> Man erhält diese Verbindungen nach Beobachtungen von Engelhardt, über welche ich in Bälde berichten werde, u. a. durch Einwirkung von Halogenen auf alkylsulfonirte Fettsäuren, das Dichlorsubstitut des Methylphenylsulfons z. B. aus Phenylsulfonacetsäure und Chlor in wässriger Flüssigkeit nach Gleichung:

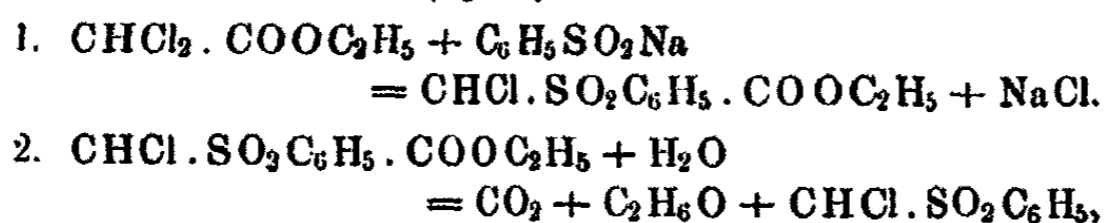


Das Substitut schmilzt bei 57° C.

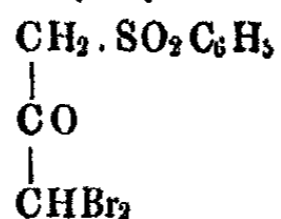
<sup>3)</sup> Identisch mit dem Körper, in welchen die Phenylsulfonessigsäure zunächst durch Einwirkung von Chlor — unter Abspaltung von Kohlendioxyd — verwandelt wird.

Filtrate vom Methylenchlorphenylsulfon wurde durch Ueberführung des Salzes in Chloranhydrid und demnächst in bei 149° schmelzendes Benzolsulfonsäureamid nachgewiesen. — Es war also bei der Einwirkung des Natriumäthylats nur ein Theil des Disubstitutes in Monosubstitut verwandelt worden, der Rest hatte eine weitergehende Zersetzung erlitten, wobei die Gruppe  $C_6H_5SO_2$  abgespalten und grösstentheils in sulfonsaures Salz übergeführt wurde. Unverändertes Dichlorsubstitut war nicht nachzuweisen.

Die im Vorstehenden beregte Thatsache, dass durch Einwirkung äquimolecularer Mengen von sulfinsaurem Alkali und Methylonjodid nur das eine von dessen Jodatomen durch  $R'SO_2$  ersetzbar ist, und dass bei weiterer Einwirkung des sulfinsauren Salzes in alkoholischer Flüssigkeit auf das zunächst entstehende Monoalkylsulfonsubstitut des Methylonjodids,  $CHJ \cdot R'SO_2$ , für das Jodatome desselben ein Wasserstoffatom eintritt, scheint einem allgemeinen Gesetze zu entsprechen, wonach Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und deren Estern, welche die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, bei Einwirkung von sulfinsaurem Alkali nur das eine jener gegen  $R'SO_2$  austauschen, für das zweite Halogenatom aber bei Gegenwart von Wasser Wasserstoff eintauschen<sup>1)</sup>. Ueber die weiteren Versuche, welche von H. Engelhardt zur Ermittlung dieses Gesetzes angestellt worden sind, werde ich über kurz oder lang Bericht erstatten. Für dieses Mal genüge es, hervorzuheben, dass z. B. bei Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium (2 Mol.) auf Dichloressigsäureäther offenbar als Zersetzungsproduct des zunächst sich bildenden Chlorphenylsulfonacetsäureäthylesters,  $CHCl \cdot SO_2C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$ , das Monochlorsubstitut des Methylphenylsulfons entsteht:



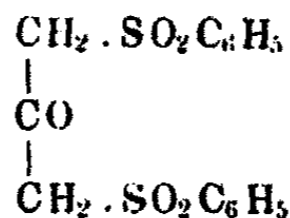
und dass dieses dann in Methylphenylsulfon, unter gleichzeitiger Bildung von sulfonsaurem Salz und Chlornatrium, übergeführt wird. Nach bereits veröffentlichten Versuchen von mir und W. Otto entsteht auch bei Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium (2 Mol.) auf das Dibromsubstitut des Monophenylsulfonacetons:



<sup>1)</sup> Auch bei Einwirkung von Natriumalkoholat etc.



keineswegs das entsprechende Diphenylsulfonsubstitut, d. i. das Triphenylsulfoneimethylacetone, sondern Diphenylsulfonacetone:



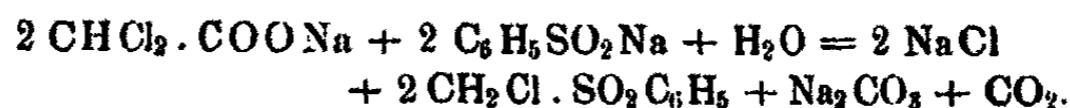
natürlich neben Bromnatrium und benzolsulfonsaurem Natrium<sup>1)</sup>.

### 118. Robert Otto: Zur Kenntniss des Methylenchlorphenylsulfons.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]  
(Eingegangen am 27. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich der in der vorigen Mittheilung besprochenen Versuche hat Hr. Engelhardt auch einige andere Reactionen zur Kenntniss des Methylenchlorphenylsulfons,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$ , studirt, über welche hier kurz berichtet werden soll.

Das Methylenchlorphenylsulfon, welches sich bildet bei Reduction des Dichlorsubstitutes (mittels Natriumalkoholat), das seinerseits, wie oben schon mitgetheilt wurde, aus der Phenylsulfonessigsäure durch Behandlung mit Chlor in wässriger Lösung entsteht, lässt sich am bequemsten aus äquimolecularen Mengen von dichloracetsaurem Natrium und benzolsulfonsaurem Natrium durch Erhitzen derselben in wässriger Lösung darstellen. Beim Eindunsten der Flüssigkeit wird dieselbe unter Abspaltung von Kohlendioxyd bald alkalisch und scheidet demnächst das in kaltem Wasser fast unlösliche Methylenchlorphenylsulfon ab. Die Reaction vollzieht sich gemäss der Gleichung:



Die Verbindung, welche sich aus in Kohlenstofftetrachlorid gelöstem Methylphenylsulfon durch Behandlung mit Chlor bei gewöhn-

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone. Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXXVI, 401. Aehnlich scheint sich auch das Dichlorsubstitut des Acetessigäthers:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  gegen sulfonsaure Salze zu verhalten. Ueber diese Reaction hoffe ich ebenfalls bald berichten zu können.

licher Temperatur und im zerstreuten Lichte nicht bildete<sup>1)</sup>, löst sich in heissem Weingeist reichlich und krystallisirt daraus in Blättchen, welche bei 52° schmelzen.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff. Während die Monosulfone durch dieses Agens bekanntlich nicht verändert werden, wirkt dasselbe sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung auf Methylenchlorphenylsulfon ein.

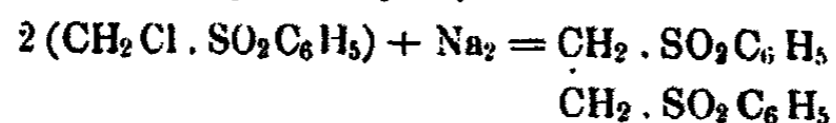
Als eine alkoholische Lösung des Substitutes einige Tage mit Natriumamalgam erwärmt worden war, enthielt dieselbe kein unverändertes Substitut, vielmehr war dieses unter Bildung von Chlornatrium in benzolsulfinsaures Natrium — nachgewiesen durch Ueberführung in Thiophenol mittelst mit Zink und Schwefelsäure — und ein anderes, nicht isolirtes, gasförmiges Reductionsproduct — muthmaasslich Aethylen oder Dimethyl — übergeführt worden.

In saurer Lösung wurde durch nascenten Wasserstoff das Methylenchlorphenylsulfon glatt in Methylphenylsulfon verwandelt.

Nach etwa 4-tägiger Behandlung einer alkoholischen Lösung des Substitutes mit Zink und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur war die Reduction zu bei 87–88° schmelzendem Methylphenylsulfon vollendet.

Verhalten von Natrium und Natriumamalgam gegen Methylenchlorphenylsulfon bei Ausschluss von Wasser.

Versuche, das Methylenchlorphenylsulfon im Sinne der Gleichung:



durch Natrium oder Natriumamalgam in Benzol zu Aethyldiphenylsulfon zu condensiren, waren erfolglos.

Das Chlorsubstitut blieb in dem einen wie in dem anderen Falle unverändert.

<sup>1)</sup> Auch ein Bromsubstitut des Methylphenylsulfons konnte durch Behandlung des Sulfons innerhalb Benzol mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Sonnenlichte nicht dargestellt werden.

114. **Albert Schneider: Ueber Amide dreibasischer organischer Säuren der Fettreihe.**

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCL.]

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

Auf Anregung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann habe ich mich mit dem Studium einiger Amide dreibasischer Fettsäuren beschäftigt, ein Gebiet, das noch weniger betreten ist. In Folgendem theile ich der Gesellschaft die Ergebnisse meiner Untersuchungen mit.

Einwirkung von Pseudocumidin auf Citronensäure.

Citrotricumidid,  $C_8H_5O_4(NHC_9H_{11})_3$ ,

bildet sich, wenn man 1 Molekül Citronensäure und 3 Moleküle Pseudocumidin, von letzterem einen Ueberschuss, 12 Stunden im Oelbade bis auf eine Temperatur von  $160^\circ$  erhitzt. Die nach dem Erkalten dunkelbraune spröde Masse enthält zum grössten Theile das nachher zu beschreibende Citrobicumidid. Der schwerer in Alkohol lösliche Antheil, welcher beim Auskochen des Productes hinterbleibt, während Bicumidid in Lösung geht, besteht aus Tricumidid und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C <sub>33</sub>	396	72.92	72.63	—	pCt.
H <sub>41</sub>	41	7.55	7.66	—	»
N <sub>3</sub>	42	7.73	—	7.94	»
O <sub>4</sub>	64	11.90	—	—	»
	543	100.00			

Citrotricumidid schmilzt bei  $185^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löst es sich allmählich in Alkohol. Aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, erscheint es als ein weisses mikroskopisches Krystallpulver. Mit Salzsäure anhaltend gekocht, spaltet es Cumidin ab und geht in das Biderivat über. Von Ammoniak wird es dagegen nicht angegriffen.

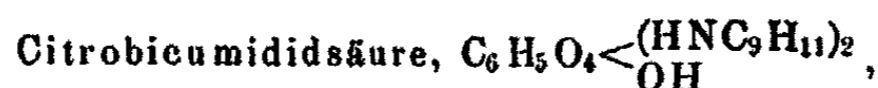
Citrobicumidid,  $C_6H_5O_4$   $\begin{matrix} N C_9 H_{11} \\ N H C_9 H_{11} \end{matrix}$

Ich habe oben bereits erwähnt, dass mit dem Tricumidid zugleich, und zwar als Hauptproduct, das Bicumidid der Citronensäure erhalten wird. Dasselbe wird frei von Tricumidid gewonnen, wenn man 1 Molekül Citronensäure mit 2 Molekülen Cumidin ca. 3 Stunden auf  $140-150^\circ$  erhitzt. Die dunkelbraune Schmelze wird nach dem Ausziehen des überschüssigen Cumidins mit verdünnter Salzsäure durch

kochendes Benzol bequem gereinigt. Die gereinigte Substanz krystallisiert aus kochendem Alkohol in anscheinend hexagonalen Prismen.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>24</sub>	288	70.58	70.33	70.74	— pCt.
H <sub>28</sub>	28	6.86	7.17	6.87	— „
N <sub>2</sub>	28	6.86	—	—	6.81 „
O <sub>4</sub>	64	15.70	—	—	— „
	408	100.00			

Citrobicumidid schmilzt bei 173°. In Wasser und Aether ist es unlöslich, leichter löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform. Gegen Säuren ist es beständig, durch Alkalien wird es dagegen in



übergeführt, und zwar wird das Natriumsalz dieser Säure durch Kochen des Bicumidids mit verdünnter Natronlauge als blendend weisser, unlöslicher, krystallinischer Niederschlag erhalten. Das Salz krystallisiert aus Alkohol in schönen weissen Nadeln. In Wasser äusserst schwer löslich, wird es von Benzol und Eisessig beim Erwärmen aufgenommen. Dasselbe schmilzt bei 235—236°.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>24</sub>	288	64.28	63.80	— pCt.
H <sub>29</sub>	29	6.47	6.61	— „
N <sub>2</sub>	28	6.25	—	— „
O <sub>5</sub>	80	17.87	—	— „
Na	23	5.13	—	5.42 „
	448	100.00		

Die freie Bicumididsäure lässt sich aus diesem Natriumsalz durch Kochen mit Salzsäure als ein weisses krystallinisches Pulver abscheiden und stellt aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert blätterartige Krystalle dar, welche bei 194° schmelzen. Sie löst sich nicht in Wasser, wohl aber in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig. Ihre alkoholische Lösung reagiert schwach sauer. Ausser dem schwer löslichen Natriumsalz giebt sie noch ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches krystallinisches Silbersalz, ein schwer lösliches Kalk- und Barytsalz. Beim Erhitzen geht sie unter Wasserabspaltung in das Citrobicumidid über. Durch eine Stickstoffbestimmung wurde die Zusammensetzung der Bicumididsäure bestätigt.

Theorie für C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>		Versuch
N <sub>2</sub>	28 6.56	6.85 pCt.

Einbasisch citronensaures Cumidin,  $C_6H_5O_4(OH)_3C_9H_{13}N$ , wird erhalten, wenn in eine heisse alkoholische Lösung von Citronensäure (1 Molekül), Cumidin (1 Molekül) eingetragen wird. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheidet sich das Salz als ein gelblicher Krystallbrei aus. Dasselbe krystallisirt aus warmem Alkohol in kleinen warzenförmigen Krystallen und schmilzt bei  $132-133^\circ$ . Es löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Benzol.

	Theorie		Versuch
C <sub>15</sub>	180	55.04	54.93 pCt.
H <sub>21</sub>	21	6.42	6.71 „
N	14	4.28	— „
O <sub>7</sub>	112	34.26	— „
	327	100.00	

Durch Erhitzen dieses Salzes hoffte ich vergebens die Monocitrocumididsäure,  $C_6H_5O_4(OH)C_9H_{11}N$ , zu gewinnen, da es schon wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, in seine Componenten zerfällt. Eben- sowenig lässt sich durch Zusammenschmelzen eines molecularen Gemisches von Citronensäure und Cumidin bei  $150^\circ$  die Monosäure erhalten, sondern es resultirt das Bicumidid.

#### Einwirkung von Benzidin auf Citronensäure.

Das für diese Untersuchungen nöthige Benzidin stellte ich aus Azobenzol dar, indem ich letzteres nach Zinin's<sup>1)</sup> Vorschrift durch alkoholisches Schwefelammonium zu Hydrazobenzol reducirte. Das Hydrazobenzol wurde dann nach Hofmann's<sup>2)</sup> Angaben durch Kochen mit Salzsäure in Benzidin verwandelt. Das Benzidin ist ein primäres zweisäuriges Diamin von der Formel  $C_{12}H_8 \begin{matrix} < NH_2 \\ < NH_2 \end{matrix}$ ; und es stand deshalb zu erwarten, dass dasselbe mit der dreibasischen Citronensäure von der Constitution  $\begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ C(OH)COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$  unter Wasserabspaltung zusammentreten und verschiedene Amidderivate dieser Säure bilden konnte.

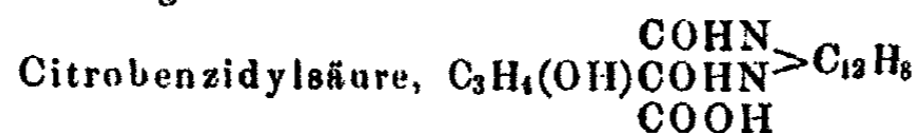
Durch die Einwirkung von Benzidin auf Citronensäure können der Theorie nach mehrere Derivate entstehen, deren Aufzählung hier zu weit führen würde.

Leider bin ich nicht im Stande gewesen, sämmtliche von der Theorie angedeuteten Verbindungen im Versuche zu verwirklichen;

<sup>1)</sup> Zinin, Journ. für prakt. Chem. 36, 93.

<sup>2)</sup> Hofmann, Jahresber. 1863, 424; Compt. rend. 56, 1110.

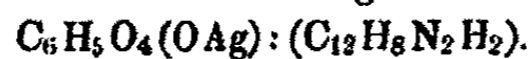
ich habe in der That nur die nach folgender Formel zusammengesetzte Verbindung erhalten können:



Krystallisirte Citronensäure und Benzidin wurden in äquivalenten Mengen innig verrieben und in einem Kölbchen mit Abzugsrohr im Oelbade ca. 4—5 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die bräunlich gefärbte Flüssigkeit zu einem Harzkuchen, welcher zerrieben eine schwach krystallinische Structur zeigte und durch Kochen mit Wasser von überschüssigem Benzidin befreit wurde. Das zurückbleibende Reactionsproduct löste sich bei anhaltendem Kochen mit alkoholhaltigem Wasser fast vollständig auf und fiel beim Erkalten sofort als graues krystallinisches Pulver wieder aus. Nach mehrmaliger Reinigung hatte der Körper ein weisses Aussehen angenommen und zeigte unter dem Mikroskop eine entschieden krystallinische Structur, von anscheinend rhombischen Krystallen herührend. Denselben schön krystallisirt zu erhalten, ist mir trotz vieler Bemühungen nicht gelungen. In stärkerem siedenden Alkohol löst sich die Verbindung sehr schwer. Von Eisessig wird sie bei schwachem Erwärmen leicht aufgenommen. Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff lösen sie dagegen nicht. Bei 260° fängt der Körper an sich zu zersetzen, oberhalb 300° verkohlt er, ohne zu schmelzen.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>18</sub>	216	63.53	63.40	—	— pCt.
H <sub>16</sub>	16	4.70	5.05	—	— „
N <sub>2</sub>	28	8.24	—	8.69	8.57 „
O <sub>5</sub>	80	23.53	—	—	— „
	340	100.00			

Der beschriebene Körper zeigt saure Eigenschaften; er löst sich leicht in Alkalien wie Ammoniak, um auf Zusatz verdünnter Säuren wieder auszufallen. Die Salze der Säure sind amorph. In Wasser schwer löslich sind das Silbersalz, das Blei-, Calcium- und Kupfersalz. Einen Beweis für die Einbasicität dieser Säure giebt die Analyse ihres Silbersalzes, welche demselben folgende Formel zuweist:



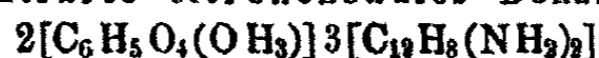
0.2134 g Substanz ergaben 24.11 pCt. Silber, während für C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>AgN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 24.16 pCt. Silber berechnet waren.

Aenderte ich das Molecularverhältniss zwischen Citronensäure und Benzidin, so bildete sich immer wesentlich die obige Verbindung. Auch durch Zusatz Wasser entziehender Mittel, wie Natriumacetat oder Chlorzink wurde an diesem Resultate nichts geändert.

Da nun Säureamide auch durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf die Säureester zu gewinnen sind, so versuchte ich diese Methode zur Darstellung der bisher vergeblich angestrebten Benzidin-derivate der Citronensäure. Zu dem Ende wurde Citronensäure-trimethyläther, wie ich ihn durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in die methylalkoholische Lösung von Citronensäure reichlich erhielt, mit Benzidin zusammen in alkoholischer Lösung längere Zeit digerirt, allein auch nach längerer Einwirkung war die erwartete Reaction nicht eingetreten.

Es wurde schliesslich

Neutrales citronensaures Benzidin



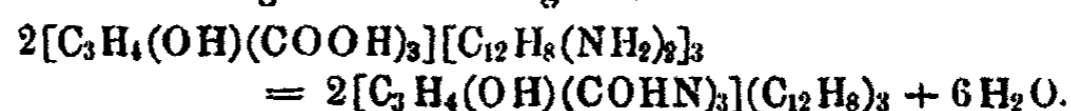
dargestellt, in der Absicht, dasselbe durch Erhitzen in ein Amid zu verwandeln.

Das Salz lässt sich gewinnen, wenn man 2 Moleküle Citronensäure in der geeigneten Menge absoluten Alkohols löst und in die kochende Lösung nach und nach 3 Moleküle Benzidin einträgt. Ueber Schwefelsäure trocknet die Lösung zu einem weissen amorphen Pulver ein, welches durch starken Alkohol analysenrein wird.

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C <sub>48</sub>	576	62.21	62.45	—	
H <sub>42</sub>	42	4.54	4.48	—	»
N <sub>6</sub>	84	9.08	—	9.22	»
O <sub>14</sub>	224	24.17	—	—	»
	926	100.00			

Das Salz löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig, nicht in Aether, Benzol und Chloroform.

Aus dem Salz könnte durch Schmelzen unter Wasserabspaltung ein Amid nach folgender Gleichung entstehen:



Dies ist jedoch nicht der Fall, entweder war nämlich das Salz nach dem Erkalten unverändert oder bei starker Erwärmung im Rohr auf 230° unter theilweiser Verkohlung gänzlich zersetzt.

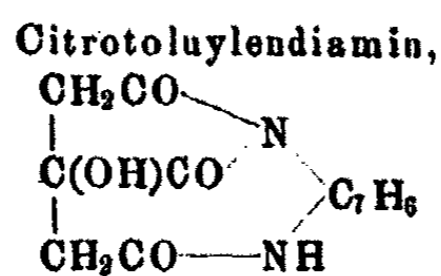
Einwirkung von Toluyldiamin auf Citronensäure.

Da das Toluyldiamin von der Formel



ebenfalls eine zweisäurige Diaminbase wie das Benzidin ist, so wie auch die Theorie auf die den Benzidinderivaten der Citronensäure analogen Verbindungen des Toluyldiamins mit Citronensäure hin-

Es gelang mir nur folgende Verbindung darzustellen:



Gleiche Moleküle Citronensäure und reinen Toluyldiamins vom Schmelzpunkt 99° wurden gemischt und in einem Kölbchen einen ganzen Tag im Schwefelsäurebade im Schmelzen erhalten. Die Temperaturgrenze lag zwischen 120—130° C.

Während des Schmelzens blähte sich das Gemisch erheblich auf und zeigte das in dem Kölbchen befindliche Abzugsrohr nur schwache Wasserabspaltung. Dieselbe nahm jedoch zu, als dem nach und nach ruhiger gewordenen Schmelzfluss wenige Körnchen geschmolzenen Natriumacetats zugesetzt wurden. Das erkaltende Reactionsproduct erstarrte alsdann zu einem braungelben Glase, welches gepulvert von keinem der bekannteren Lösungsmittel hinreichend aufgenommen wurde. Zwecks der Reinigung wurde dasselbe wiederholt mit den gewöhnlicheren neutralen Lösungsmitteln ausgekocht.

Das so gereinigte, gelbe, krystallinische Pulver, im Rohzustande unlöslich in heissem Alkohol, wurde nunmehr von demselben beim Kochen allmählich gelöst und erschien aus dieser Lösung in mikroskopischen anscheinend octaëdrischen Krystallen, die selbst durch wiederholtes und vorsichtiges Umkrystallisiren sich nicht deutlicher ausbilden liessen.

Theorie für C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			Versuch		
			I.	II.	
C <sub>13</sub>	156	60.00	59.92	—	pCt.
H <sub>12</sub>	12	4.62	4.77	—	,
N <sub>2</sub>	28	10.76	—	10.91	,
O <sub>4</sub>	64	24.62	—	—	,
	<u>260</u>	<u>100.00</u>			

Alkalien wie Säuren lösen das Amid bei längerem Kochen. Im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt es sich gegen 187° unter starker Volumvermehrung und tiefer Bräunung. Seine alkoholische Lösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben.

In welchem Molecularverhältniss ich nunmehr auch Säure und Base auf einander wirken liess, wie kurze oder wie lange Zeit, ob mit oder ohne Anwendung von Condensationsmitteln die Reaction vor sich ging, kurz immer und fast ausschliesslich bildete sich nur die eine beschriebene Verbindung.



Das neutrale citronensaure Toluylendiamin wurde ebenso wie das citronensaure Benzidin gewonnen. Es stellt ein weisses, mit einem Stich ins Gelbe gefärbtes, amorphes Pulver dar, das sehr beständig ist. Im Einschlussrohr erhitzt, hatte sich der grösste Theil desselben in Citrotoluylendiamin,  $C_{13}H_{12}N_2O_4$ , verwandelt.

Auch das Verhalten des

#### Aethylendiamins gegen Citronensäure

zog ich in den Kreis meiner Untersuchungen, ohne zu greifbaren Resultaten zu gelangen.

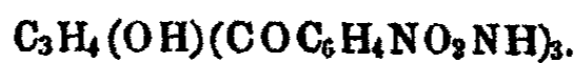
#### Nitrirung des Citranilids.

Pebal<sup>1)</sup>, der zuerst die Anilide der Citronensäure dargestellt hat, gedenkt in dieser seiner schönen Arbeit ganz kurz der Möglichkeit, Nitroproducte dieser Anilide zu gewinnen, ohne dieselben selbst untersucht zu haben. Deshalb habe ich mich mit der Nitrirung besonders des Citrotrianils beschäftigt, und zwar in der weiteren Absicht, durch geeignete Reduction des nitrirten Citranilids zu einem neuen Amido-derivat zu gelangen.

Das Citrotrianil,  $C_3H_4(OH)(COC_6H_5NH)_3$ , welches ich leicht in grosser Menge nach Pebal's Vorschrift erhielt, wurde nitrirt, indem ich unter steter Abkühlung in je 10 g rauchende Salpetersäure je 2 g Anil eintrug. Das Anil löste sich ohne merkliches Aufschäumen in der Salpetersäure. Wurde alsdann die Lösung in eiskaltes Wasser eingetragen, so fiel das Nitroproduct als ein gelbes krystallinisches Pulver aus. Durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser wurde es in gelben, scheinbar rhombischen Krystallen erhalten, welche gegen  $108^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Der Körper wird von heissem Alkohol, Aether, siedendem Benzol und kaltem Nitrobenzol aufgenommen.

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
$C_{24}$	288	52.17	51.95	—	
$H_{20}$	20	3.62	3.73	—	>
$N_6$	84	15.21	—	14.99	>
$O_{10}$	160	28.98	—	—	>
	552	100.00.			

Es liegt also das dreifach nitrirte Citrotrianil vor, dem folgende Formel zukommt:



Dasselbe benutzte ich zu folgenden Reductionsversuchen:

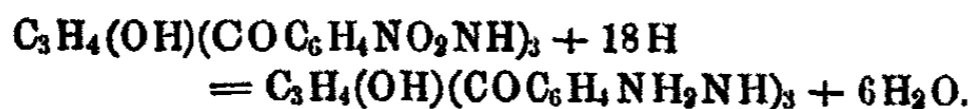
Zinn und Salzsäure und andere Reductionsmittel verursachten selbst bei längerer Einwirkung keine Reduction des Citrotrinitrotri-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 98, 79.

anils, es fand grösstentheils eine nicht weiter zu verfolgende Zersetzung und Verharzung statt.

Mit der berechneten Menge dreiprocentigen Natriumamalgams wurde die heisse absolut alkoholische Lösung des Nitrokörpers versetzt. Die Lösung färbt sich unter starker Wasserstoffentwicklung roth, und wird die Färbung im Verlauf der 24stündigen Reaction immer intensiver. Mit Wasserdämpfen ging zunächst freies Anilin über, welches durch verschiedene Reactionen, so die Chlorkalkreaction, wie auch durch eine Siedepunktsbestimmung unzweideutig nachgewiesen wurde. Als alles Anilin überdestillirt war, wurden später von dem übergehenden Wasser so minimale Mengen einer festen krystallinischen Substanz übergeführt, dass eine Feststellung ihrer Eigenschaften unmöglich erschien. Die im Kolben zurückbleibende, rothgefärbte Flüssigkeit gab eingeengt und theilweise mit Säure gefällt und mit Aether ausgeschüttelt, theilweise direct mit Aether behandelt, nicht zu reinigende schmutzige Producte.

Der diesen Versuchen zu Grunde liegende Gedanke lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Das Auftreten von Anilin deutet aber darauf hin, dass eine Sprengung des Moleküls des Citrontrinitrotrianils erfolgt ist und die Reaction anders als erwartet verlaufen ist.

Noch will ich erwähnen, dass es mir nicht möglich war, die nitrirten Producte der Citranilide durch directes Zusammenwirken von Citronensäure und *p*-Nitrilanilin zu gewinnen.

#### Einwirkung von Cyanurchlorid auf neutrales citronensaures Natron.

Angeregt durch die von A. Senier<sup>1)</sup> beschriebenen Versuche, welche sich mit dem Verhalten von Cyanurchlorid gegen Salze einbasischer organischer Säuren beschäftigen, prüfte ich die Reactionsfähigkeit von Cyanurchlorid gegen entwässertes neutrales citronensaures Natron, um zu einer citrirten Cyanursäure zu gelangen.

Erhitzt man sorgsam entwässertes citronensaures Natron mit Cyanurchlorid in äquivalentem Verhältnisse 4 Stunden lang im Rohr auf 120°, so zeigt der Röhreninhalt nach dem Erkalten eine gelbe feste Masse, durchzogen von einer öligen Flüssigkeit.

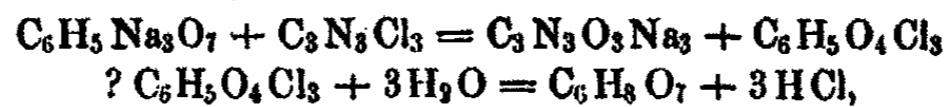
In der geöffneten Röhre machte sich der Geruch von Salzsäure wahrnehmbar. Die von der festen Substanz getrennte Flüssigkeit, ein dünnflüssiges Oel, zersetzte sich an feuchter Luft, wie mit Wasser

<sup>1)</sup> A. Senier, diese Berichte XIX, 310.

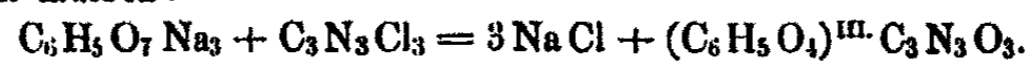
in Salzsäure und Citronensäure, welche isolirt an ihrem Schmelzpunkt erkannt wurde. Ich schliesse hieraus, dass in dem Oel das vermuthliche Citrylchlorid,  $C_6H_5O_4Cl_3$ , vorlag, welches sich leicht in Salzsäure und Citronensäure zersetzt<sup>1)</sup>.

Das feste Reactionsproduct bestand aus cyanursaurem Natron und einer geringen Menge zersetzter Substanz. Das cyanursaure Natron löste sich in Wasser und gab mit Säure versetzt krystallisirte Cyanursäure, welche als solche durch Ueberführung in das in Wasser schwer lösliche Cuprammoniumsalz nachgewiesen wurde. Die Reaction war also bei dem Salz dieser dreibasischen Säure mutatis mutandis dieselbe, wie die von Senier bei Salzen einbasischer Säuren beobachtete.

Sie ist nach folgender Gleichung verlaufen:



während sich eine citrirte Cyanursäure nach dieser Gleichung hätte bilden müssen:



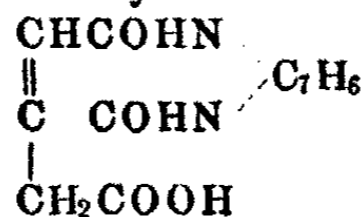
#### Aconitsäureamide.

Da die Aconitsäure eine Tochttersäure der Citronensäure ist, so hoffte ich durch Einwirkung derselben Diaminbasen, die mit Citronensäure reagirt hatten, auf die Aconitsäure auch analoge Resultate zu erzielen.

#### Einwirkung von Benzidin auf Aconitsäure.

Wird Benzidin und Aconitsäure zusammen erhitzt, so tritt bei niederen Temperaturen gar keine Reaction ein, bei höheren bilden sich Gemenge, die jeder Reinigung und Ueberführung in einheitliche Substanzen unzugänglich sind, weshalb ich sie nicht weiter verfolgen konnte.

#### Aconitotoluyldiaminsäure,



Durch 6 stündiges Erhitzen eines molecularen Gemenges von Toluyldiamin und Aconitsäure auf 160—170° erhielt ich eine schmutzig grüne, amorphe Verbindung, welche in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol vollkommen unlöslich war. In heissem Eisessig gelöst, scheidet sie sich beim Erkalten als grünes, amorphes Pulver

<sup>1)</sup> Pebal, Ann. Chem. Pharm. 98, 79 u. f.

ab, welches seine Färbung selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle behält. Sie schmilzt noch nicht bei 295°. In Alkalien löslich, fällt sie auf Zusatz von Säuren gallertartig wieder aus. Charakteristische Salze lassen sich von dieser sauren Verbindung nicht gewinnen.

Zwei Elementaranalysen mit annähernden Zahlen deuteten auf einen Körper  $C_{13}H_{12}O_4N_2$  hin.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
$C_{13}$	156	60.00	61.52	60.51 pCt.
$H_{12}$	12	4.61	5.51	4.92 »
$N_2$	23	10.76	—	— »
$O_4$	64	24.63	—	— »
	260	100.00		

Hiernach scheint die Verbindung durch folgenden während der Reaction mitgebildeten Körper verunreinigt zu sein:  $C_{13}H_{14}O_5N_2$ . Seine procentische Zusammensetzung beträgt: C = 56.11 pCt., H = 5.03 pCt., N = 10.07 pCt.

Diese wenig ausgeprägten Eigenschaften vorliegender Verbindung bestimmten mich von derartigen weiteren Versuchen abzusehen, da dieselben geringen Erfolg versprachen.

Interessanter und fruchtbarer erschien es mir, die bislang unbekannt gebliebenen einfachen Amide der Aconitsäure selbst darzustellen. Um zu ihnen zu gelangen, schlug ich folgende Wege ein:

#### Einfache Amide der Aconitsäure.

Am nächsten lag, bei ihrer Darstellung nach Maassgabe der von Behrmann und Hofmann<sup>1)</sup> angegebenen Darstellungsweise für Citronensäureamide zu verfahren. Zu diesem Zwecke musste ich vom

#### Aconitsäuretrimethyläther

ausgehen.

Dieser Aether ist zuerst von Pebal<sup>2)</sup> gelegentlich seiner schönen Arbeit: »Ueber Constitution der Citronensäure« kurz erwähnt. In neuerer Zeit haben ihn Anschütz und Klingemann<sup>3)</sup> als geeignetes Zwischenproduct für eine Darstellung der Aconitsäure genannt. Sie geben seinen Siedepunkt unter gewöhnlichem Barometerdruck auf 270—271° an, theilen aber eine Analyse nicht mit.

Ich stellte ihn nach dem gewöhnlichen Verfahren dar, nämlich durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Aconitsäure (1 Gew.-Th.) in reinem Methylalkohol (1 Gew.-Th.) unter zeitweisem

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1954.

Erwärmen, bis das Gas nicht mehr absorbiert wird. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich alsdann der Aether als ein gelbliches Oel aus. Durch einen Scheidetrichter vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet, stellt der durch Destillation gereinigte Aether eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt unter gewöhnlichem Barometerdruck bei 255—266° liegt. Die Ausbeute betrug 55 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

	Theorie		Versuch
C <sub>9</sub>	108	50.00	50.09 pCt.
H <sub>12</sub>	12	5.55	5.73 „
O <sub>6</sub>	96	44.45	— „
	216	100.00	

In Alkohol und Aether ist die Verbindung löslich.

Uebergiesst man 1 Gewichtstheil des Aconitsäuremethyläthers mit sehr starkem, wässrigem Ammoniak (4—5 Gew.-Th.), so geht der Aether etwa nach 24 Stunden mit braunrother Farbe in Lösung. Auf Zusatz verdünnter Säuren scheidet sich ein gelbliches, schwach kristallinisches Pulver aus, welches selbst in siedendem Wasser äusserst wenig löslich ist, aber doch noch eben hinreichend, um seine saure Reaction deutlich erkennen zu lassen. Von den übrigen neutralen Lösungsmitteln wird dasselbe nicht aufgenommen.

Ein Vergleich der Substanz mit der aus den Amidn der Citronensäure von Behrmann und Hofmann<sup>1)</sup> durch Behandeln mit Mineralsäuren dargestellten merkwürdigen Citrazinsäure ergab völlige Identität. Die für die Citrazinsäure so sehr charakteristischen Reactionen, blaue Fluorescenz der ammoniakalischen Lösung dieser Säure, die nach einiger Zeit die tiefblaue Farbe des Kupferoxydammoniaks annimmt, ferner die augenblickliche tiefe Blaufärbung, welche eine heisse möglichst neutrale Kaliumnitritlösung auf Zusatz nur einer Spur der Säure zeigt, konnte ich mit Schärfe bei meiner vorliegenden Verbindung wiederholen.

Ueberdies bestätigte eine Analyse die Identität derselben mit Citrazinsäure.

Eine Bildung dieser eigenthümlichen Säure ist durch die Annahme zu erklären, dass sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Aconitsäureäther zunächst die Amide der Aconitsäure bilden, welche alsbald unter Ammoniak- respective Wasserabspaltung in die Citrazinsäure übergehen.

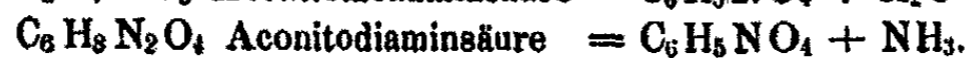
Von der Aconitsäure als einer dreibasischen Säure können sich 3 Amide ableiten. Diese sind: das Triamid C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; die Monaminsäure C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(NH<sub>2</sub>) und die Diaminsäure: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

<sup>1)</sup> loc. cit.

Nun wird die Bildung der Citrazinsäure aus den Citronensäureamiden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Von den 3 Amiden der Aconitsäure, welche 1 Molekül Wasser weniger als Citronensäure enthält, können demnach nur die Diaminsäure und Monaminsäure bei der Bildung der Citrazinsäure betheiligt gewesen sein, da eine Entstehung derselben aus dem Aconitsäuretriamid durch eine Gleichung nicht zu erklären ist.



Es gelang nicht, ein Zwischenproduct bei dieser Reaction zu fassen, da selbst nach kurzer Berührung des Aethers mit dem Ammoniak der in Lösung gegangene Theil völlig in Citrazinsäure umgewandelt war.

Verdünntes wässriges Ammoniak wie auch alkoholisches ergaben immer dieselben Resultate. Beim Einleiten trockenen Ammoniaks in den Aether wurde selbst bei längerer Einwirkung keine bemerkenswerthe Veränderung des Aethers beobachtet.

Durch Erhitzen des Ammoniaksalzes der Aconitsäure, welches durch Einleiten von Ammoniakgas in trockene Säure entsteht und eine äusserst hygroskopische Materie darstellt, lässt sich ein Amid nicht gewinnen.

#### 115. G. Ciamician und G. Magnanini: Ueber Indolcarbonsäuren.

[Eingegangen am 27. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Verwandtschaft, welche zwischen Pyrrol und Indol besteht, ist in der letzten Zeit wiederholt experimentell bestätigt worden<sup>1)</sup>, und es lässt sich leicht voraussehen, dass das weitere Studium des Verhaltens der Indole in dieser Hinsicht noch manche interessante Thatsache zu Tage fördern wird. Die Aufgabe, die von dem Einen von uns für das Pyrrol entdeckten Reactionen auf die Indole zu übertragen

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte XIX, 2988; G. Ciamician, ebendasselbst XIX, 3028; E. Fischer und P. Wagner, ebendasselbst XX, 815; E. Fischer und A. Steche, ebendasselbst XX, 821 und 2199; G. Magnanini, ebendasselbst XX, 2608; E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 242, 348, 372 und 383.

und die bei der Untersuchung der Pyrrolderivate gesammelten Erfahrungen bei den Indolen zu verwerthen, ist uns daher als eine sehr verlockende erschienen. Hr. Prof. Emil Fischer, welcher das gleiche Feld bearbeitet, hat sich mit grösster Liebenswürdigkeit bereit erklärt, auf eine von uns vorgeschlagene Theilung des Arbeitsgebietes einzugehen, und es ist uns eine angenehme Pflicht, ihm an dieser Stelle für seine Zuvorkommenheit unseren Dank auszudrücken.

In der vorliegenden Mittheilung möchten wir der Gesellschaft über einige der von uns bis jetzt gefundenen Reactionen kurz berichten und behalten uns vor, in einer späteren Abhandlung das Ganze im Zusammenhange ausführlicher zu beschreiben.

Es ist bekannt, dass sich die Carboxylgruppe in mannichfacher Weise, ziemlich leicht, in den Pyrrolkern einführen lässt, so ist es z. B. die Verwandlung des Pyrrols in die Schwanert'sche Carbopyrrolsäure mittelst kohlensaurem Ammon und durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Kaliumverbindung des Pyrrols, eine für die phenolartige Natur dieses Körpers bemerkenswerthe Reaction. — Wir haben daher versucht, diese Reactionen auf das Methylketol und auf das Skatol zu übertragen, konnten jedoch mit kohlensaurem Ammon das Ziel bis jetzt nicht erreichen, wenigstens tritt, beim Einhalten der beim Pyrrol für das Gelingen der Reaction vortheilhaften Bedingungen, bei den erwähnten Indolen die Bildung der Carbonsäuren nicht ein. — Ziemlich leicht gelingt es hingegen die erwarteten Säuren zu erhalten, wenn man Methylketol und Skatol mit gleichen Molekeln metall. Natrium im Kohlensäurestrom auf 230—250° erhitzt. Die Methylketolcarbonsäure krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Nadelchen, die sich gegen 183° in Kohlensäure und Methylketol spalten und dieselbe Zersetzung beim Erhitzen ihrer ammoniakalischen Lösung erleiden. Etwas beständiger ist die Skatolcarbonsäure, die aus siedendem Wasser in langen feinen Nadeln krystallisirt und aus Benzol in kleinen seidenglänzenden Blättchen erhalten wird, die bei 165—167° schmelzen und dabei in Kohlensäure und Skatol zerfallen. Die synthetisch erhaltene Skatolcarbonsäure ist mit der von H. und E. Salkowsky<sup>1)</sup> unter den Fäulnisproducten des Fleisches und des Serumalbumins entdeckten Verbindung identisch. Mit dem Studium der Einwirkung des Chlorkohlenoxydes, des Chlorkohlensäureesters und des Harnstoffchlorides auf Methylketol und Skatol sind wir eben beschäftigt.

Im Zusammenhang mit den eben angedeuteten Versuchen haben wir auch die Oxydation des Acetylmethylketols ausgeführt. Es ist dies bekanntlich, nach der Untersuchung E. Fischer's<sup>2)</sup>, ein Keton

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 189, 2217; ebendasselbst XVIII, Ref. 410 und 411.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 380.

wie das Pseudoacetylpyrrol ( $\alpha$ -Acetylpyrrol), und es war interessant nachzusehen, ob die Ketone der Indolreihe bei der Oxydation die entsprechenden Glyoxylsäuren liefern würden. Dieses ist jedoch beim Acetylmethylketol nicht der Fall. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielten wir, beim Einhalten der beim  $\alpha$ -Acetylpyrrol befolgten Bedingungen, nur die Acetyl-*o*-amidobenzoëssäure, die Jackson auch aus dem Methylketol erhalten hat<sup>1)</sup>. Die Acetylgruppe wird somit abgespalten. Etwas günstiger verläuft hingegen die Oxydation mit schmelzendem Kali, da hierbei zwar auch die Acetylgruppe abgespalten wird, der Indolring jedoch erhalten bleibt. Man erhält nämlich die  $\alpha$ -Indolcarbonsäure, die E. Fischer aus der Phenylhydrazinbrenztraubensäure<sup>2)</sup> synthetisch dargestellt hat. Dieses bemerkenswerthe Verhalten des Acetylmethylketols hat uns auf den Gedanken gebracht, die Oxydation mit schmelzendem Kali beim Methylketol selbst und beim Skatol zu versuchen, da bekanntlich die beiden *c*-Methylpyrrole bei der Oxydation ihrer Kaliumverbindungen mit schmelzendem Kali ebenfalls die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren liefern. In der That verläuft auf diesem Wege die Oxydation des Methylketols in sehr befriedigender Weise und die dabei erhaltene Säure ist die  $\alpha$ -Indolcarbonsäure, die aus Benzol in kleinen, bei 200—202° unter vorherigem Erweichen schmelzenden Blättchen krystallisirt. Das Skatol giebt in ähnlicher Weise beim Schmelzen mit Kali eine Säure, welche die  $\beta$ -Indolcarbonsäure sein könnte.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass wir auch das Acetylskatol dargestellt haben. Dieser prächtige, aus siedendem Wasser in langen, feinen, bei 147—148° schmelzenden Nadeln krystallisirende Körper entsteht zwar beim Kochen von Skatol mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium in nur unbedeutender Menge, kann jedoch aus Skatol, Acetylchlorid und etwas Chlorzink schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht erhalten werden. Ueber die Eigenschaften und das Verhalten dieses dem  $\alpha$ -Acetylpyrrol in manchem Punkte gleichenden Körpers wird der eine von uns alsbald ausführlicher berichten.

Padua, den 22. Februar 1888.

Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 885.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 141.



116. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Dibromnitrosophenol.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Der Zweck zur Darstellung dieser Substanz war der, die Constitution des Azophenins aufzuklären, da, falls das Nitrosophenol an der Azopheninbildung Theil hat, aus einem gebromten Nitrosophenol ein substituirtes Azophenin zu erwarten war.

C. Jäger erwähnt in seiner Dissertation vom Jahr 1876 die Bildung eines schönen, fast weissen, krystallinischen Niederschlags bei der Einwirkung von Brom auf Nitrosophenol in Chloroformlösung; die Sache wurde aber damals nicht weiter verfolgt.

Di-o-bromnitrosophenol.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1 Theil Nitrosophenol in Alkohol, kühlt stark in einer Kältemischung ab und fügt dazu unter beständigem Umschütteln 2.6 Theile Brom gelöst in verdünntem Alkohol. Die Lösung färbt sich alsbald braunroth; ist alles Brom eingetragen, so giebt man Eisstückchen hinzu, wodurch das Dibromnitrosophenol in kleinen glänzenden Blättchen ausfällt, welche man rasch abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei darf das Product nicht zu lange mit dem wässrigen Alkohol in Berührung bleiben, da sonst Zersetzung eintritt. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Chloroform und Eisessig.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3Br_2NO_2$
Br	57.1	57.0 pCt.

Dibromnitrosophenolkalium fällt als amorpher grüner Niederschlag aus, wenn man die ätherische Lösung des Dibromids mit alkoholischer Kalilösung versetzt. Aus der Auflösung dieses Salzes in Wasser fällt essigsäures Silber einen rothbraunen amorphen Niederschlag, der beim Erhitzen lebhaft verpufft.

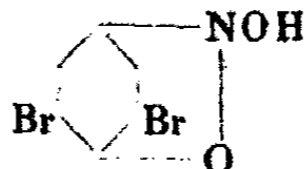
Dibromamidophenol.

Um die Stellung der beiden Bromatome zu ermitteln, wurde mit Zinn und Salzsäure in der Kälte reducirt. Es bildet sich dabei ein in heissem Wasser leicht lösliches Zinndoppelsalz, welches beim Erkalten der Lösung sich in weissen, seideglänzenden Nadeln abscheidet. Nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff wurde die salzsaure Lösung mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Kali versetzt, wodurch das Dibromamidophenol in weissen Krystallkörnern ausfällt. Löst man den Niederschlag in verdünnter Kalilauge, so fällt Kohlensäure das Product in feinen Nadeln aus, die sich am Licht röthlich färben. Es ist schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol; aus einer Mischung aus 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether kry-

stallisirt das Product in schwach röthlich gefärbten Prismen, die bei 189° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	5.4	5.2 pCt.

Das Acetylderivat wurde durch Behandeln des Körpers mit Essigsäureanhydrid und Verdünnen mit Wasser erhalten; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 175°. Es dürfte mithin das vorliegende Bibromamidophenol identisch sein mit dem von Hölz<sup>1)</sup> beschriebenen *o-o*-Dibrom-amidophenol; mithin besitzt das Bibromnitrosophenol die folgende Formel:



Bibromnitrosophenol und Anilin. Schon früher<sup>2)</sup> wurde erwähnt, dass das Bibromproduct beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 90° ein gebromtes Azophenin gäbe. Die genauere Untersuchung ergab jedoch, dass das Product nur sehr wenig Brom enthält und im reinen Zustand bromfrei ist. 1 Theil Bibromnitrosophenol, 1 Theil salzsaures Anilin und 5 Theile Anilin wurden ca. 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die Schmelze mit wenig verdünntem Alkohol übergossen, der Rückstand zunächst mit Wasser ausgekocht, dann getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltenen braunrothen Nadeln schmolzen bei 197—198° und enthielten ca. 4 pCt. Brom als Verunreinigung. Dieses anhaftende Bromproduct lässt sich leicht entfernen durch Kochen der Benzollösung mit etwas alkoholischem Ammoniak; die filtrirte Lösung schied dann die Substanz bromfrei und von unverändertem Schmelzpunkt ab.

	Gefunden	Berechnet	
		für C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O	für C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O
C	78.9	78.9	78.95 pCt.
H	5.4	5.3	5.3

Die Substanz ist demnach ein Oxyazophenin; dieser Auffassung gemäss löst sie sich auch in alkoholischer Kali- oder Natronlauge mit rothbrauner Farbe auf. Im übrigen zeigt die Verbindung alle Eigenschaften des Azophenins. Das Bibromnitrosophenol verliert also leicht sein Brom. Lässt man dasselbe auf essigsaures Anilin einwirken, so bildet sich bromwasserstoffsäures Anilin. Ebenso reagirt es leicht mit Natriumäthylat unter Abgabe von Brom.

Bei diesen Versuchen wurden wir von Hrn. Dr. C. Uebel unterstützt.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 32, 68.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2479.

## 117. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Azophenin und Chinonanilide. II.

(Eingegangen am 28. Februar.)

## I. Azophenin.

Wie vor kurzem<sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, betrachten wir die Bildung des Azophenins aus Nitrosokörpern als einen analogen Process, wie die Bildung des Chinonanilids aus Chinon und Anilin. Wir fanden, dass *p*-Clornitrosodiphenylamin mit Anilin ein Monochlorazophenin giebt, constatirten ferner, dass bei der Einwirkung von Nitrosodiphenylamin auf *p*-Bromanilin ein gebromtes Azophenin entstehe, theilten ferner eine eigenthümliche Spaltung des Azophenins in alkoholischer Lösung mit concentrirter Schwefelsäure mit, wobei analog den besonders von Zincke angestellten Untersuchungen der Chinonanilide sich Anilin abspaltet und ein sauerstoffhaltiges Product entsteht. Wir haben inzwischen diese Versuche fortgesetzt und den Zusammenhang des Azophenins mit dem Chinonanilid sicher festgestellt.

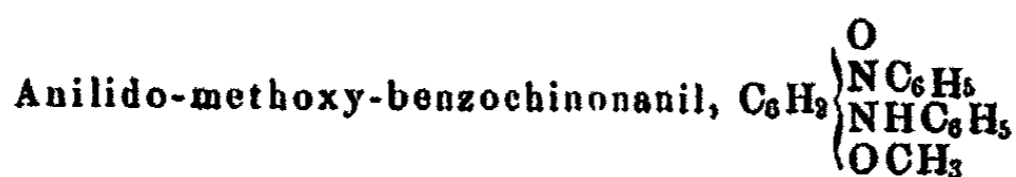
Erhitzt man das Gemisch von 1 Theil Azophenin, 100 Theilen Alkohol und 5 Theilen Schwefelsäure (60° Baumé) 1 Stunde lang auf eine Temperatur, die 70° nicht übersteigt, so erhält man ein wohlkrystallisirendes Product, welches verschieden ist von dem früher erhaltenen Spaltungsproduct, und welches sich als identisch erwies mit einer Substanz, welche Zincke und v. Hagen<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Alkohol auf das sog. Dianilido-benzochinonanil erhalten haben.



Zur Isolirung dieses Körpers wurde die dunkelviolettroth gefärbte Lösung stark mit Wasser verdünnt und nach mehrstündigem Stehen von einem amorphen, schmutzig grünen Körper abfiltrirt. Das Filtrat schied auf Zusatz von Ammoniak eine ziegelrothe, zum Theil krystallinische Verbindung ab, die durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, Kochen mit Thierkohle und Ausfällen mit Ammoniak gereinigt wurde. Zum Schluss wurde die Verbindung aus stark verdünntem Holzgeist krystallisirt und so in prächtigen rothen Blättchen, unter Umständen auch in prismatischen Krystallen erhalten. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 137° (Zincke und v. Hagen 134°).

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2479.<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 788.

Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_2$
C	75.5	75.47 pCt.
H	5.8	5.66 »



Auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden übergab uns Herr Dr. Chr. Rudolph eine kleine Probe einer schön krystallisirten Substanz, die derselbe aus Azophenin, Methylalkohol und Schwefelsäure erhalten hatte. Er hielt diese Substanz für identisch mit dem Anilido-methoxy-chinonanil von Zincke und v. Hagen. Wir können diese Beobachtung von Rudolph vollkommen bestätigen.

Die Spaltung mit Schwefelsäure in methylalkoholischer Lösung geschah in folgender Weise:

2 g Azophenin, 100 g Methylalkohol und 10 g Schwefelsäure von 60° Baumé wurden kurze Zeit im Wasserbad auf 75–80° erhitzt, bis die Lösung eine schöne rothviolette Färbung angenommen hatte und sich auf Zusatz von Wasser kein Azophenin mehr abschied. Die Lösung wurde dann in Wasser gegossen, mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag durch erneutes Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit Alkali gereinigt. Schliesslich wurde der Körper mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisirt. Er erwies sich in allen seinen Eigenschaften mit dem Anilido-methoxy-chinonanil von Zincke und v. Hagen übereinstimmend<sup>1)</sup>, den Schmelzpunkt fanden wir bei 194° (Zincke und v. Hagen 188–189°).

Gefunden		Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_2$
C	74.7	75.00 pCt.
H	5.4	5.26 »
N	9.4	9.21 »

#### Reduction des Azophenins mit Zinnchlorür.

Erhitzt man eine Mischung von 1 Theil Azophenin, 25 Theilen Eisessig und 25 ccm concentrirter Zinnchlorürlösung längere Zeit zum Kochen, so fällt Wasser ein farbloses, krystallinisches Reductionsproduct, welches in saurer Lösung beständig ist, sich jedoch bei Gegenwart von Ammoniak in eine rothe Base verwandelt, welche in Wasser leicht lösliche blaue Salze bildet.

Trichlorazophenin. 1 Theil salzsaures *p*-Chloranilin, 5 Theile *p*-Chloranilin werden auf dem Wasserbade auf 70° erwärmt und dann in kleinen Portionen 1 Theil Nitrosodiphenylamin hinzugefügt. Nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 785.

etwa 1 Stunde verdünnt man die Masse stark mit Alkohol und lässt einige Zeit stehen. Nach dem Abfiltriren und Auskochen mit heissem Wasser wird das trockene Rohproduct in Toluol gelöst. Man leitet dann in die heisse Toluollösung etwas Ammoniak ein und filtrirt die Lösung in siedenden Alkohol. Hierbei scheidet sich das gechlorte Azophenin in braunrothen Prismen ab; nach 4—5 maligem Umkrystallisiren ist die Substanz rein (Schmelzpunkt 246°). Sie wurde im Xylolbad getrocknet und gab dann die folgenden Zahlen:

	Gefunden				Berechnet	
					für $C_{30}H_{21}Cl_3N_4$	für $C_{30}H_{23}Cl_4N_5$
C	65.7	—	—	—	66.2	64.5 pCt.
H	4.2	—	—	—	3.8	3.7 >
Cl	—	19.7	19.76	20.1	19.7	19.6
						21.2 >

#### Nitrosophenol und *p*-Chloranilin.

Lässt man auf *p*-Chloranilin Nitrosophenol einwirken, so entsteht ein von dem Trichlorazophenin durchaus verschiedenes Product. Dasselbe schmilzt bedeutend höher (265°) und besitzt auch einen erheblich höheren Chlorgehalt. Dasselbe ist fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer auch in Benzol und wird aus heisser Xylollösung in rothen Prismen abgeschieden. Dasselbe ist wahrscheinlich als Tetrachlorazophenin zu betrachten, obschon die Analysen einen etwas kleineren Chlorgehalt ergaben.

	Gefunden				Berechnet	
					für $C_{30}H_{20}N_4Cl_4$	für $C_{36}H_{24}N_5Cl_5$
C	62.7	62.9	—	—	62.3	61.4 pCt.
H	3.7	4.0	—	—	3.46	3.4 >
Cl	—	—	23.0	23.8	24.6	25.2 >

#### Nitroso-*o*-Kresol und Anilin.

1 Th. Nitroso-*o*-Kresol wurde in ein auf 70° erhitztes Gemenge von 4 Theilen Anilin und 2 Theilen salzsaurem Anilin portionenweise derart eingetragen, dass die Temperatur nicht über 90° stieg; das mit Alkohol gewaschene Reactionsproduct wurde aus Benzol-Alkohol mehrmals krystallisirt. Man erhält auf diese Weise prachtvolle bordeauxrothe Tafeln mit stahlblauem Reflex, welche in allen Eigenschaften mit dem Dianilidotoluchinonanil von Zincke und v. Hagen<sup>1)</sup> übereinstimmen.

Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{20}N_4Cl_4$
N 11.1	11.09 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1558.

Den Schmelzpunkt fanden wir bei 172—173° (Z. und v. H. 167°). Das aus unserem Product durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellte Aethoxyanilidotoluchinonanil schmolz bei 117°, der von Zincke und v. Hagen angegebenen Temperatur.

Das Dianilidotoluchinonanil verhält sich gegen Zinnchlorür genau so wie Azophenin.

Di-*p*-toluidotoluchinon-*p*-toluid wird in derselben Weise wie das entsprechende Anilinderivat aus Nitroso-*o*-kresol und *p*-Toluidin erhalten. Dasselbe krystallisirt in bordeauxrothen Blättchen vom Schmelzpunkt 191°.

	Gefunden	Ber. für C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O
N	10.2	9.99 pCt.

Wie man hieraus ersieht, bildet sich bei der Einwirkung von Nitrosokresol auf Anilin ein sauerstoffhaltiges Product, welches durchaus dem Chinonanilid zu vergleichen ist.

## II. Naphtochinonanilide.

Aus *p*-Nitrosophenol, Oxyazo- und Amidoazo-Benzol, ferner aus Nitrosoanilin, Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiphenylamin entsteht bekanntlich ein und dasselbe Azophenin. In der Naphtalinreihe sind die Verhältnisse andere.

Man erhält ein und dasselbe Anilidonaphtochinonanil aus sämtlichen Nitrosonaphtolen. Wir können in dieser Hinsicht die Versuche von Chr. Brömme <sup>1)</sup> vollkommen bestätigen. Auch wir haben alle drei bisher bekannten Nitrosonaphtole in ein und denselben zuerst von Goës <sup>2)</sup> entdeckten Körper übergeführt; auch bezüglich der Constitution dieses Körpers finden wir uns mit den Versuchen von Zincke und Brömme in Uebereinstimmung. Wir können jedoch diese Versuche noch etwas ergänzen; derselbe rothe Körper (Schmelzpunkt 187°) entsteht auch aus Benzol-azo- $\alpha$ -naphtol mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 100°, ferner aus Benzol-azo- $\alpha$ -naphtylamin, sowie aus Nitrosophenyl- $\alpha$ -naphtylamin, sowie aus Nitrosophenyl- $\alpha$ -naphtylamin und aus Benzol-azo-äthyl- und phenyl- $\alpha$ -naphtylamin. Bei diesen zuletzt genannten Processen entsteht nebenbei zum Theil in beträchtlichen Mengen eine schön krystallisirte weisse Substanz, welche bei 191° schmilzt, von unbekannter Constitution. Dieses selbe Product entsteht auch in kleineren Mengen bei der Einwirkung aller Nitrosonaphtole auf Anilin. Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich, wird am besten gereinigt durch Auflösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol. Zur Analyse wurde die Substanz aus grossen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 391.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 123.

Mengen siedenden absoluten Alkohols umkrystallisirt. Durch seine schwere Löslichkeit in Alkohol lässt er sich unschwer von dem Anilidonaphtochinonanil trennen. Bei der Analyse wurden folgende Werthe gefunden:

	Gefunden		Ber. für $C_{24}H_{29}N_4$
C	82.9	82.5	82.92 pCt.
H	5.8	5.8	5.69 »
N	11.4	—	11.38 »

Dass das rothe Anilidonaphtochinonanil in der That die von Brömmel angegebene Constitution besitzt, konnte von uns mit Sicherheit noch dadurch nachgewiesen werden, dass wir alle auf den verschiedensten Wegen dargestellten Producte in Oxynaphtochinon übergeführt haben. Es wurden beispielsweise je 2 g des rothen Körpers mit 6 g concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, und 35 g Alkohol im Druckrohr bei 115—120° digerirt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol bei gelinder Wärme abdestillirt und der Rückstand mit Soda extrahirt; aus der rothgelben Lösung wurde in allen Fällen durch verdünnte Salzsäure reines Oxynaphtochinon in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 187—188° gefällt.

Die alkoholische Lösung des Anilidonaphtochinonanils, einerlei nach welcher Methode dieser Körper dargestellt ist, giebt mit Zinkstaub eine Küpe; beim Reduciren mit Zinkstaub in einer mit Schwefelsäure versetzten Eisessiglösung (15 g Substanz, 200 Eisessig, 50 Schwefelsäure mit 50 Wasser verdünnt und 70 Theile Zinkstaub) entstehen Anilin und Naphtalin, welches letzteres an seinem charakteristischen Geruch, an seinem Schmelzpunkt und durch Ueberführen in die Pikrinsäureverbindung sicher erkannt wurde.

Zur Spaltung des Anilidonaphtochinonanils in Oxynaphtochinon und Anilin verfährt man folgendermaassen: 1 Theil dieses Körpers wurde mit 25 Theilen Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) 12 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, abfiltrirt, der Rückstand mit Soda extrahirt und die klare Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Zur vollständigen Reinigung ist es zweckmässig, das Oxynaphtochinon in kaltem Alkohol zu lösen und die Lösung mit Wasser zu fällen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6O_3$
C	68.44	68.96 pCt.
H	3.66	3.45 »

Die Entstehung des Anilidonaphtochinonanils aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol und Anilin ist vielleicht am besten durch die Annahme einer vorübergehenden Bildung von  $\beta$ -Naphtochinon zu erklären.

**Bibromanilidonaphtochinonanil.** Dieses Product entsteht aus  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol durch Schmelzen mit einer Mischung von *p*-Bromanilin und salzsaurem *p*-Bromanilin auf dem Wasserbad. Der Körper ist äusserst schwer löslich in Alkohol, leichter in kochendem Benzol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in langen, rothen, verfilzten Nadeln; durch Reiben wird er stark elektrisch.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{14}Br_2N_2O$
Br	32.9	33.2 pCt.

Der Schmelzpunkt der nach beiden Methoden erhaltenen Verbindung wurde bei 235° gefunden.

**Bichloranilidonaphtochinonanil.** Auch beim Schmelzen von *p*-Chloranilin mit  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol wird ein und derselbe Körper vom Schmelzpunkt 217—218° erhalten. Diese Verbindung gleicht dem Bromderivat im Aussehen und im Verhalten gegen Lösungsmittel. Sie entsteht ebenfalls aus Benzolazo- $\alpha$ -naphtol und *p*-Chloranilin.

		Gefunden		Berechnet
	I.	II.	III.	
C	67.02	—	—	67.17 pCt.
H	3.6	—	—	3.56 »
Cl	17.8	17.97	18.05	18.06 »

Sehr bemerkenswerth ist, dass aus *p*-Chlorbenzolazo- $\alpha$ -naphtol und Anilin ein vollkommen chlorfreier Körper entsteht, der sich als identisch erwies mit Anilidonaphtochinonanil.

Wie man aus den geschilderten Verhältnissen ersieht, entsteht unter allen denjenigen Bedingungen, welche in der Benzolreihe zum Azophenin führen, in der Naphtalinreihe ein und dasselbe Anilidonaphtochinonanil. Das letztere ist also als das Azophenin des Naphtalins zu betrachten, durchaus analog der Bildung von Dianilidotoluchinonanil aus Nitroso-*o*-kresol und Anilin.

#### Constitution des Azophenins.

Der Zusammenhang des Azophenins mit dem Chinonanilid ist durch Ueberführung desselben in Anilidoäthoxybenzochinonanil und Anilidomethoxybenzochinonanil mit Sicherheit nachgewiesen. Der Process, welcher aus Nitrosophenol oder Nitrosodimethylanilin und ähnlichen Nitrosobasen zum Azophenin führt, ist genau der gleiche, wie der aus Chinon mit Anilin zum Chinonanilid und Dianilidochinonanil führende. Während bei der Chinonanilidbildung 1 Molekül Chinon in das neue Molekül eintritt und zwei andere als Hydrochinon sich finden, tritt bei der Einwirkung des Nitrosophenols oder Nitrosodimethylanilins auf Anilin 1 Molekül des Nitrosokörpers in die neue



Verbindung ein, während ein zweites Molekül als Amidophenol oder Amidodimethylanilin sich wieder findet. Hr. Otto N. Witt<sup>1)</sup> leugnet zwar die Antheilnahme des Nitrosophenols bei der Bildung des Azopheninmoleküles; da jedoch, wie oben geschildert, weder Dibromnitrosophenol noch Nitroso-*o*-kresol, noch sämtliche drei bekannten Nitrosonaphtole die geringste Spur von Azophenin bilden, so ist die Ansicht von Witt, dass bei den Bildungsweisen des Azophenins aus Nitrosokörpern der letztere einfach sich wie ein Oxydationsmittel verhält und das Azophenin lediglich dem Anilin seine Entstehung verdanke, durch das Experiment definitiv beseitigt. Es soll damit keineswegs die Behauptung aufgestellt werden, dass Azophenin überhaupt nicht durch Oxydation von Anilin entstehen könne, da man bekanntlich auch bei der Fuchsinerschmelze Induline erhält, welche letztere ja aus vorhergebildetem Azophenin entstanden sein können.

Was die Zusammensetzung des Azophenins anbetrifft, so hatten wir in der ersten Abhandlung die Formel  $C_{36}H_{29}N_5$  in Uebereinstimmung mit Witt adoptirt und fanden dieselbe durch die Bildung von Monochlorazophenin und Tetrabromazophenin des weiteren bestätigt. Im Verlauf der Arbeit fanden wir jedoch, dass die gefundenen Zahlen für das Azophenin, Hydrazophenin, Oxyazophenin, Monochlorazophenin und Trichlorazophenin ebenso gut, und zum Theil noch besser, für die Zusammensetzung des Azophenins  $C_{30}H_{24}N_4$  sprechen. Nur die für Tetrabromazophenin gefundenen Werthe stimmen besser für  $C_{36}H_{25}Br_4N_5$  als für die Formel  $C_{30}H_{21}Br_3N_4$ .

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{36}H_{25}Br_4N_5$	$C_{30}H_{21}Br_3N_4$	(Massao Ikuta)	
C	50.7	53.1	51.2	50.9 pCt.
H	2.9	3.0	3.3	3.4 >
N	8.2	8.2	8.1	— >
Br	37.9	35.4	37.87	37.6 >

Diese Abweichung der Zahlen für das gebromte Azophenin musste um so auffälliger erscheinen, als das nach der gleichen Methode dargestellte Chlorproduct mit der Formel  $C_{16}H_{25}Cl_4N_5$  nicht vereinbar ist.

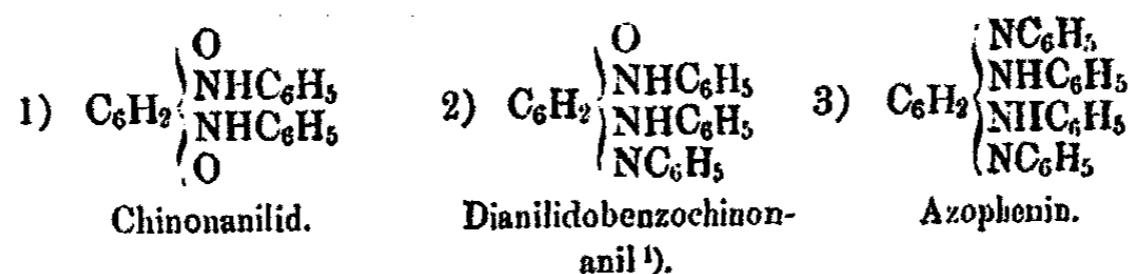
Dies führte zur Vermuthung, dass das sogenannte Tetrabromazophenin nicht ganz rein gewesen ist.

Wir wurden in dieser Vermuthung bestärkt, als wir das Tetrabromazophenin wiederholt darstellten und bei dem Product, trotzdem es immer schön krystallisirt war und immer demselben Schmelzpunkt zeigte, erheblich schwankende Zahlen erhielten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2659.

Bei einer Darstellung erhielten wir 35.7 pCt. Brom, bei einer zweiten 37.4, 37.1, bei einer dritten gar 39.6 pCt. Brom. Alle Reinigungsmethoden, welche wir versuchten, um zu einem constant zusammengesetzten Product zu gelangen, scheiterten. Wir hoffen mit grossen Mengen Materials diesen Punkt aufzuklären.

Alle übrigen untersuchten Abkömmlinge des Azophenins drängen vielmehr zu der Ueberzeugung, dass das Azophenin die Zusammensetzung  $C_{30}H_{24}N_4$  besitzt. Die intimen Beziehungen, die zweifellos zwischen dem Chinonanilid und dem Azophenin bestehen, geben der Vermuthung Raum, dass dieser Körper als Dianilidochinondianil zu betrachten ist; man hat dann folgende Abkömmlinge des Chinons:



War diese Auffassung stichhaltig, so musste man erwarten, auch aus Chinonanilid Azophenin gewinnen zu können; dies ist in der That nach einigen Versuchen, welche Herr Dr. A. Blank angestellt hat, der Fall. Zunächst wurde constatirt, dass Chinonanilid beim Schmelzen mit salzsaurem Anilin und Anilin auf  $170^\circ$  Indulin bildet; unterbricht man den Versuch, nachdem die Schmelze anfängt blau zu werden, kocht dann zunächst mit verdünntem Alkohol, hierauf mit heissem Wasser aus, so giebt der Rückstand beim Auskochen mit absolutem Alkohol Krystalle von Azophenin, welches, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, bei  $241^\circ$  schmolz und die für Azophenin so charakteristische Reaction mit Schwefelsäure, sowie die Fluorindinreaction gab.

Otto N. Witt hält das Azophenin für einen Azokörper, weil dasselbe mit Zinn und Salzsäure Anilin liefert. Dass diese Betrachtungsweise zum mindesten gewagt ist, ergibt sich aus unseren Versuchen, da das Azophenin auch durch concentrirte Säuren ohne Reductionsmittel Anilin abspaltet. Herr Witt leugnet ferner die Anwesenheit von Imidogruppen im Azophenin, weil dasselbe beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat liefert; es ist zwar vollkommen richtig, dass Azophenin der Einwirkung von Essigsäureanhydrid einen grossen Widerstand entgegensetzt; erst bei  $180^\circ$  tritt Einwirkung ein; aber auch das Chinonanilid zeigt dieselbe Hartnäckigkeit gegenüber Essigsäureanhydrid; selbst beim Erhitzen auf  $180^\circ$  unter Druck reagirten Chinonanilid und das Anhydrid nicht miteinander.

<sup>1)</sup> Siehe Zincke und v. Hagen, diese Berichte XVIII, 787.

Trotzdem muss man nach den Versuchen von A. W. Hofmann und Zincke annehmen, dass das Chinonanilid zwei Imidogruppen enthält.

Wir bemerken noch, dass wir die Versuche über die Naphtochinonanilide nicht fortsetzen werden, da Hr. Zincke dies Gebiet mit so schönem Erfolge bearbeitet.

Auch bei dieser Untersuchung erfreuten wir uns wieder der ausgezeichneten Unterstützung des Herrn Dr. Sigmund Hegel.

### 118. Otto Fischer und Eduard Hepp: Paranitrosoanilin.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Darstellung dieser Substanz ist bereits früher beschrieben (diese Berichte XX, 2477); wir wollen noch hinzufügen, dass die Ausbeute ca. 50 pCt. beträgt. Ebenso wurde bereits mitgeteilt, dass das Nitrosoanilin sich beim Kochen mit Natronlauge in Ammoniak und Nitrosophenolnatrium zersetzt. Die Salze der Nitrosobase mit Mineralsäuren lösen sich leicht in Wasser mit gelber Farbe.

In einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Nitrosoanilin erzeugt salpetersaures Silber einen rothbraunen Niederschlag.

Natriumsalz. Analog dem *p*-Nitrosomonomethylanilin giebt auch das Nitrosoanilin eine Natriumverbindung. Wird dasselbe in Alkohol gelöst und zu der concentrirten Lösung eine Auflösung von 1 Molekül Aetznatron in absolutem Alkohol hinzugefügt, so schlägt die Farbe der Lösung sofort in dunkelgelb um und durch vorsichtigen Zusatz von Aether erhält man eine gelbe krystallinische Masse des Natriumsalzes. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung:



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	40.3	—	40 pCt.
H	5.5	—	5 „
Na	12.8	12.8	12.7 „

Dass die Verbindung wirklich Krystallwasser enthält, wurde auch durch die Thatsache bestätigt, dass vollkommen wasserfreies Natriumalkoholat die Verbindung nicht erzeugt, wohl aber auf Zusatz einiger Tropfen Wasser zu der alkoholischen Lösung.

*p*-Phenylendiamin. Reducirt man Nitrosoanilin mit Zinn und Salzsäure, so entsteht glatt *p*-Phenylendiamin vom Schmelzpunkt 140°.

### Nitrosoanilin und salzsaures Hydroxylamin.

Versetzt man Nitrosoanilin in nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, welches in stark verdünntem Alkohol gelöst ist, und lässt diese Lösung etwa 1 Stunde kalt stehen, so ist die grüne Farbe verschwunden. Man giesst nun die helle Lösung in Wasser, woraus sich dann feine weisse Nadeln abscheiden. Dieselben erwiesen sich als identisch mit dem von Nietzki und Kehrmann dargestellten Chinondioxim (diese Berichte XX, 612). Die Identität ergab sich durch die Uebereinstimmung in allen den für Chinondioxim charakteristischen Eigenschaften; durch Ferricyankalium wurde in alkalischer Lösung das Dinitrosobenzol erhalten.\*)

### Nitrosoanilin und salzsaures Phenylhydrazin.

3 g Nitrosoanilin, in Alkohol gelöst, wurden mit 5 g salzsaurem Phenylhydrazin, in Wasser gelöst, zusammengebracht und in der Kälte stehen gelassen. Die grüne Farbe der Lösung verschwindet allmählich und es beginnt, besonders auf Zusatz von Wasser, die Ausscheidung von gelben Nadeln; dieselben sind in Wasser und in Alkalien fast unlöslich. Verdünnte Säuren färben den Körper roth, ohne ihn zu lösen. Beim Kochen mit Wasser, sowie mit Säuren und Alkalien tritt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schmilzt die Substanz unter lebhafter Zersetzung gegen 125°. Beim raschen Erhitzen explodirt der Körper. Der Analyse gemäss scheint die Verbindung durch Addition von 1 Molekül Nitrosoanilin mit 1 Molekül Phenylhydrazin entstanden zu sein. Leider gab der Körper in Folge seiner spontanen Zersetzung keine scharfen Zahlen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{14}N_4O$
	I.	II.	
C	63.4	—	62.6 pCt.
H	5.1	—	6.0 »
N	—	24.6	24.3 »

Auch diese Reaction scheint allen Nitrosobasen zuzukommen; untersucht wurden Nitrosomonomethylanilin, Nitrosomonoäthylanilin, Nitrosodiphenylamin und Nitrosodimethylanilin; bei dem aus letzterer Substanz entstehenden Phenylhydrazinproduct, welches auch von H. v. Pechmann (diese Berichte XX, 2544) flüchtig erwähnt wird,

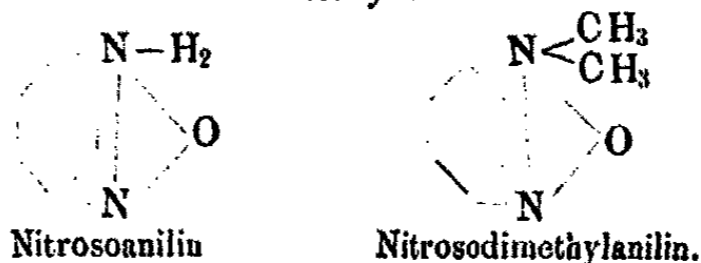
\*) Anmerkung. Wie es scheint, lassen sich nach dieser Reaction alle *p*-Nitrosobasen in Chinondioxime überführen; so erhielten wir nach circa 8 tägigem Stehen der Lösung von Nitrosodimethylanilin und salzsaurem Hydroxylamin in verdünntem Alkohol ebenfalls Chinondioxim, wenn auch nicht in besonders guter Ausbeute; ferner gaben *p*-Nitrosomonomethylanilin sowie *p*-Nitrosodiäthylanilin erhebliche Quantitäten desselben Chinondioxims.

wurden gut stimmende Analysen für ein Additionsproduct aus 1 Mol. Nitrosodimethylanilin und 1 Mol. Phenylhydrazin erhalten. Es wird hierüber später berichtet werden.

#### Azophenin aus Nitrosoanilin.

Nitrosoanilin giebt mit 1 Theil salzsaurem Anilin und 5 Theilen Anilin bei 80—100° einige Stunden erhitzt reichliche Mengen von Azophenin vom Schmelzpunkt 240°. Dieses Azophenin ist in allen Eigenschaften identisch mit dem zuerst von Kimich aus Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin erhaltenen Product.

Wie man aus den beschriebenen Thatsachen ersieht, besteht eine vollkommene Analogie zwischen Nitrosoanilin und dem von Baeyer und Caro entdeckten Nitrosodimethylanilin:



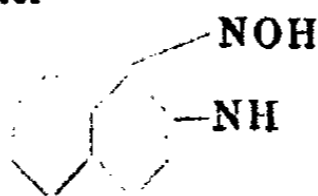
Den Uebergang, den das Nitrosophenol beim Erwärmen mit Ammoniaksalzen in Nitrosoanilin zeigt, fanden wir auch bestätigt bei einer ganzen Reihe anderer Nitrosophenole, z. B. von Nitroso-*o*- und *m*-kresol, ferner auch bei den Nitrosonaphtolen. Von diesen letzteren reagirt das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol nach den Versuchen von M. Ilinski am leichtesten mit Ammoniak. Wir bemerkten schon früher, dass das von Ilinski beschriebene Product als  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin zu betrachten sei. Dies ergibt sich aus der vollkommenen Identität des Productes, welches aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol mit Aethylamin entsteht, mit der secundären Basis, welche man aus  $\beta$ -Aethylnaphtylnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure erhält. Man braucht nur Nitroso- $\beta$ -naphtol mit verdünntem überschüssigem Aethylamin in wässriger Lösung einige Stunden stehen zu lassen, so scheiden sich schöne grüne Blättchen ab, vom Schmelzpunkt 120—121°, welche vollkommen identisch sind mit dem (diese Berichte XX, 2471) beschriebenen Product.

Dass dieser Körper wirklich eine secundäre Base ist, ergibt sich aus der Bildung des entsprechenden Nitrosoamins. Letzteres erhält man durch Versetzen der Auflösung der grünen Substanz in verdünnter Schwefelsäure mit überschüssiger Natriumnitritlösung als gelblich weisse Nadeln von wollartiger Beschaffenheit. Derselbe giebt die charakteristische Liebermann'sche Reaction und zersetzt sich bei 105°.

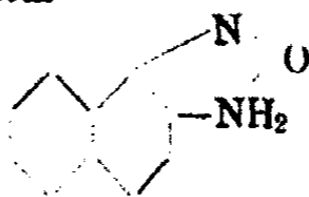
Gefunden	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2$
N 18.48	18.34 pCt.

Das von M. Ilinski aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol mit Ammoniak erhaltene Product muss demgemäss primäre Base sein, womit auch

das Verhalten der Substanz vollkommen im Einklang steht. Die von Ilinski aufgestellte Formel



muss daher durch die Form



ersetzt werden.

Bei der Ausführung der obigen Versuche erfreuten wir uns der ausgezeichneten Unterstützung des Hrn. Dr. S. Hegel.

#### 119. W. Grünwald und Victor Meyer: Untersuchungen über die Dampfdichte des Eisenchlorids bei verschiedenen Temperaturen.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

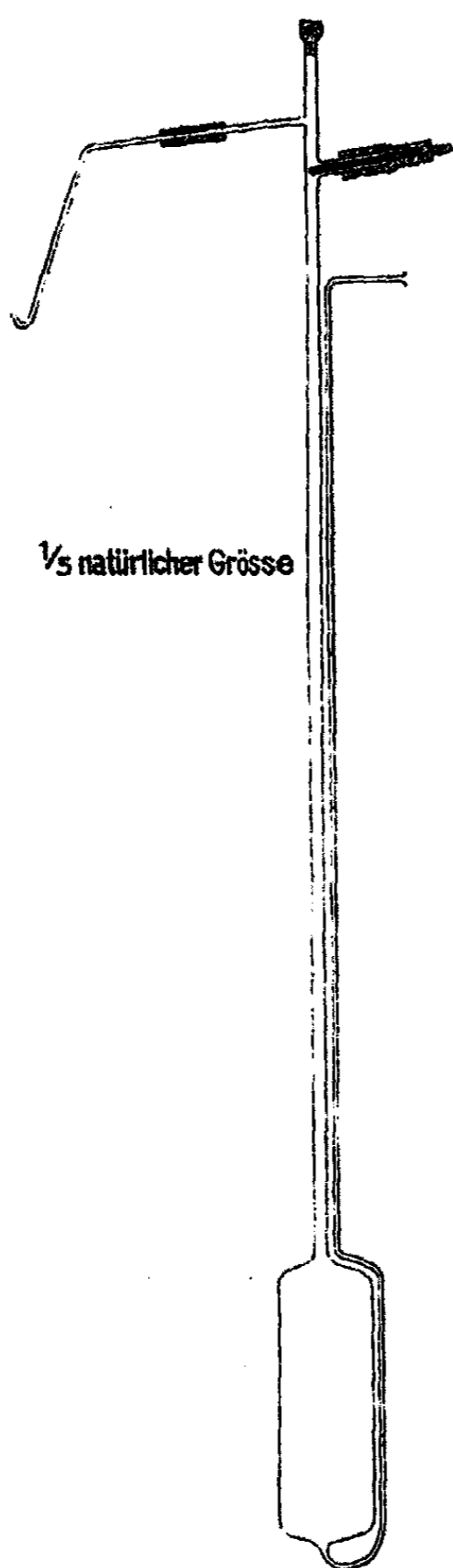
Vor Kurzem hat der Eine von uns<sup>1)</sup> die Gründe dargelegt, aus welchen die älteren Dichtebestimmungen des Eisenchloriddampfs als entscheidend für die Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  nicht mehr angesehen werden können. Wir haben deshalb eine ausführliche Untersuchung über die Molecularformel des Eisenchlorids angestellt.

Das zu den Versuchen benutzte Eisenchlorid wurde erhalten, indem wir feinen Eisendraht im trockenen Chlorstrom in einer Glasröhre schwach erhitzen und das Product alsdann sublimierten, wobei sich das gebildete Eisenchlorid in hexagonalen Blättchen von cantharidengrüner Farbe im auffallenden Lichte und purpurrother Farbe im durchfallenden Lichte in dem kälteren Theil der Röhre absetzte. Vermittelt eines Glashakens wurde das sublimirte Eisenchlorid aus der Glasröhre in ein heisses trockenes Präparatenröhrchen gestossen, das durch einen Gummischlauch fest an die Glasröhre geschlossen war. Das so erhaltene Präparat war nach dem Ergebniss der Analyse völlig trocken und rein.

0.1404 g Eisenchlorid gaben 0.0695 g Eisenoxyd entsprechend 34.65 pCt. Eisen, und 0.3732 g Chlorsilber entsprechend 65.76 pCt. Chlor.

	Ber. für $\text{FeCl}_3$	Gefunden
Fe	34.46	34.65 pCt.
Cl	65.54	65.76 »

<sup>1)</sup> Biltz und V. Meyer, diese Berichte XXI, 23.



$\frac{1}{5}$  natürlicher Grösse

Wir bestimmten zunächst die Dichte des Eisenchlorids im siedenden Schwefel, zu dessen Aufnahme wir eine eiserne, unten geschlossene Röhre von 620 mm Höhe, 60 mm Durchmesser (im Lichten) und 5 mm Wandstärke benutzten. In dieser wurde in einem, durch sechs grosse Bunsenbrenner geheizten Lothar Meyer'schen Luftbade Schwefel zum lebhaften Sieden erhitzt.

Der zur Bestimmung benutzte Victor Meyer'sche Dampfdichte-Apparat hatte einige Modificationen erhalten. Damit einmal die ganze Birne vollständig gleichmässig erhitzt sei und ganz im siedenden Schwefel sich befinde, wandten wir einen Apparat an, dessen Birne eine Höhe von nur 125 mm und einen Durchmesser von 45 mm, während der ganze Apparat eine Länge von 670 mm hatte.

Zur bequemeren Füllung des Apparates mit Stickgas wurde nicht mehr wie früher eine bis auf den Boden des Apparates gehende Röhre benutzt, sondern ein Gasleitungsrohr (siehe die Zeichnung), das, an den Boden der Birne angeschmolzen und unten direct umgebogen, längs der Wandung des Apparates entlang lief und etwa in Höhe der Fallvorrichtung rechtwinkelig geknickt war<sup>1)</sup>.

Ausserdem hatten wir den Apparat mit der an anderem Orte<sup>2)</sup> von V. Meyer und Biltz beschriebenen einfachen neuen Fallvorrichtung versehen, deren Einrichtung aus der Figur

verständlich ist; sie wirkt, indem der seitlich eingeschobene, in einen

<sup>1)</sup> Diese Vorrichtung entspricht der Einrichtung des von Meusching und V. Meyer construirten Platinapparates. An gläsernen Dampfdichtbestimmungs-Apparaten ist sie zuerst von H. Biltz und mir bei Versuchen über die wechselnde Dichte des Schwefels angebracht worden, über die bald berichtet werden soll. V. M.

<sup>2)</sup> Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. f. Göttingen, 1888, No. 2, p. 19.

eng anschliessenden Kautschuckschlauch eingezwungte Glasstab mit dem Schlauch für einen Augenblick zur Seite gezogen wird, so dass das Eimerchen, bei geschlossen bleibendem Apparat, aus dem kleinen Warteraum in die heisse Birne stürzt. — Der Apparat wurde so tief in das Schwefelbad eingeführt, dass der siedende Schwefel denselben bis zu einer Höhe von 400 mm umgab, mithin die ganze Birne sicher auf eine Temperatur von 448° erhitzt wurde. Controlbestimmungen mit reinem Jod zeigten, dass der Apparat normal functionirte.

Die Bestimmungen mit Jod ergaben:

Angewandtes Jod g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometerstand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.1221	8	742.5	11.5	8.752
0.1324	8.5	743	12.2	8.949

Die berechnete Dichte des Jod ist 8.8.

Sobald der Schwefel constant siedete, liessen wir durch das am Boden der Birne angebrachte Gaszuleitungsrohr in den Apparat reinsten Stickstoff einströmen, der durch glühendes Kupfer vom Sauerstoff und durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid von Feuchtigkeit befreit war; während dessen tauchte das Gasenbindungsrohr in die Sperrflüssigkeit ein. War nach 15 Minuten sicher alle Luft aus dem Apparat verdrängt, so wurde unter fortgesetztem Einleiten von Stickstoffgas der die Fallvorrichtung luftdicht verschliessende enge Korkstopfen gelüftet und das Eimerchen mit der Substanz rasch in den Warteraum eingeführt. Um auch aus diesem jede Spur von Luft zu verdrängen, liessen wir das Stickgas kurze Zeit durch den Warteraum streichen, setzten alsdann unter weiterem Einleiten von Stickgas den Korkstopfen fest ein und verschlossen das Stickgas-Zuleitungsrohr mit einer Klemmschraube. Sobald jetzt das Volumen vollständig constant geworden war, liessen wir das Substanzeimerchen in die Birne fallen. Die Füllung des Eimerchens geschah in der von V. und C. Meyer<sup>1)</sup> angegebenen Weise.

#### I. Versuche im Schwefeldampf (448° C.).

Die Vergasung verlief regelmässig aber nur mässig rasch. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Gasenbindungsrohr mittelst Klemmschraube luftdicht verschlossen, die Klemmschraube des Stickgaszuleitungsrohrs geöffnet, und der Apparat unter Stickstoffdruck langsam erkalten gelassen. Das Eisenchlorid fand sich nach dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1198.



Erkalten in grossen sechseckigen Blättern sublimirt; die Birne wurde mit destillirtem Wasser ausgespült und dies gab eine klare hellgelb gefärbte Lösung, die mit Ferrocyankalium und Salzsäure einen dicken blauen Niederschlag, mit Ferricyankalium und Salzsäure jedoch nicht die geringste Reaction auf Ferrosalze zeigte.

Die Dichtebestimmungen verliefen vollständig glatt und ergaben folgende Werthe:

Angewandtes Chlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometerstand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0864	9	742	6.7	10.675
0.1271	9.5	741	10.0	10.559
0.1324	9.5	741.4	10.75	10.227
0.0884	9.5	753	6.5	10.487

Im Mittel ergibt sich die gefundene Dampfdichte als 10.487 bei 448°.

Aus diesen, wie wir glauben, völlig einwurfsfreien Bestimmungen folgt, dass schon bei der Siedetemperatur des Schwefels die Dichte des Eisenchlorids etwas kleiner ist, als der Formel  $Fe_2Cl_6$  — welche 11.2 verlangt — entspricht. Bei niedriger Temperatur zu arbeiten war ausgeschlossen, da schon im Schwefeldampf die Vergasung nicht sehr rasch vor sich ging, und sie wäre daher bei einer, selbst nur wenig niedriger liegenden Temperatur entschieden langsamer verlaufen, als es bei einer normalen Bestimmung der Fall sein darf.

## II. Versuche im Dampfe von Phosphorpentasulfid (518° C.).

Als Erhitzungsflüssigkeit bei höherer Temperatur benutzten wir kochenden Schwefelphosphor,  $P_2S_5$ , vom Siedepunkt 518°<sup>1)</sup>. Ein Gemisch von 2 Theilen rothem Phosphor und 5 Theilen Schwefelblumen wurde in einer gusseisernen Röhre, welche die gleichen Dimensionen wie die bei den ersten Versuchen angewandte besass, zum Sieden erhitzt. Der Lothar Meyer'sche Ofen genügte hier nicht mehr, um die Heizflüssigkeit zu genügend lebhaftem wallenden Sieden zu bringen, wohl aber ein gut regulirbarer Perrot'scher Gasofen. Der Schwefelphosphor siedete in demselben so stark, dass er sich beim Oeffnen der Röhre, die durch einen zweitheiligen Deckel lose verschlossen war, jedesmal entzündete. Wir arbeiteten nun genau, wie bei den ersten Versuchen. Wir nahmen 3 Bestimmungen

<sup>1)</sup> H. Goldschmidt, diese Berichte XV, 303.

vor, die völlig regelrecht verliefen und übereinstimmende Werthe lieferten:

Angewandtes Chlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometerstand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.10145	15.5	744	9.1	9.497
0.11995	16	743	10.65	9.607
0.1349	15.5	740.5	12	9.601

Im Mittel ergibt sich demnach die Dichte zu 9.569 bei 518°.

Obwohl nach dem Erkalten des Apparats unter Stickgasdruck das Eisenchlorid in schönen, sechsseitigen Blättchen sublimirt war, hatte doch eine geringe Zersetzung des Eisenchlorids stattgefunden, da die durch Ausspülen der Birne erhaltene hellgelbe Lösung mit Ferricyankalium und Salzsäure eine Reaction auf Ferrosalze ergab. Wir suchten die Grösse dieser Zersetzung zu constatiren, indem wir durch directe Titrirung mit übermangansaurem Kali den Gehalt der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung an Eisenoxydulsalz bestimmten. Der Gesamtgehalt an Eisensalzen wurde darauf, nach vorheriger Reduction mit chemisch reinem Zink und Schwefelsäure, in derselben Lösung volumetrisch festgestellt.

Die Bestimmung ergab, dass ungefähr ein Zehntel des angewandten Eisenchlorids als Oxydulsalz im Apparate vorhanden war.

Natürlich können diese und die bei den folgenden Versuchen angestellten titrimetrischen Bestimmungen nicht entscheiden, wie gross die Zersetzung des Eisenchlorids in Eisenchlorür und Chlor im Augenblick der Dichtebestimmung ist; denn beim Erkalten des Apparats wird freies Chlor und Eisenchlorür sich jedenfalls wieder vereinigen zu Eisenchlorid, und zwar in verschiedenem Maasse, je nachdem bei der Condensation der Dämpfe die Eisenchlorürkrystalle zufällig mehr oder weniger von Eisenchloridkrystallen umhüllt werden.

### III. Versuche im Zinnchlorürdampfe (606° C.)<sup>1)</sup>.

Käufliches Zinnchlorür wurde durch allmähliches Eintragen in einen hessischen Tiegel, den wir in einem Kohlenofen erhitzen, entwässert. Wir steigerten die Temperatur bis zum ruhigen Fluss der Masse, die alsdann auf eine Metallplatte ausgegossen wurde.

Eine eiserne Röhre konnte für die Versuche mit Zinnchlorür nicht angewandt werden, da letztere das Eisen stark angreift. In einem

<sup>1)</sup> H. Biltz und V. Meyer, diese Berichte XXI, 22 und Göttingen, Nachrichten 1888, 19.

hessischen Tiegel von 195 mm Höhe und 15—20 mm Wandstärke wurden für jeden Versuch 500 g entwässertes Zinnchlorür zum Sieden erhitzt und hierbei genau so verfahren, wie es Biltz und V. Meyer in ihrer ausführlichen Abhandlung über die Siedepunktsbestimmung des Zinnchlorürs beschrieben. Der bei diesen Bestimmungen benutzte Dampfdichte-Bestimmungsapparat hatte eine Birne von nur 120 mm Höhe, und der Dampfdichte-Bestimmungsapparat wurde bis zu 150 mm Höhe von den Dämpfen des siedenden Zinnchlorürs umgeben. Der hessische Tiegel wurde in einem kleinen Kohlenofen erhitzt und mit einem gut passenden, durchbohrten Eisenblechdeckel versehen. Sobald die Temperatur in der Birne vollständig constant geworden, wurde in genau derselben Weise wie früher operirt. Die Verdampfung des Eisenchlorids verlief erheblich schneller als in den vorhergehenden Versuchen, aber auch hier regelmässig.

6 Versuche ergaben folgende Werthe:

Eingewogenes Eisenchlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.1180	13	742.5	12.2	8.144
0.1000	9.5	732	9.75	8.626
0.0614	13.5	764	5.8	8.678
0.0898	13	762.5	8.8	8.364
0.0774	15	762	7.75	8.265
0.0958	12.5	762	9.55	8.218

Im Mittel ergibt sich also die Dichte 8.383. Das Eisenchlorid war im Apparat, wenn auch nicht so schön wie in den ersten Versuchen, so doch sublimirt. Aber auch hier hatte eine theilweise Zersetzung zu Eisenchlorür stattgefunden. Die titrimetrischen Bestimmungen zeigten, dass nahezu ein Achtel des angewandten Eisenoxydsalzes in Eisenoxydulsalz umgewandelt war.

#### IV. Versuche mit Platinapparat im Perrot'schen Ofen bei circa 750° C.

Um die Dampfdichten bei noch höherer Temperatur zu bestimmen, bedienten wir uns des von Victor Meyer und Mensching<sup>1)</sup> beschriebenen Platinapparates und wurden nun neben den Dampfdichtegleichzeitig Temperaturbestimmungen ausgeführt.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physikal. Chemie I, 145.

Die Temperaturbestimmungen wurden genau in der von Mensching und Victor Meyer beschriebenen Weise vorgenommen. Im Perrot-schen Gasofen (grosses Modell von Wiesnegg in Paris) befand sich eine innen und aussen glasierte Berliner Porcellanröhre von 1200 mm Höhe, 60 mm äusseren und 43 mm inneren Durchmesser, welche die Diffusion von Flammgasen in den Platinapparat verhinderte. Innerhalb dieser Porcellanröhre wurde der Platinapparat mittelst einer eisernen Klammer so aufgehängt, dass die Birne im heissesten Theile der Röhre sich befand. Ein zweitheiliger Chamottedeckel verschloss oben die Porcellanröhre und gestattete, zeitweilig geöffnet, den Platinapparat zu betrachten.

Nachdem wir durch einige Controlbestimmungen mit Quecksilber festgestellt hatten, dass der so aufgestellte Apparat gut functionirte — es wurde für die Dichte des Quecksilberdampfes 6.928 und 6.970 statt 6.913 gefunden<sup>1)</sup> — nahmen wir Dichtebestimmungen mit Eisenchlorid vor.

Drei Dampfdichtebestimmungen, die schnell und regelmässig verliefen, gaben folgende Werte:

Eingewogenes Chlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometerstand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0454	10	764	6.8	5.389
0.0280	10	762.5	4.2	5.391
0.0452	10	764	6.6	5.528

Je zwei mit dem 1. und 2. Versuche verbundene Temperaturbestimmungen zeigten folgende Hitzegrade an:

Inhalt des ganzen Apparates bei 0° und 760 mm Barometerstand = 223.4 ccm.

Inhalt der Compensator bei 0° und 760 mm = 10.8 ccm.

1)

Eingewogenes Quecksilber g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometerstand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0829	10.5	753	9.7	6.928
0.0619	10.5	753	7.2	6.970

Gasvolum im Apparate ccm	Gasvolum im Compen- sator ccm	Barometer- stand mm	Temperatur des Messrohres °C.	Berechnete Versuchs- temperatur °C.
67.6	7.6	764	11	759.8
71.4	7.4	764	11	725
67.2	7.5	762.5	9	775.6
66.6	7.4	762.5	9	770.4

Nach der dritten Bestimmung liessen wir den Apparat, sehr allmählich, vollständig von der Luft abgeschlossen unter Stickgasdruck erkalten und untersuchten alsdann den Inhalt der Birne. Wir erhielten eine klare Lösung, die mit Ferrocyankalium und mit Ferricyankalium einen blauen Niederschlag gab. Beim Titriren mit Kaliumpermanganat fanden wir, dass sich ungefähr ein Drittel des Eisenchlorids zu Eisenchlorür umgesetzt hatte.

#### V. Versuche bei circa 1050° C.

Bei dem folgenden Versuche steigerten wir die Temperatur bis zur hellen Rothgluth des Platins. Sobald das Volumen constant geworden war, massen wir die Temperatur, die nahezu 1077° — bei weiteren Versuchen 1036° — ergab, füllten den Apparat alsdann wieder mit Stickgas und liessen nun eine Dichtebestimmung folgen:

#### Temperaturmessung:

Gasvolumen im Apparat ccm	Gasvolumen im Compensator ccm	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Berechnete Versuchs- temperatur °C.
54.8	7.8	12.5	756.5	1077

#### Dichtebestimmung:

Eingewogenes Eisenchlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0319	10	756.5	4.9	5.307

Die nachfolgende Untersuchung des Birneninhaltes ergab eine Umsetzung von ungefähr ein Drittel des angewandten Eisenoxysalzes zu Eisenoxydulsalz.

Eine weitere Dichtebestimmung bei fast der gleichen Temperatur lieferte ähnliche, wenn auch nicht genau übereinstimmende Werthe.

## Temperaturmessung:

Gasvolumen im Apparat ccm	Gasvolumen im Compensator ccm	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Berechnete Versuchs- temperatur °C.
57.5	8	12	738.5	1036

## Dichtebestimmung:

Eingewogenes Eisenchlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Vordrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0277	12	738.5	4.75	4.915

Die Titrirung ergab, dass etwa ein Fünftel des angewandten Eisenchlorids zu Eisenchlorür sich umgesetzt hatte.

Demnach erhält man bei Temperaturen über 1000° etwas schwankende Zahlen, sowohl für die Dampfdichte als auch für den Grad der Zersetzung des Eisenchlorids, eine Thatsache, die erklärlich ist, wenn man bedenkt, dass in dem auf helle Rothgluth erhitzten Platinapparat sich ein Gemisch aus folgenden Körpern befindet: Stickgas, Eisenchlorid-dampf, mehr oder weniger vollständig vergastet Eisenchlorür<sup>1)</sup>, freies Chlor und Platinchlorür. Je nach der Dauer der Erhitzung des Apparates, der Uebereinanderlagerung der aus den sich verdichtenden Gasen sich absetzenden Chlorür- und Chloridkrystalle und der davon abhängigen Rückbildung von Chlorid aus Chlorür und Chlor u. s. w., wird eine verschiedenartige gegenseitige Umsetzung eintreten und werden verschiedene Zahlenwerthe erhalten.

## VI. Versuche bei circa 1300° C.

ergaben ungefähr dieselben Werthe, wie sie bei 1000° gefunden wurden:

## Dichtebestimmung:

Angewandtes Chlorid g	Barometer- stand mm	Temperatur des Messrohres °C.	Volumen ccm	Gefundene Dichte
0.0279	744.5	8	4.45	5.155
0.0195	744.5	8	7.95	5.115

<sup>1)</sup> Es unterliegt keinem Zweifel, dass das schwer flüchtige Eisenchlorür bei dieser Temperatur noch weit davon entfernt ist, eine constante, von der Temperatur unabhängige Dichte zu besitzen.

## Temperaturmessung:

Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Gasvolumen im Apparat ccm	Gasvolumen im Compensator ccm	Berechnete Ver- suchstemperatur °C.
9.5	744.5	47.3	7.2	1328
9.5	744.5	47.7	7.2	1310

## Dichtebestimmung:

Angewandtes Chlorid g	Barometer- stand mm	Temperatur des Messrohres °C.	Volumen ccm	Gefundene Dichte
0.0324	744	9.5	5.0	5.361
0.0461	744	9.5	7.6	5.019

## Temperaturmessung:

Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Gasvolumen im Apparat ccm	Gasvolumen im Compensator ccm	Berechnete Ver- suchstemperatur °C.
9.5	744	47.0	7.2	1341

In Folge der mit Steigerung der Temperatur unregelmässig zunehmenden Zersetzung des Chlorids zu Chlorür kann natürlich eine regelmässige Dichtencurve bei unseren Versuchen nicht erwartet werden. Während von 448° zu 518° und 606° die Dichte langsam sinkt — bei 448° ist sie 10.5; bei 518°: 9.5; bei 606°: 8.4 — wird sie bei 750° sehr bedeutend kleiner (5.4).

Dies unverhältnismässig rasche Sinken der Dichte zwischen 600° und 750° erschien uns auffallend. Wir glaubten, es könne dieses an einer zersetzenden Wirkung des Platins liegen, und führten deshalb Dichtebestimmungen des Eisenchlorids im Platinapparat bei Temperaturen unter 750° aus. Der Platinapparat wurde in einem Lothar Meyer'schen Luftbade erhitzt, dessen Boden mit einer 20 mm dicken Sandschicht bedeckt war. Wir erreichten so im Luftbade für die Länge der Birne des Platinapparates eine möglichst gleichmässige Erhitzung. Obgleich bei verschiedenen Versuchen ungefähr ein Drittel bis die Hälfte des angewandten Eisenchlorids zu Chlorür geworden war, so erhielten wir doch Werthe, welche von den bei gleicher Temperatur in Glasgefässen erhaltenen nicht erheblich abwichen.

## Temperaturmessung:

Gasvolumen im Apparate	Gasvolumen im Compensator	Temperatur des Messrohres	Barometer- stand	Berechnete Ver- suchstemperatur
ccm	ccm	°C.	mm	°C.
82.7	10.3	13.5	745.5	612]

## Dichtebestimmung:

Eingewogenes Eisenchlorid	Temperatur des Messrohres	Verdrängtes Gasvolumen	Barometer- stand	Gefundene Dampfdichte
g	°C.	ccm	mm	
0.0434	15	4.6	745.5	7.929

## Temperaturmessung:

Gasvolumen im Apparate	Gasvolumen im Compensator	Temperatur des Messrohres	Barometer- stand	Berechnete Ver- suchstemperatur
ccm	ccm	°C.	mm	°C.
79.7	10	11	747.5	645

## Dichtebestimmung:

Eingewogenes Eisenchlorid	Temperatur des Messrohres	Verdrängtes Gasvolumen	Barometer- stand	Gefundene Dampfdichte
g	°C.	ccm	mm	
0.0299	15	3.75	747.5	6.736
0.0379	12.5	5	746	6.33

(Bei 606° im Zinnchlorürbade und im Glasgefäße erhielten wir 8.4.)

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

Das Eisenchlorid verdampft im Schwefeldampf (448° C.) völlig unzersetzt, seine Dichte ist aber schon bei dieser Temperatur entschieden kleiner als dem Werthe  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  entspricht. Da die Vergasung im Schwefeldampf nicht rasch genug vor sich geht, um Versuche bei noch niedrigerer Temperatur für die Moleculargewichtsbestimmung zulässig erscheinen zu lassen, so folgt, dass eine Tempe-



ratur, bei der das Eisenchlorid die Molecularformel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  besitzt, nicht existirt, und dass sein Moleculargewicht von Beginn der Vergasung an kleiner —, folglich =  $\text{FeCl}_3$  ist.

Freilich, ausser diesem indirecten Beweis lässt sich ein positiver für jene Moleculargrösse, — wie er von Nilson und Pettersson für das Aluminiumchlorid erbracht ist — für das Eisenchlorid aus unseren Versuchen nicht sicher ableiten, da das Salz schon bei  $518^\circ$  merklich in Chlorür übergeht und diese Zersetzung mit steigender Temperatur zunimmt. Dass wir bei  $750^\circ$  und  $1077^\circ$  Werthe erhielten, die ziemlich genau auf die Formel  $\text{FeCl}_3$  stimmen — 5.4 und 5.3 statt dem berechneten 5.6 — kann, in Rücksicht auf die erhebliche Chlorürbildung, nicht als Beweis angesehen werden. — Mit grossem Interesse sehen wir nun den Dichtebestimmungen des Eisenchlorürs entgegen, welche die HH. Nilson und Pettersson — nach gütiger Privatmittheilung — demnächst ausführen werden.

Bei den beschriebenen Versuchen war schon bei  $518^\circ$  eine Dissociation des Eisenchlorids constatirt worden. Es erschien möglich, dass diese Zersetzung aufgehoben oder verringert werden würde in einer Atmosphäre, die aus einer der Substanzen besteht, in welche das Chlorid durch seine Dissociation zerfällt. Durch diesen Kunstgriff gelang es bekanntlich Wurtz, das Phosphorpentachlorid unzeretzt zu vergasen. Wir führten deshalb noch eine Reihe von

Dichtebestimmungen in einer Chloratmosphäre  
bei  $448^\circ$  und  $518^\circ$

aus. Ein bequemes Verfahren für derartige Dichtebestimmungen ist vom Einen von uns vor 8 Jahren ausgearbeitet, jedoch nicht näher beschrieben worden. Dasselbe ermöglicht, das Volumen des verdrängten Chlors — das sich über Wasser nicht auffangen lässt — dadurch zu ermitteln, dass man es aus dem Dichtebestimmungs-Apparat in ein geräumiges Reservoir treten lässt, das mit trockener Luft von unveränderlicher Temperatur gefüllt ist. Die aus diesem Reservoir durch das Chlorgas verdrängte Luft — die nur ein relativ geringer Bruchtheil des Reservoirinhalts sein darf — wird in der gewöhnlichen Weise über Wasser aufgesammelt und gemessen.

Wir benutzten den zu Anfang beschriebenen gläsernen Dampfdichtebestimmungs-Apparat, an welchem an Stelle des Gasentbindungsrohres ein Gabelrohr angebracht war, das einerseits in eine Wanne mit Natronlauge, andererseits in das Reservoir — einen 200 ccm fassenden, vertical stehenden Cylinder — führte, der am oberen Ende zu einem Gasentbindungsrohr ausgezogen war. Um die Temperatur des Reservoirs constant zu erhalten, wurde dasselbe mit einem Mantel versehen, durch welchen wir ununterbrochen Wasserdampf strömen liessen.

Das überschüssige, zur Füllung des Apparates dienende Chlor wurde, bei abgesperrtem Reservoir, in die Natronlauge geleitet, um Belästigung zu vermeiden. Nachdem der Apparat ganz mit reinem, luftfreiem Chlor erfüllt war, ward die Communication mit dem Laugegefäss unterbrochen und diejenige mit dem Reservoir hergestellt.

Die ersten Dichtebestimmungen stellten wir im siedenden Schwefel an und arbeiteten in Bezug auf Erhitzung des Apparates etc. genau in der früher beschriebenen Weise.

Saures chromsaures Natrium und Salzsäure lieferten uns reines Chlorgas, welches durch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde. Nachdem der chlorgefüllte Apparat constante Temperatur angenommen hatte, lüfteten wir den Stopfen, der die Fallvorrichtung verschliesst, brachten das Substanzeimerchen in den Warteraum und liessen kurze Zeit das Chlor durch den Warteraum strömen; somit war auch der obere Glastheil des Apparates völlig mit luftfreiem Chlor erfüllt. Dann liessen wir das Eimerchen hinabstürzen.

Zwei Dichtebestimmungen, die wir so in einer Chloratmosphäre im Schwefelbade ausführten, lieferten nahezu gleiche Werthe — 10.6, und 10.7 — wie die Bestimmungen, die wir in einer Stickgasatmosphäre bei gleicher Temperatur ausgeführt hatten — 10.49.

Eingewogenes Chlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0454	12.5	747	3.55	10.68
0.0532	13.5	739	4.25	10.62

Auch bei der Temperatur des siedenden Phosphorpentasulfids erhielten wir Werthe, die nahezu mit den im Stickgas ausgeführten Bestimmungen übereinstimmen.

Eingewogenes Chlorid g	Temperatur des Messrohres °C.	Barometer- stand mm	Verdrängtes Gasvolum ccm	Gefundene Dampfdichte
0.0790	16	744	7.5	8.979
0.0652	10	744	5.7	9.484

Die Vergasung des Eisenchlorids in einer Chloratmosphäre führt also zu Resultaten, die mit den in der Stickgasatmosphäre erhaltenen übereinstimmen.

Durch die ausgezeichnete Untersuchung von Nilson und Pettersson über das Aluminiumchlorid<sup>1)</sup>, sowie durch die vorstehende Arbeit über das Eisenchlorid kann nunmehr die Annahme einer Vierwerthigkeit der Metalle der Eisengruppe als beseitigt angesehen werden, nachdem V. und C. Meyer schon 1879 für das Indiumchlorid die Formel  $\text{InCl}_3$  nachgewiesen haben. Indem ich diese erfreuliche Vereinfachung unserer theoretischen Anschauungen constatire, muss ich zugleich mein Bedauern darüber aussprechen, dass ich selbst<sup>2)</sup> im Jahre 1879 durch — allerdings nur 2 — Versuche über das Eisenchlorid, welche ich jetzt nicht mehr als maassgebend betrachten kann, zur Befestigung der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  beigetragen habe.

Nachdem Nilson und Pettersson für das Aluminiumchlorid — über dessen Dampfdichte vor ihnen nur Deville und Troost gearbeitet hatten — die Formel  $\text{AlCl}_3$  sicher nachgewiesen haben, wird wohl Niemand anstehen, auch dem Bromid und Jodid die Formeln  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{AlJ}_3$  zu ertheilen. Ich möchte indessen daran erinnern, dass die Dichtebestimmungen von Deville und Troost<sup>3)</sup> für diese beiden Körper bei  $448^\circ$  zu den Werthen  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  und  $\text{Al}_2\text{J}_6$  geführt haben. Es wäre daher gewiss erwünscht, wenn auch diese beiden Substanzen einer neueren Untersuchung auf ihre Dichte unterworfen würden.

Sind für die Halogenverbindungen des Eisens und Aluminiums die Formeln  $\text{Fe}_2\text{R}_6$  und  $\text{Al}_2\text{R}_6$  beseitigt, so liegt doch keine Berechtigung vor, die von Deville und Troost bei ihren Versuchen im Schwefeldampf erhaltenen Dichtezahlen als unrichtig anzusehen. Deville und Troost arbeiteten nach dem Dumas'schen —, Nilson und Pettersson sowie wir nach dem Gasverdrängungsverfahren. Beide Methoden müssen nun zwar bei Körpern, die durch genügende Erhitzung in den normalen Gaszustand versetzt wird, identische Resultate ergeben, nicht aber notwendigerweise bei Dämpfen, die, wie die vorliegenden, noch nicht vergast sind und eine mit der Temperatur wechselnde Dichte besitzen. Da beim Gasverdrängungsverfahren die Dämpfe mit Stickstoff gemischt —, beim Dumas'schen dagegen unverdünnt sind, so ist eine weiter gesteigerte Dichteabnahme bei der ersteren Methode keineswegs unmöglich. Es ist nicht undenkbar, dass aus diesem Grunde Deville und Troost bei  $448^\circ$  höhere und zufällig mit den Formeln  $\text{Al}_2\text{R}_6$  und  $\text{Fe}_2\text{R}_6$  übereinstimmende Werthe erhielten. Nur mit Aluminiumchlorid haben die genannten Forscher auch bei einer anderen Temperatur — im Dampfe siedenden Queck-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemio I, 459.

<sup>2)</sup> V. und C. Meyer, diese Berichte XII, 1199.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 49, 239; Ann. Chem. Pharm. 113, 46.

silbers — gearbeitet; aus welchem Grunde sie hier denselben Werth fanden, wie bei  $448^{\circ}$ , kann zur Zeit nicht angegeben werden. — —

Nachdem die vorstehende Arbeit vollendet, ersehe ich aus dem kürzlich ausgegebenen Hefte 1 der Comptes rendus<sup>1)</sup>, dass Roux und Louise neue Dampfdichtebestimmungen des Aluminiumäthyls vorgenommen haben und aus diesen die Formel  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  ableiten. Ohne eine Kritik dieser Arbeit schon heute auszusprechen, gestatte ich mir doch die Bemerkung, dass ich in derselben einen Beweis für diese Formel nicht erblicke, und dass ich soeben, gemeinsam mit Hrn. Grünewald, mit einer Untersuchung über die Moleculargrösse des Aluminiummethylyls beschäftigt bin, die, obwohl noch nicht ganz abgeschlossen, doch schon jetzt mit Sicherheit ergeben hat, dass Moleküle der Formel  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  bei keiner Temperatur existiren.

Victor Meyer.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

**120. K. Auwers: Ueber die Anwendbarkeit der Raoult'schen Methode der Moleculargewichts-Bestimmung im chemischen Laboratorium.**

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

Vor kurzem hat Hr. Prof. V. Meyer an dieser Stelle auf die Bedeutung der Raoult'schen Methode der Moleculargewichtsbestimmung hingewiesen, deren Anwendbarkeit gelegentlich einer Untersuchung über die isomeren Benzildioxime erprobt wurde.

Umfassende Untersuchungen, welche früher von Blagden<sup>2)</sup>, Rudorff<sup>3)</sup> und Coppet<sup>4)</sup> mit wässrigen Lösungen, in neuester Zeit von Raoult<sup>5)</sup> auch mit einer Reihe von anderen lösenden Medien angestellt worden waren, hatten zur Erkenntniss bestimmter Gesetzmässigkeiten bezüglich des Einflusses geführt, welchen die chemische Natur und die Menge eines gelösten Körpers auf den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels ausüben, und auf dieser Grundlage arbeitete Raoult

<sup>1)</sup> Bd. 106, p. 73.

<sup>2)</sup> Phil. trans. LVIII, 277.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. CXIV, 63; CXVI, 55; CXLV, 599.

<sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [4] XXIII, 366; XXV, 502; XXVI, 98.

<sup>5)</sup> Ann. chim. phys. [5] XX, 217; XXVIII, 133; [6] II, 66, 93, 99, 115; IV, 401; VIII, 289, 317; Compt. rend. CII, 1307.

eine neue Methode der Moleculargewichtsbestimmung aus. Es hatte sich zunächst ergeben, dass ganz allgemein jede Auflösung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Körpers eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes des lösenden Mediums bewirkt, und ferner, dass diese Depression innerhalb gewisser Grenzen und unter gewissen Bedingungen, auf die weiter unten näher eingegangen werden soll, der Menge des gelösten Stoffes direct, der Menge des Lösungsmittels aber umgekehrt proportional ist.

Bezeichnet man mit  $C$  die Depression, welche durch  $P$  Gramm Substanz in  $L$  Gramm Lösungsmittel hervorgebracht werden, mit  $A$  dieselbe Grösse für  $1$  g Substanz und  $100$  g Lösungsmittel, so gilt die Gleichung

$$A = \frac{C \cdot L}{P \cdot 100} \quad (1)$$

Multipliziert man die Grösse  $A$ , welche Raoult den Depressionscoefficienten (coefficient d'abaissement) der betreffenden Substanz für das betreffende Lösungsmittel nennt, mit dem Moleculargewicht der gelösten Substanz  $M$ , so erhält man nach der Gleichung

$$M \cdot A = T \quad (2)$$

die sogenannte »moleculare Depression« des fraglichen Körpers. Für jeden Körper ändert sich der Werth von  $A$ , und folglich auch von  $T$  mit der Natur des Lösungsmittels; dagegen ergab sich aus den genannten Untersuchungen, besonders denen von Raoult, dass bei Anwendung desselben Lösungsmittels der Werth von  $T$  für grosse Klassen chemisch analog zusammengesetzter Stoffe einen constanten, oder doch annähernd constanten Werth annimmt, mit anderen Worten, dass Verbindungen von analoger chemischer Constitution gleiche Moleculardepressionen besitzen.

Raoult fand jedoch noch allgemeinere, umfassendere Gesetzmässigkeiten auf. Berechnet man nämlich nicht die Depression, welche ein Gramm Substanz in  $100$  Gramm Lösungsmittel hervorruft, also die Grösse  $A$ , sondern diejenige Depression, welche durch Auflösung von einem Molekül der betreffenden Substanz in  $100$  Molekülen des Lösungsmittels bewirkt wird, so erhält man, wenn  $M$ , wie früher, das Moleculargewicht des gelösten,  $M_1$  dasjenige des lösenden Körpers ausdrückt, die Gleichung:

$$\frac{M}{M_1} A = \frac{T}{M_1} = T_1 \quad (3)$$

Aus derselben ergibt sich zunächst unmittelbar, dass die neue Grösse  $T_1$  einen constanten Werth besitzt, so lange  $T$  constant bleibt. Führt man aber diese Rechnungen für eine Anzahl verschiedener Lösungsmittel durch, so gelangt man zu dem höchst bemerkenswerthen Ergebniss, dass, obwohl die Grösse  $T$ , wie erwähnt, von einem Medium

zum anderen ihren Werth ändert, und zwar in erheblichster Weise, die Grösse  $T_1$  dennoch mit grosser Annäherung constant bleibt. Bezeichnet man mit  $t_1 t_2 t_3 \dots$  die Werthe von  $T$  für eine Anzahl beliebiger Lösungsmittel; mit  $m_1 m_2 m_3 \dots$  die Moleculargewichte der letzteren, so gilt mithin:

$$\frac{t_1}{m_1} = \frac{t_2}{m_2} = \frac{t_3}{m_3} = \dots = T_1 = \text{Const.} \quad (4)$$

Der Werth der Constanten schwankt nach den Versuchen von Raoult zwischen  $0.59^\circ$  und  $0.65^\circ$  und ist im Mittel gleich  $0.63^\circ$  zu setzen.

In Worten lautet das Gesetz:<sup>1)</sup> Löst man 1 Molekül einer beliebigen Substanz in 100 Molekülen eines beliebigen Lösungsmittels, so wird der Erstarrungspunkt des letzteren um  $0.63^\circ$  herabgedrückt. Dieses Gesetz bezeichnet Raoult mit dem Namen des »allgemeinen Gesetzes der Erstarrung« (loi générale de la congélation).

Dieses Gesetz gilt zunächst für das Temperaturintervall  $0-80^\circ \text{C.}$ , da der Schmelzpunkt aller der von Raoult benutzten Lösungsmittel innerhalb dieser Grenzen lag, während noch zu untersuchen bleibt, ob das Gesetz seine Gültigkeit auch für Medien behält, welche einen höheren oder niedrigeren Schmelzpunkt besitzen. Aber auch innerhalb des bezeichneten Intervalls gilt das Gesetz nicht ausnahmslos. Bei seiner soeben gegebenen Formulirung ist stillschweigend die Voraussetzung gemacht, dass der Werth von  $T$  bei gleichbleibendem Lösungsmittel nicht allein innerhalb grosser Körperklassen constant bleibe, wie dies oben als der Wirklichkeit entsprechend angeführt ist, sondern dass diese Constanz überhaupt für alle Körper gelte. Zieht man nur die organischen Verbindungen in den Kreis der Betrachtung, so scheint es in der That eine Reihe von Lösungsmitteln zu geben, welche letzterer Forderung genügen, d. h. sämtliche organische Substanzen zeigen in ihnen die nämliche moleculare Depression. Bei einer Reihe anderer Medien ist die Bedingung wenigstens für die weitaus überwiegende Mehrzahl der Substanzen erfüllt, während eine kleine Menge von Körpern, — regelmässig Alkohole, Phenole und Säuren —, in denselben Depressionen hervorrufen, welche nur etwa halb so gross sind wie die »normalen« der übrigen Substanzen. Ein gänzlich abweichendes Verhalten von allen übrigen untersuchten Lösungsmitteln, die sämtlich in der erwähnten mehr oder weniger vollkommenen Weise dem »allgemeinen Gesetz der Erstarrung« gehorchen, zeigt jedoch das Wasser, das ja auch in vielen anderen Beziehungen eine besondere Stellung einnimmt. Allerdings besitzen, nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen, alle organischen Substanzen in Wasser eine annähernd

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] II, 92.

gleiche moleculare Depression  $T$ , allein aus derselben berechnet sich nicht der normale Werth  $T_1 = 0.63$ , sondern ein Werth, der etwa zwischen  $0.92^\circ$  und  $1.27^\circ$  schwankt. Noch weniger trifft das allgemeine Gesetz auf wässrige Lösungen anorganischer Substanzen zu, indem bei diesen  $T$  für jede Klasse von Salzen einen besonderen Werth annimmt. Das Verhalten anorganischer Stoffe in anderweitigen Medien ist noch zu wenig untersucht, um eine sichere Beurtheilung zu gestatten.

Bezüglich der Erklärung, welche Raoult von diesen Abweichungen zu geben versucht, sowie bezüglich der theoretischen Speculationen, die er an seine Untersuchungen knüpft, sei auf die Originalarbeiten verwiesen; aus dem Angeführten geht zur Genüge hervor, dass die Gültigkeit des höchst interessanten Raoult'schen Gesetzes, so ausgedehnt dieselbe auch ist, doch keine so vollkommene ist, dass das Gesetz direct in dieser Form als Grundlage für Moleculargewichtsbestimmungen dienen könnte. Für letzteren Zweck wird man vielmehr immer, wie dies Raoult auch angiebt, zunächst durch Versuche mit Substanzen von bekanntem Moleculargewicht den Werth der molecularen Depression  $T$  für eine bestimmte Körperklasse und ein bestimmtes Lösungsmittel feststellen: ist dies geschehen, so findet man das Moleculargewicht jeder beliebigen Substanz, die der nämlichen Körperklasse angehört, indem man experimentell für sie die Grösse  $A$  bestimmt und mit dem gefundenen Werthe in  $T$  dividirt:

$$M = \frac{T}{A}. \quad (5)$$

Soviel über das Princip der Methode. Bemerket sei noch an dieser Stelle, dass Raoult bei der Untersuchung von etwa 150 organischen Verbindungen nur zweimal zu Ergebnissen gelangte, die mit der gebräuchlichen Formulirung der Körper in Widerspruch steht: für Jodoform und Morphin findet er nämlich die Moleculargewichte doppelt so gross, als dieselben allgemein angenommen werden.

So allgemein die Anwendbarkeit der Raoult'schen Methode der Theorie nach sein sollte, so ist dieselbe doch in Wirklichkeit einer gewissen Beschränkung unterworfen und an eine Reihe von Bedingungen gebunden, die in der Praxis wohl berücksichtigt werden müssen und einige Schwierigkeiten verursachen können, zumal wenn es sich darum handelt, in kurzer Zeit mit verhältnissmässig geringen Substanzmengen Moleculargewichtsbestimmungen vorzunehmen, wie dies häufig bei praktisch chemischen Arbeiten der Fall zu sein pflegt. Ohne auf die Einzelheiten der Raoult'schen Untersuchungen einzugehen, mögen hier einige Betrachtungen darüber Platz finden, in wie weit sich die Methode für die Zwecke des Laboratoriums verwerthen lässt, sowie einige Bemerkungen über die Form, in der sie vortheilhaft angewendet



werden kann; hierbei soll der Einfachheit halber ausschliesslich die Bestimmung der Moleculargrösse organischer Verbindungen berücksichtigt werden.

Die erste Bedingung für die Anwendbarkeit der Raoult'schen Methode ist die, dass zwischen der gelösten Substanz und dem lösenden Körper keine chemische Wirkung stattfindet. Ausgenommen sind hierbei die Fälle, in denen die gedachte Wirkung sich auf ein einfaches Zusammentreten der beiden Körper nach bekannten Gewichtsverhältnissen beschränkt, wie z. B. bei der Auflösung eines der Hydratbildung fähigen Körpers in Wasser, oder einer organischen Base in Eisessig u. s. w. Man hat in diesen Fällen nur die Menge  $l$  des Lösungsmittels, welche von den  $Pg$  gelöster Substanz fixirt werden, entsprechend in Rechnung zu bringen, wodurch die Gleichung 1) in die Form

$$A = \frac{c \cdot (L - l)}{(P + l) \cdot 100} \quad (6)$$

übergeht.

Kaum minder wichtig für das Gelingen einer Bestimmung ist eine passende Concentration der Lösung, da nach Raoult die Gleichungen 1) und 2) nur für stark verdünnte Lösungen gelten, während jedoch andererseits die Verdünnung im allgemeinen auch nicht unter ein gewisses Maass herabsinken darf. Dieser Punkt verlangt besondere Aufmerksamkeit, da er sonst leicht Veranlassung zu gänzlich falschen Bestimmungen geben kann. Auch ist derselbe geeignet, in vielen Fällen erhebliche praktische Schwierigkeiten zu schaffen; um dieselben zu verstehen, muss man auf die Natur der hauptsächlichsten, zur Verwendung gelangenden Lösungsmittel und die einzelnen Werthe der molecularen Depression  $T$  für dieselben etwas näher eingehen.

Als lösende Mittel benutzte Raoult im Laufe seiner Untersuchungen Wasser (Erstarrungspunkt  $0^{\circ}$ ), Benzol ( $4.96^{\circ}$ ), Nitrobenzol ( $5.28^{\circ}$ ), Aethylenbromid ( $7.92^{\circ}$ ), Ameisensäure ( $8.52^{\circ}$ ), Essigsäure ( $16.75^{\circ}$ ), Thymol ( $48.55^{\circ}$ ) und Naphtalin ( $80.10^{\circ}$ ). Zu allgemeinerer Anwendung empfehlen sich von denselben nur Wasser, Benzol und Eisessig, für welche Raoult auch das Verhalten der einzelnen Körperklassen und die entsprechenden Werthe von  $T$  am genauesten untersucht hat.

Prüft man den Werth der drei letztgenannten Lösungsmittel für die hier in Rede stehenden Zwecke, so ergibt sich sofort, dass das Wasser im allgemeinen denselben am wenigsten entsprechen wird. Schon der Umstand, dass die Zahl der organischen Verbindungen, die in Wasser hinreichend löslich sind, eine relativ geringe ist, wird einer ausgedehnteren Anwendung des Wassers hinderlich sein und dieselbe vornehmlich auf die Bestimmung der Moleculargewichte von Säuren, Alkoholen und Phenolen beschränken. Wichtiger ist jedoch folgender



Punkt. Raoult schreibt im allgemeinen vor, zu jeder Bestimmung etwa 100 g Lösungsmittel zu verwenden, damit die Erstarrungstemperatur genügend lange Zeit constant bleibt, und die Concentration so zu wählen, dass die Depression etwa  $1^{\circ}$  beträgt. Jedenfalls darf der Werth von  $C$  (direct beobachtete Depression), wenn man mit wässerigen Lösungen arbeitet, nicht unter  $0.5^{\circ}$  sinken, da unterhalb dieser Grenze wässerige Lösungen nach den Untersuchungen von Raoult nicht mehr dem allgemeinen Gesetze folgen, sondern die Depressionen regellos zu- und abnehmen. Da nun ferner für Lösungen organischer Substanzen in Wasser nach Raoult  $T$  den Werth 19 besitzt, so ergibt eine einfache Rechnung, dass man, um nur die erwähnte unbedingt erforderliche Depression von  $0.5^{\circ}$  bei normaler Verdünnung hervorzurufen, bereits 2.5—3 g einer Substanz bedarf, deren Moleculargewicht etwa 100 beträgt, 5 bis 6 g Substanz, wenn dasselbe in der Nähe von 200 liegt, wenigstens 8 g bereits, wenn dasselbe auf 300 steigt und sofort. Es würden daher in der Mehrzahl der Fälle Quantitäten von Substanz zu einer Moleculargewichtsbestimmung erforderlich sein, wie sie sich oft nur schwer, und vielfach überhaupt nicht werden beschaffen lassen. Hierzu kommt noch, dass bei wässerigen Lösungen der Einfluss der Hydratbildung die Resultate des Experimentes oft sehr störend beeinflusst. Allerdings kann derselbe, wie bereits erwähnt, durch Rechnung beseitigt werden, aber nur, wenn die Anzahl der im gegebenen Falle gebundenen Wassermolecüle genau bekannt ist. Nun kann man aber bei vielen Körpern, selbst wenn man deren Krystallwassergehalt im festen Zustand kennt, nicht angeben, wieviel Wasser sie in Lösung bei einer bestimmten Temperatur und Concentration gebunden haben, und einem neu entdeckten Körper gegenüber befindet man sich immer in dieser Lage. Allerdings lässt sich die Methode auch in diesen Fällen anwenden, jedoch darf man sich nie mit einer Bestimmung begnügen, wie dies in anderen Fällen wohl genügen kann, sondern man ist genöthigt, wie Raoult angiebt, eine Reihe von Beobachtungen mit verschieden stark concentrirten Lösungen anzustellen und auf Grund der dabei gewonnenen Ergebnisse gewisse Curven zu construiren, aus deren Verlauf man dann den gesuchten wahren Werth der Depression und damit das Moleculargewicht ableiten kann. Führt auch dies Verfahren schliesslich zu brauchbaren Zahlen, so ist die dadurch bedingte Complication der Methode doch unverkennbar. So interessant auch daher von anderen Gesichtspunkten aus gerade die Untersuchungen wässriger Lösungen sind, so wird doch die Anwendung von Wasser als Lösungsmittel bei den hier in Betracht kommenden, praktischen Bestimmungen sich meist nicht empfehlen.

Bedeutend günstiger liegen die Verhältnisse beim Benzol. Für dieses Medium beträgt nach Raoult die moleculare Depression etwa  $4^{\circ}$  für alle organischen Substanzen, welche weder Säuren noch Alko-

hole noch Phenole sind; von letzteren ist die Pikrinsäure ausgenommen, für welche gleichfalls  $T = 49$  gilt. Zwar treten bei Anwendung des Benzols als Lösungsmittel die Gesetzmässigkeiten in den Depressionen gleichfalls erst dann als solche klar hervor, wenn die Erniedrigung des Erstarrungspunktes wenigstens etwa  $0.5^{\circ}$  beträgt, allein der höhere Werth von  $T$  gestattet diese Depression mit weit geringeren Substanzmengen hervorzurufen als bei wässrigen Lösungen, nämlich mit 1 bzw. 2–2.5 bzw. 3–3.5 g Substanz, wenn das Moleculargewicht derselben 100, bzw. 200, bzw. 300 beträgt. Wird man mithin in vielen Fällen Benzol mit gutem Erfolge als Lösungsmittel bei Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode anwenden können, so liegt doch ein wesentlicher Uebelstand darin, dass man bei Lösungen von Alkoholen, Phenolen und Säuren nicht mehr auf richtige Resultate rechnen kann. Allerdings giebt Raoult für diese Substanzen den Werth der molecularen Depression zu 25 an als Mittelwerth, aber wenn derselbe auch für eine Reihe von diesen Körpern annähernd zutrifft, so weichen doch die Werthe für die höheren Alkohole, für Phenol selbst u. s. w. von jener Grösse so beträchtlich ab, dass sich die Methode in diesen Fällen als unzureichend erweist. Ueberdies ist es klar, dass der erwähnte Umstand ein Gefühl der Unsicherheit auch in solche Untersuchungen trägt, bei denen man es mit Körpern zu thun hat, welche jenen Gruppen nahe stehen.

Bei weitem der Vorzug vor den genannten Lösungsmitteln gebührt dem Eisessig. Erstens kann man infolge seines hohen Erstarrungspunktes mit ihm bei Temperaturen arbeiten, die von der mittleren Zimmertemperatur wenig oder gar nicht abweichen. Ferner scheint der Eisessig nach den Ergebnissen der Raoult'schen Untersuchungen sich ohne Ausnahme bei allen organischen Körpern anwenden zu lassen — natürlich immer vorausgesetzt, dass dieselben in ihm genügend löslich sind, und von ihm nicht chemisch angegriffen werden. Raoult fand nämlich für alle von ihm in essigsaurer Lösung untersuchten Substanzen die moleculare Depression annähernd gleich 39, so dass dieses Lösungsmittel dem Raoult'schen Gesetz vollkommen gehorcht. Hierzu kommt, dass es im allgemeinen nicht nöthig ist, den Eisessig für diese Bestimmungen absolut wasserfrei anzuwenden. Für den Fall, dass der zu untersuchende Körper sehr hygroskopisch ist, wird dann freilich der erste Versuch ein fehlerhaftes Resultat ergeben, da die Substanz das im Eisessig enthaltene Wasser, dessen Menge natürlich immer nur sehr gering sein darf, bindet und in Folge davon die Depression des Erstarrungspunktes zu gering ausfällt. Setzt man aber jetzt zu der Lösung eine neue Menge Substanz, so wird nunmehr der Erstarrungspunkt in normaler Weise erniedrigt werden. Nur bei der Untersuchung von Substanzen, welche durch Wasser eine Zersetzung erleiden, muss der Eisessig gänzlich von demselben befreit werden.

Was den Eisessig aber ganz besonders für die fraglichen Bestimmungen geeignet erscheinen lassen muss, ist die Thatsache, dass, wie schon Raoult vermuthete, bei Lösungen von Substanzen in diesem Medium die Depressionen nicht erst, wenn dieselben wenigstens  $0.5^{\circ}$  betragen, anfangen normal zu werden, sondern dass solche Lösungen bereits von den kleinsten Erniedrigungen des Erstarrungspunktes an dem Raoult'schen Gesetze folgen. Die weiter unten mitgetheilten Versuche sind absichtlich so angestellt worden, dass die Depressionen sehr gering blieben — mit einer Ausnahme kleiner als  $0.3^{\circ}$  — um die Richtigkeit jener Behauptung zu beweisen. Durch diesen glücklichen Umstand ist die Möglichkeit einer weit ausgedehnteren Anwendung der Raoult'schen Methode gegeben, als es sonst der Fall sein würde, da man in Folge desselben auch von solchen Substanzen das Moleculargewicht nach dieser Methode bestimmen kann, von denen man sich nur verhältnissmässig wenig verschaffen kann, oder die wegen geringer Löslichkeit nur sehr geringe Depressionen hervorzurufen vermögen. Nach alledem empfiehlt es sich, für Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode, wo es nur immer angängig ist, in erster Linie Eisessig als Lösungsmittel zu benutzen.

Was die Schärfe der Resultate anlangt, die man mit der Raoult'schen Methode zu erreichen vermag, so ist dieselbe wesentlich durch zwei Punkte bestimmt: erstens durch die Strenge, in der das Raoult'sche Gesetz überhaupt gültig ist, und zweitens durch den Grad der Genauigkeit, mit dem man den Erstarrungspunkt der Lösungen zu bestimmen vermag.

Aus der ersteren Bedingung ergiebt sich ohne weiteres, dass man im allgemeinen mit der Raoult'schen Methode keine absolut genauen Werthe für die Moleculargewichte, sondern nur Näherungswerthe erhalten wird, da der Werth der molecularen Depression für kein Lösungsmittel eine wirklich constante Grösse ist, sondern in allen Fällen gewissen Schwankungen unterworfen ist. Für Eisessig z. B., um den es sich hier in erster Linie handelt, liegt, wie bereits erwähnt, der Werth der molecularen Depression in der Mehrzahl der Fälle nahe bei 39, so dass dieser Werth als der normale anzusehen ist. Jedoch kommen häufig auch abweichende Werthe vor, die sich zwischen den Grenzen 36 und 40 bewegen; in ganz vereinzelt Fällen sinkt sogar der Werth von T bis auf 35 und steigt andererseits bis auf 43. Handelt es sich nun darum, das Moleculargewicht aus der beobachteten Depression zu berechnen, so wird man dazu in allen Fällen den Mittelwerth  $T = 39$  benutzen, die grössere oder geringere Uebereinstimmung des gefundenen Moleculargewichtes mit dem wirklichen hängt also davon ab, wie weit der wahre Werth der molecularen Depression der betreffenden Substanz sich diesem Mittelwerthe nähert

oder von ihm abweicht. Die absolute Grösse des Fehlers, den man bei dieser Berechnung machen kann, ist bedingt durch die Grösse des zu bestimmenden Moleculargewichtes und kann nach dem eben Gesagten in den äussersten Fällen bis etwa 10 pCt. desselben betragen.

Ein Beispiel wird dies deutlicher machen. Bei einer, als fehlerfrei angenommenen, Bestimmung habe man eine Depression C beobachtet, aus der sich der Werth

$$A = 0,390$$

berechnet. (A = Depression für 1 g Substanz und 100 g Eisessig.)  
Hieraus ergibt sich

$$M = \frac{T}{A} = \frac{39}{0,39} = 100.$$

Besitzt die betreffende Substanz nun wirklich den für die Rechnung angenommenen Werth der molecularen Depression  $T = 39$ , so wird in diesem Falle das gefundene Moleculargewicht mit dem wirklichen genau übereinstimmen. Gehört dagegen die Substanz zu denjenigen, bei welchen jener Werth 35 bzw. 43 beträgt, so würde sich in Wirklichkeit aus der gefundenen Depression das Moleculargewicht

$$M = \frac{35}{0,39} = 90$$

beziehungsweise

$$M = \frac{43}{0,39} = 110$$

berechnen. Der oben aus dem Versuch abgeleitete Werth würde also in diesem Falle um  $\pm 10$  von dem wirklichen abweichen.

Sei in einem anderen Falle der Werth

$$A = 0,0975$$

gefunden worden, so würde sich daraus in gleicher Weise das Moleculargewicht 400 ergeben, während man bei Anwendung der Grenzwerte von T zu den Zahlen 360 bzw. 440 gelangen würde. In diesem Falle könnte also der absolute Fehler  $\pm 40$  betragen. In Wirklichkeit sind diese extremen Fälle wie bemerkt sehr selten, besonders kommen Werthe von T, die erheblich höher als 39 sind, nach den Raoult'schen Beobachtungen nur in geringer Anzahl vor, während allerdings die beträchtlich niedrigeren Werthe 35—37 ziemlich häufig auftreten. Man wird daher bei Anwendung der Raoult'schen Methode, immer fehlerfreie Bestimmungen vorausgesetzt, nur ausnahmsweise erheblich zu niedrige Werthe für die gesuchten Moleculargewichte finden, während es keine Seltenheit sein wird, dass dieselben bis zu 7 oder 8 pCt. zu hoch ausfallen.

In zweiter Linie hängt, wie bemerkt, die Richtigkeit der Resultate wesentlich von einer sehr genauen Bestimmung der Er-

starrungspunkte ab. Der Einfluss, welchen ein bestimmter Fehler bei dieser Bestimmung auf die Ergebnisse ausüben kann, richtet sich natürlich nach der absoluten Grösse der zu beobachtenden Depression. Zur leichteren Beurtheilung dieses Punktes sind im Folgenden die Werthe der Grösse A, also die Depressionen, welche man bei Anwendung von 1 g Substanz und 100 g Eisessig erhält, für eine Anzahl von Substanzen mit verschiedenem Moleculargewicht zusammengestellt; die einzelnen Werthe sind gleichzeitig für die Grenzwerte und den Mittelwerth von T berechnet.

	M = 100	M = 200	M = 300	M = 400
T = 35	0.350	0.175	0.117	0.0875
T = 39	0.390	0.195	0.130	0.0975
T = 43	0.430	0.215	0.148	0.1075

Man sieht aus dieser Tabelle z. B., dass bei Anwendung von 1 g Substanz ein Fehler von  $0.02^\circ$  in der Bestimmung des Erstarrungspunktes, so lange das Moleculargewicht der Substanz kleiner als 200 ist, innerhalb der Fehlergrenzen bleibt, welche durch die Schwankungen des Werthes T gegeben sind; bei höheren Moleculargewichten jedoch über dieselben hinausgeht. In der Praxis wird es sich empfehlen, die Depressionen womöglich  $0.5^\circ$  übersteigen zu lassen, — die dazu nöthigen Mengen der verschiedenen Substanzen lassen sich leicht mittelst der kleinen Tabelle annähernd berechnen — da in diesen Fällen ein Fehler von ein paar hundertel Graden keinen erheblichen Einfluss auf das Resultat auszuüben vermag; auch in den Fällen, in denen die Depression nur  $0.2 - 0.5^\circ$  beträgt, kann es als genügend angesehen werden, wenn der Erstarrungspunkt bis auf  $\pm 0.02^\circ$  genau bestimmt ist. Wenn die zu beobachtende Depression noch geringer ist, z. B. nur  $0.1^\circ$ , wie dies manchmal der Fall sein wird, wenn die Bestimmungen mit geringen Mengen hochmolecularer oder schwer löslicher Substanzen auszuführen sind, so wird man allerdings suchen müssen, die Genauigkeit der Temperaturbestimmung bis auf  $0.01^\circ$  zu treiben, jedenfalls aber, wenn ersteres nicht möglich ist, durch eine grössere Reihe von Bestimmungen sich einen von zufälligen Beobachtungsfehlern befreiten Werth zu verschaffen.

Raoult bediente sich für seine Untersuchungen eines Thermometers, welches in  $\frac{1}{50}$  Grade getheilt war, und an dem ein Centigrad eine Länge von etwa 30 cm besass. Natürlich war die Benutzung eines so kostbaren Instrumentes, wenn es eine allgemeinere Anwendung der Methode galt, ausgeschlossen, auch wäre es für die in Rede stehenden Zwecke nutzlos, die Depressionen mit dieser äussersten Genauigkeit zu bestimmen, da es sich ja nicht, wie bei den Arbeiten von

Raoult, darum handelt, den Werth der molecularen Depression  $T$  für jede einzelne Substanz mit der denkbar grössten Schärfe zu bestimmen, sondern umgekehrt mit Hilfe eines Mittelwerthes von  $T$  Näherungswerthe von Moleculargewichten zu finden.

Es war nun die Frage, ob es gelingen würde, mit einfachen Mitteln, wie sie in jedem Laboratorium zur Verfügung stehen, die Erstarrungspunkte von Lösungen mit der genügenden, weiter oben gekennzeichneten Schärfe zu bestimmen.

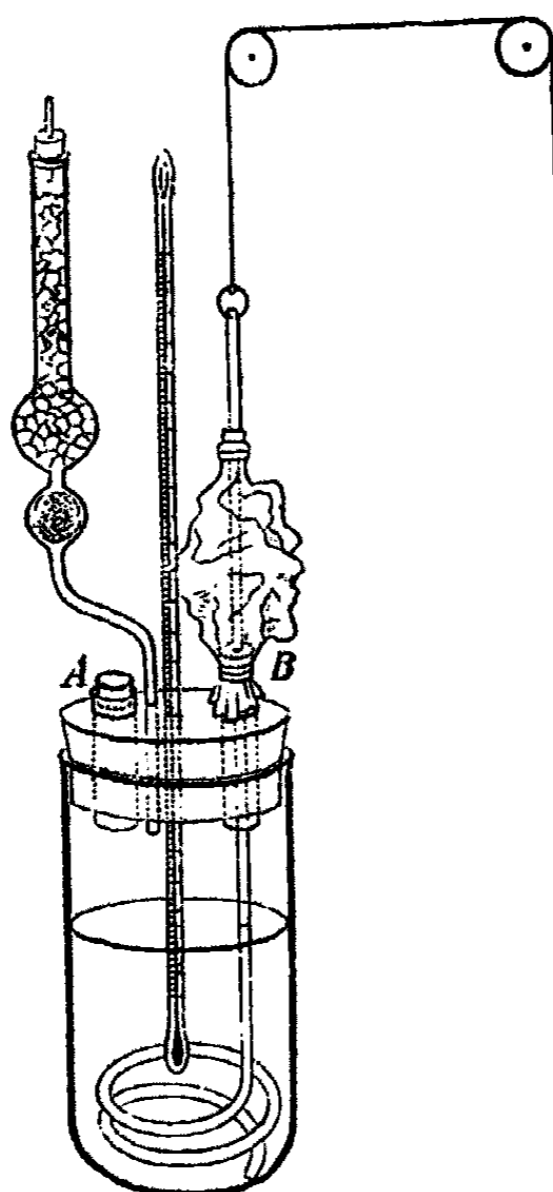
Während bei Ausführung der diesbezüglichen Versuche, für welche ohne Ausnahme Eisessig als Lösungsmittel angewandt wurde, im allgemeinen die Vorschriften von Raoult<sup>1)</sup> befolgt wurden, erwies sich in einem Punkte eine Abänderung des Verfahrens als nöthig. Neben seinen erwähnten vortrefflichen Eigenschaften besitzt nämlich der Eisessig die unangenehme, mit grosser Begierde Wasser aus der Luft anzuziehen, wodurch sein Erstarrungspunkt stetig herabgedrückt wird. Dieser Umstand war sehr störend, da es wünschenswerth erschien, jede Bestimmung zur Controle mehrfach zu wiederholen. Raoult, der mit offenen Gefässen arbeitete, benutzte, auch bei Anwendung anderer Lösungsmittel, für jede neue Bestimmung neue Quantitäten von Lösungsmittel und Substanz. Da sich hierdurch jedoch der Verbrauch an Eisessig und Substanz in erheblicher Weise steigert, so wurde versucht, diesem Uebelstande dadurch abzuhelpen, dass statt des offenen Gefässes ein verschlossenes angewandt und überhaupt für möglichsten Ausschluss der Feuchtigkeit Sorge getragen wurde, um so eine mehrfache Anwendung derselben Lösung statthaft zu machen.

Der Apparat erhielt zu diesem Zwecke die Form, wie sie durch nebenstehende kleine Skizze erläutert wird, für deren gütige Herstellung ich Hrn. Dr. Demuth zu bestem Danke verpflichtet bin. Der untere Theil eines Glasmantels, wie er zur Umhüllung von Dampfdichteapparaten dient, wird abgesprengt, und dieses Gefäss, etwa 4.5—5 cm weit und 13—16 cm hoch, durch einen vierfach durchbohrten Korkstopfen<sup>2)</sup> verschlossen. In die mittlere Bohrung wird das Thermometer eingesetzt, und zwar so tief, dass seine Kugel sich in der Mitte der Flüssigkeit befindet. Hinter dem Thermometer befindet sich eine Röhre mit Chlorcalcium, um die bei der Abkühlung des Apparates einströmende Luft zu trocknen. In der Bohrung *A* steckt eine kurze, weite Glasröhre, die ihrerseits durch einen kleinen Kork verschlossen ist: diese Röhre wird nur geöffnet, wenn durch sie ein Krystall von

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] II, 93 ff.

<sup>2)</sup> Da Korkstopfen von dieser Grösse ziemlich porös zu sein pflegen, wird es sich im allgemeinen mehr empfehlen, Gummistopfen mit genau ausgedrehten Bohrungen zu verwenden.

Eisessig in die Flüssigkeit geworfen wird, um die Erstarrung einzuleiten. In die Bohrung *B* ist gleichfalls eine kurze Glasröhre eingesetzt, in der sich der Stab der Rührvorrichtung aus Glas auf und ab bewegt. Um den kleinen Zwischenraum zwischen Röhre und Stab — in der Skizze der Deutlichkeit halber weiter gezeichnet als in Wirklichkeit — von der Luft abzuschliessen, was durchaus nothwendig



ist, wenn man eine Reihe von Versuchen mit derselben Lösung anstellen will, wird ein kleiner Ballon aus sehr dünnem Gummi mit Ansatzstück, wie sie gelegentlich zu Vorlesungszwecken benutzt werden, in den man oben ein Loch geschnitten hat, — oder ein sehr dünnwandiger, weiter Gummischlauch —, über Röhre und Glasstab gezogen und an denselben so befestigt, dass er den Bewegungen des Rührers folgen kann, ohne dieselben zu hindern oder selbst gespannt zu werden. Zur sicheren Befestigung werden über Röhre und Glasstab kurze, dicke, eng anliegende Stückchen Gummischlauch gezogen und an ihnen der Ballon mit Seide festgebunden. Der ganze Apparat wird in eine Klammer an einem Stativ eingespannt. In eine zweite, höher befindliche Klammer ist ein Stückchen Holz eingespannt, an welchem um ein paar Nägel zwei Rollen drehbar sind, die man sich aus

eingekerbten Korkstückchen herstellen kann. Ueber die Rollen läuft ein seidener Faden, der mittelst eines Platinöhres an dem Stab des Rührwerks befestigt ist; durch eine passende Uebertragung kann man das Rührwerk mit einer kleinen Turbine in Verbindung setzen, oder man bewegt dasselbe während des Versuches mit der Hand, was die Beobachtung in keiner Weise stört.

Zur Messung der Temperatur wurde ein gewöhnliches Thermometer benutzt, welches von 0—50° in  $\frac{1}{10}$  Grade getheilt war. Die Länge eines Centigrades betrug etwas über 4 mm. Die Ablesung geschah mit einer Lupe, die in passender Entfernung vor der Scala an einem kleinen Stativ eingespannt war. Vermittelst einiger Uebung gelingt es, Auge, Lupe und Theilung stets in die gleiche Lage zu einander



zu bringen; nöthigenfalls kann die Ablesung auch mit einem Fernrohr geschehen, was anfangs zur Controle der directen Ablesungen häufig ausgeführt wurde. Die Körperwärme des in grosser Nähe befindlichen Beobachters kann keinen merklichen Einfluss auf die Angaben des Thermometers ausüben, da nach den Beobachtungen von Raoult, selbst wenn die Temperatur der Gesamtumgebung des Apparates während des Erstarrungsprocesses um  $20^{\circ}$  geändert wird, die Differenzen in den Angaben nie mehr als  $0.01^{\circ}$  betragen. Der mögliche Fehler der Ablesung betrug etwa  $0.005-0.01^{\circ}$ ; hierzu konnte noch ein möglicher Fehler der Theilung treten, dessen Betrag zwar nicht genau bekannt war, der jedoch etwa eben so hoch geschätzt werden durfte. Die Bestimmung des Erstarrungspunktes konnte also, was die beiden erwähnten Fehlerquellen anlangt, im ungünstigsten Falle bis zu  $\pm 0.02^{\circ}$  fehlerhaft ausfallen. Dass dieser Fehler als durchaus nicht unerheblich zu bezeichnen ist, zumal bei den sehr geringen Depressionen, um die es sich in den vorliegenden Fällen handelte, ergibt sich aus den weiter oben angestellten Betrachtungen. Indessen konnte dieser Fehler doch erst durch das Hinzutreten weiterer in gleichem Sinne wirkender Fehlerquellen das Ergebniss einer Bestimmung so stark beeinflussen, dass auf Grund derselben eine Entscheidung zwischen einfacher Formel und Multiplum nicht hätte möglich sein sollen. Ferner durfte angenommen werden, dass diese extremen Fälle nur äusserst selten vorkommen, der durchschnittliche Fehler vielmehr  $\pm 0.01^{\circ}$  nicht übersteigen würde, und endlich wurden auch jedesmal eine Reihe von Controlbestimmungen angestellt, um etwaige Fehler der Einzelbestimmungen möglichst auszugleichen. Unter diesen Umständen konnte ein Thermometer der erwähnten Art auch für die in Frage stehenden Versuche mit ihren geringen Depressionen als ausreichend erachtet werden. Jedenfalls ist aber, falls man nicht in der Lage ist, geprüfte Thermometer mit feinerer und weiterer Theilung zu benutzen, auf eine möglichst genaue Ablesung des Thermometers das grösste Gewicht zu legen, da schon eine verhältnissmässig kleine Ungenauigkeit hierbei den Werth einer Bestimmung gänzlich illusorisch machen kann.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. In das Gefäss wurden etwa 100 g Eisessig abgewogen — es genügt bis auf zehntel Gramme zu wägen — und darauf der Apparat in ein grosses Becherglas mit Wasser gesenkt, dessen Temperatur sich etwa 1 bis  $2^{\circ}$  unter der jedesmaligen Erstarrungstemperatur befand, also im Mittel etwa  $14^{\circ}$  betrug. Unter beständigem Rühren wurde der Eisessig langsam bis etwa  $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$  Grad unter seinen Erstarrungspunkt abgekühlt, und darauf durch einen eingeworfenen Krystall die Erstarrung eingeleitet. Zunächst sank der Quecksilberfaden noch um 2—3 zehntel



Grade, darauf stieg er erst rasch, dann langsamer, um nach kurzer Zeit seinen höchsten Stand zu erreichen, auf dem er lange Zeit unbeweglich verharrte; danach begann er äusserst langsam zu sinken. Während der ganzen Operation wurde das Rührwerk bewegt. Man braucht das Sinken des Quecksilbers nicht abzuwarten, sondern kann den Versuch unterbrechen, sobald man sicher ist, dass sich die Kuppe des Quecksilbers fest eingestellt hat. Dieser höchste Stand des Thermometers wurde nach Raoult als der wahre Erstarrungspunkt angenommen. Nach Beendigung des Versuches wurde der Apparat auf ein Wasserbad gesetzt, doch so, dass er nicht von den Dämpfen umspült werden konnte; der Eisessig, von dem nur ein kleiner Theil erstarrt war, wieder völlig aufgethaut, und nun sofort die zweite Bestimmung des Erstarrungspunktes des Eisessigs in der nämlichen Weise wie die erste vorgenommen, und so fort. Hierbei zeigte es sich, dass der fragliche Punkt in der Regel bei der zweiten Bestimmung gegenüber der ersten um  $0.01^{\circ}$ ,  $0.02^{\circ}$ , auch  $0.03^{\circ}$  herabgedrückt war; in einigen Fällen zeigte sich auch bei der dritten Bestimmung eine nochmalige kleine Depression gegenüber der zweiten, die jedoch nie mehr als  $0.005^{\circ}$  betrug. In anderen Fällen ergaben die beiden ersten Bestimmungen denselben oder fast denselben Werth für den Erstarrungspunkt, alsdann trat die stärkere Depression bei der dritten Bestimmung auf. In allen Fällen ergab jedoch meist die dritte, spätestens die vierte Bestimmung einen Werth, der nun bei allen weiteren zur Controle unternommenen Bestimmungen sich als völlig constant erwies. Es mag dahin gestellt bleiben, wie diese anfänglichen Unregelmässigkeiten zu erklären sind, bei denen jedenfalls die Feuchtigkeit, die zu Anfang jeder Versuchsreihe an den Wänden des Apparates und im Innern des Ballons haftet, eine wesentliche Rolle spielt: aus der Thatsache ergab sich die praktische Regel, nie früher Substanz in den Apparat zu bringen, bevor nicht der Eisessig einen constanten Erstarrungspunkt zeigte. Sobald dies der Fall war, wurde eine abgewogene Menge Substanz — es genügt, bis auf Milligramme zu wägen — in den Apparat gebracht, durch Rühren aufgelöst, nöthigenfalls unter gleichzeitigem, gelindem Erwärmen, und darauf wie beim reinen Eisessig in der Regel dreimal hintereinander der Erstarrungspunkt des Gemisches bestimmt. Die erhaltenen Werthe zeigten zwischen der ersten und dritten Bestimmung eine Differenz von höchstens  $0.01^{\circ}$ . Hierauf wurde eine neue Menge Substanz zugegeben, und abermals in der Regel drei Versuche angestellt, die mit derselben Annäherung unter einander übereinstimmten. Bei dieser zweiten Reihe von Versuchen wurden sämmtliche Depressionen auf den Erstarrungspunkt bezogen, der sich bei der letzten Bestimmung der ersten Reihe ergeben hatte. Was die Zeit anlangt, die diese Versuche in Anspruch nahmen, so erforderte eine einzelne Bestimmung etwa 10 Minuten;

eine ganze Reihe von gewöhnlich 11 zusammengehörigen Bestimmungen liess sich mit den dazu nöthigen Vorbereitungen und Wägungen bequem in 3—4 Stunden auszuführen.

Für die Versuche wurden verwandt:

erstens Naphtalin und Pikrinsäure, zwei Substanzen, die schon Raoult untersucht hatte, um zu prüfen, welche Annäherung an die Raoult'schen Werthe sich mit dem benutzten Apparate erzielen lassen würde;

zweitens Acetanilid und Benzil, um die Anwendbarkeit der Methode auf zwei noch nicht untersuchte Körper zu erproben; endlich

drittens die beiden Diacetylverbindungen der Diphenylglyoxime, deren fragliche Isomerie oder Polymerie den Anlass zur Anwendung der Raoult'schen Methode gegeben hatte.

Im Folgenden sind die Resultate der einzelnen Versuchsreihen zusammengestellt; in den Tabellen bedeutet:

E den Erstarrungspunkt der Lösungen,

C die beobachtete Depression,

A die für 1 g Substanz und 100 g Eisessig berechnete Depression,

M das daraus berechnete Moleculargewicht.

Alle Zahlen sind mit Hülfe des Werthes  $T = 39$  berechnet. Zur Beurtheilung der Genauigkeit der gefundenen Werthe von A sind die Werthe dieser Grösse für das halb so grosse und das doppelt so grosse Moleculargewicht beigelegt, auch wenn diesen Grössen keine theoretisch mögliche Verbindung entspricht. Bemerket sei noch, dass keine besonders ausgewählten, sondern die gesammten angestellten Versuche mitgetheilt werden.

Naphtalin,  $C_{10}H_8$ .  $M = 128$ .

Erstarrungspunkt des Eisessigs:  $16.100^\circ$ .

Angewandt: 1.7865 g Naphtalin in 101.0 g Eisessig.

Gefunden:

E	C	A	M
15.595°	0.505	0.286	136
15.595°	0.505	0.286	136
15.595°	0.505	0.286	136
		0.286	136

Zugesetzt: 0.7937 g Naphtalin.

Gefunden:

E	C	A	M
15.380°	0.215	0.274	142
15.380°	0.215	0.274	142
15.380°	0.215	0.274	142
		0.274	142

A	Berechnet für			Gefunden im Mittel	Raoult'scher Werth
	M = 64	M = 128	M = 256		
0.609	0.805	0.152	0.280	0.306	
	Theorie		Mittel der Versuche		
	M	128	189		

Pikrinsäure,  $C_6H_3N_3O_7$ . M = 229.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 16.125°.

Angewandt: 0.8510 g Pikrinsäure in 98.35 g Eisessig.

Gefunden:

E	C	A	M
15.980°	0.145	0.168	233
15.975°	0.150	0.173	225
15.975°	0.150	0.173	225
		0.171	228

Zugesetzt: 0.9699 g Pikrinsäure.

Gefunden:

E	C	A	M
15.800°	0.175	0.177	220
15.800°	0.175	0.177	220
15.800°	0.175	0.177	220
		0.177	220

A	Berechnet für			Gefunden im Mittel	Raoult'scher Werth
	M = 114.5	M = 229	M = 458		
0.341	0.170	0.085	0.174	0.177	
	Theorie		Mittel der Versuche		
	M	229	224		

Acetanilid,  $C_8H_9NO$ . M = 135.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 15.310°.

Angewandt: 1.2253 g Acetanilid in 104.7 g Eisessig.

Gefunden:

E	C	A	M
15.020°	0.290	0.248	157
15.010°	0.300	0.256	152
15.010°	0.300	0.256	152
		0.253	154

Zugesetzt: 1.0423 g Acetanilid.

Gefunden:

E	C	A	M
14.765°	0.245	0.246	158
14.765°	0.245	0.246	155
14.760°	0.250	0.251	155
		0.248	157

	Berechnet für			Gefunden
	M = 67.5	M = 135	M = 270	im Mittel
A	0.578	0.269	0.144	0.251
	Theorie			Mittel der Versuche
M	135			156

Benzil,  $C_{14}H_{10}O_2$ . M = 210.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 16.075°.

Angewandt: 1.4673 g Benzil in 100.6 g Eisessig.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.800°	0.275	0.189	207
	15.795°	0.280	0.192	203
	15.795°	0.280	0.192	203
			0.191	204

Zugesetzt: 0.8008 g Benzil.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.645°	0.150	0.188	207
	15.645°	0.150	0.188	207
	15.640°	0.155	0.195	200
			0.190	205

	Berechnet für			Gefunden
	M = 105	M = 210	M = 420	im Mittel
A	0.371	0.186	0.092	0.1905
	Theorie			Mittel der Versuche
M	210			205

Diacetylverbindung des  $\alpha$ -Diphenylglyoxims,  
 $C_{18}H_{16}N_2O_4$ . M = 324.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 15.900°.

Angewandt: 1.5350 g Substanz in 104.3 g Eisessig.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.735°	0.165	0.112	348
	15.725°	0.175	0.119	328
	15.725°	0.175	0.119	328
			0.117	333

Versuche mit einer concentrirten Lösung konnten in diesem Falle nicht gemacht werden, da nach Zusatz von weiteren 0.3 g Substanz der Körper sich wegen seiner geringen Löslichkeit beim Abkühlen der Lösung bereits wieder auszuschcheiden begann.

	Berechnet für			Gefunden
	M = 162	M = 324	M = 648	im Mittel
A	0.241	0.120	0.060	0.117
	Theorie		Mittel der Versuche	
M	324		888	

Diacetylverbindung des  $\beta$ -Diphenylglyoxims,  
 $C_{18}H_{16}N_2O_4$ . M = 324.

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 15.840°.

Angewandt: 1.1338 g Substanz in 97.4 g Eisessig.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.700°	0.140	0.120	324
	15.700°	0.140	0.120	324

Zugesetzt: 0.6265 g Substanz.

Gefunden:

	E	C	A	M
	15.620°	0.080	0.124	313
	15.620°	0.080	0.124	318

	Berechnet für			Gefunden
	M = 162	M = 324	M = 648	im Mittel
A	0.241	0.120	0.060	0.122
	Theorie		Mittel der Versuche	
M	324		820	

Man ersieht aus den angeführten Versuchen, dass im Allgemeinen schon eine einzige Bestimmung genügt, um einen brauchbaren Werth für das gesuchte Moleculargewicht zu erhalten. Immerhin wird es stets angezeigt sein, auch bei Benutzung feinerer Thermometer mindestens einen Controlversuch, und zwar mit einer concentrirteren Lösung anzustellen, da mancherlei Einflüsse, wie z. B. Hygroskopicität des zu untersuchenden Körpers und andere mehr, gerade die erste Bestimmung ungünstig beeinflussen können.

Selbstverständlich wird es wesentlich zur Erleichterung und Verschärfung der Bestimmungen beitragen, wenn man in der Lage ist, Thermometer mit genauerer und weiterer Theilung anzuwenden als das im vorliegenden Falle benutzte besass. Für eine häufigere Anwendung der Raoult'schen Methode dürfte es sich daher empfehlen, besondere Thermometer anfertigen zu lassen, welche ähnlich wie die Fieberthermometer nur wenige, in der Nähe des Erstarrungspunktes des betreffenden Lösungsmittel liegende Grade besitzen, denen man eine angemessene, feine Theilung giebt.

Aus den oben gegebenen Ausführungen und den mitgetheilten Versuchen ergibt sich, dass die Raoult'sche Methode nicht dazu

dienen kann, etwa zwischen zwei nahe bei einander liegenden Formeln von wenig verschiedener procentischen Zusammensetzung eine Entscheidung zu treffen, wie dies häufig durch eine Dampfdichtebestimmung möglich ist. Auch wird die Raoult'sche Methode gegenüber den Dampfdichtebestimmungen immer den Nachtheil haben, dass zu ihrer Anwendung immerhin bei weitem grössere Substanzmengen erforderlich sind. Dagegen wird die Raoult'sche Methode in einer grossen Anzahl von Fällen, in denen eine Dampfdichtebestimmung unmöglich ist, als einzig überbleibendes Mittel zur Bestimmung der Moleculargrösse treffliche Dienste leisten, sobald es sich nur darum handelt, zwischen irgend einer Formel und einem Multiplum oder Submultiplum derselben zu entscheiden. In diesen Fällen werden die mit Hilfe dieser Methode erlangten Ergebnisse für die Zwecke chemischer Untersuchungen völlig ausreichen. Es ist daher zu wünschen, dass die Anregung, welche Hr. Prof. V. Meyer durch die Anwendung der Raoult'schen Methode und durch seinen Hinweis auf den Werth derselben gegeben hat, Anklang findet und dieser Methode allmählich Eingang in die Laboratorien verschafft.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

#### 121. Otto N. Witt: Ueber Eurhodine und Saffranine.

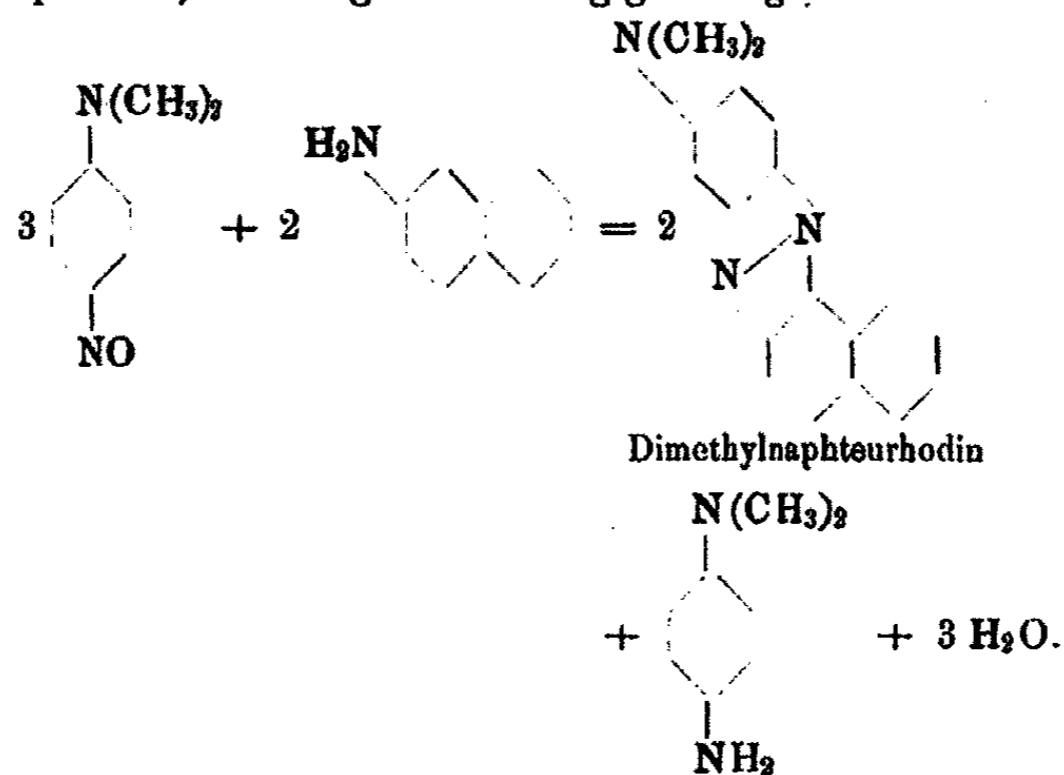
[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 28. November 1887.]

Der Zusammenhang zwischen Eurhodinen und Saffraninen ist durch die bisherigen Untersuchungen über diese Farbstoffe in hohem Grade wahrscheinlich gemacht worden, und es werden jetzt wohl allgemein die Saffranine als amidirte Azoniumbasen aufgefasst, während die Constitution der Eurhodine als Amidoderivate der Azine erwiesen ist. Ein directer Beweis aber für die Zusammengehörigkeit beider Farbstoffklassen ist bis jetzt nicht geführt worden; auch ist uns bis jetzt kein Saffranin bekannt, welches zu einem ebenfalls bekannten Eurhodin in dem einfachsten Verhältniss von Azoniumbase zu Azin stünde. Diese Lücke möchte ich durch die nachfolgende Beschreibung einer Methode ausfüllen, welche sowohl zur Erzeugung von Eurhodinen, als auch mutatis mutandis, zur Bildung der entsprechenden Saffranine geeignet ist und daher diese Farbstoffe stets in genetisch zusammengehörigen Paaren liefert.

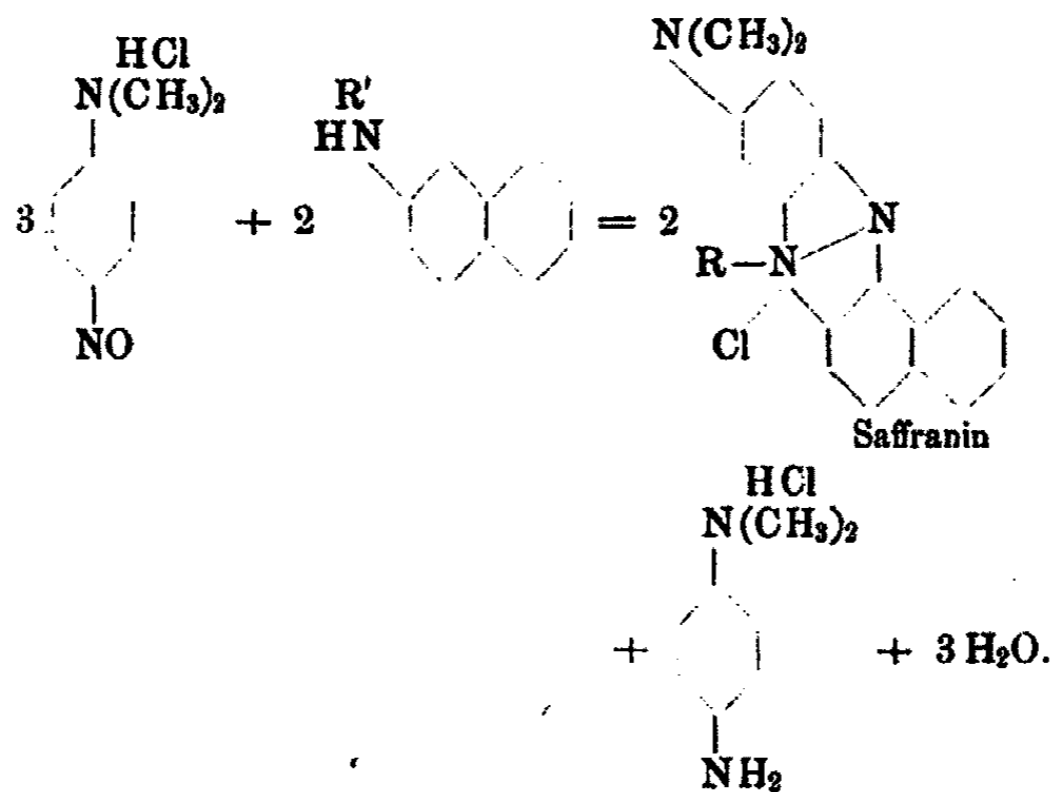
Diese Methode besteht in der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und seinen Homologen auf primäre und secundäre Amine mit

besetztem Parapunkt, ein Verfahren, welches mich bereits vor Jahren, damals mehr in technischer Hinsicht, beschäftigt hat und Gegenstand eines noch in Kraft befindlichen Patentes<sup>1)</sup> geworden ist.

Von den Basen mit besetztem Parapunkt eignet sich das  $\beta$ -Naphthylamin ganz besonders zu diesen Versuchen, es wurde daher ausschliesslich angewandt. Löst man auf dasselbe Nitrosodimethylanilin einwirken, so entsteht Dimethylphenylnaphteurhodin (Dimethylamido-naphtophenazin) nach folgender Bildungsgleichung:



Ersetzt man in dem Reaktionsgemisch das  $\beta$ -Naphthylamin durch entsprechende Mengen der von demselben sich ableitenden secundären Basen, so entstehen die zugehörigen Azoniumbasen oder Saffranine:



<sup>1)</sup> D. R.-P. No. 19224 vom 18. Februar 1882. Diese Berichte XV, 2645b.

Diese zweite Reaction nimmt indessen bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen einen unerwarteten Verlauf an, worüber in der nachfolgenden Abhandlung besonders berichtet werden soll.

#### Dimethylnaphteurhodin.

Dieser Farbstoff bildet sich, wenn man Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und  $\beta$ -Naphtylamin (freie Base) im Verhältniss der vorstehenden Gleichung in essigsaurer Lösung erhitzt. Es wurden beispielsweise

20 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (3 Moleküle) und

10 g  $\beta$ -Naphtylamin (2 Moleküle)

zusammen verrieben und mit

50 ccm Eisessig

übergossen im geräumigen Kolben erwärmt. Schon unter  $100^{\circ}$  beginnt die Reaction unter Violettfärbung der Masse und verläuft sehr stürmisch. Die Ausbeuten sind um so besser, je langsamer man die Reaction sich vollziehen lässt. Nach Beendigung derselben wird die violette dünnflüssige Schmelze in siedendem mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen, von etwas Theer abfiltrirt und noch heiss mit Natriumacetat gefällt. Die als braunrothe, knetbare Masse gefällte Eurhodinbase wird in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt, auf ein geringes Volum abdestillirt und mit noch etwas rauchender Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit erstarrt alles zu einem Brei kupferbrauner Nadeln, welche abfiltrirt und mit wenig alkoholischer Salzsäure abgewaschen, annähernd reines Eurhodinchlorhydrat darstellen. Beim Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak liefern dieselben die freie Eurhodinbase in Form eines schön zinnoberrothen schweren Krystallmehls. Die Ausbeute ist gut, sie schwankte bei meinen Versuchen zwischen 70 und 80 pCt. der Theorie.

Das so erhaltene freie Eurhodin kann durch Krystallisation aus Toluol oder Xylol im Zustande vollkommenster Reinheit erhalten werden. Es bildet dann ziemlich grosse wohl ausgebildete rhombische Tafeln, welche in auffallender Weise den Dichroismus des Magnesiumplatinocyanürs zeigen, mit rother Farbe durchsichtig sind, im auffallenden Lichte aber je nach der Krystallfläche roth oder grün erscheinen. Das Pulver dieser Krystalle ist leuchtend zinnoberroth.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für $C_{18}H_{15}N_3$	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
C 79.11	79.14	—	
H 5.50	6.10	—	>
N 15.39	—	15.22	>
100.00			

Das Dimethylnaphteurhodin schmilzt bei  $205^{\circ}$  und zeigt alle Eigenschaften, welche von einem echten Eurhodin zu erwarten sind.



Es ist unter geringer Zersetzung flüchtig und sublimirt leicht in wolligen Flocken. Alkohol, Aether und die Benzolkohlenwasserstoffe lösen dasselbe mit gelber Farbe und prachtvoller gelber Fluorescenz. Eisessig löst unter Bildung eines Acetats mit schön rothvioletter Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt, allerdings nicht in auffallender Weise, das Farbenspiel der Azinbasen: sie ist violettroth und wird beim Verdünnen mit Wasser successive schwarz, grün, grau und blauviolett.

Die Salze des Eurhodins sind leicht krystallisirbar, in festem Zustande bronzeglänzend; sie werden von Wasser dissociirt und sind daher nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses in Wasser löslich. Versetzt man eine solche Lösung mit Ammoniak, so fällt die freie Base als leuchtend zinnoberrother, im durchfallenden Licht aber blau erscheinender Niederschlag, welcher von Aether mit der bekannten, prachtvollen Fluorescenz gelb gelöst wird.

Rauchende Salpetersäure löst das Eurhodin zunächst mit violetter Farbe. Die Lösung wird aber in kürzester Frist gelb und es scheidet sich ein sehr schöner Nitrokörper aus, über welchen ich vielleicht später zu berichten Veranlassung haben werde.

#### Nebenproducte der Eurhodinschmelze.

Die oben angegebene Bildungsgleichung des Dimethylnaphteurhodins ist nicht die einzig mögliche, ja, nicht einmal diejenige, welche die meiste Wahrscheinlichkeit auf den ersten Blick darbietet. Es lag näher zu vermuthen, dass zunächst ein vergängliches, indamin-artiges Product gebildet wird, welches alsdann unter partieller Reduction theilweise, vielleicht unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs in das zugehörige Azin übergeht, wie ich dies s. Z. für die Bildung des Toluylenroths aus Toluylenblau nachgewiesen habe<sup>1)</sup>. In diesem Falle wäre die Einwirkung gleicher Moleküle  $\beta$ -Naphtylamin und Nitrosodimethylanilin auf einander das für die Eurhodinbildung günstigste Verhältniss der Ingredienzien gewesen. Ein Aufschluss über den Mechanismus der Reaction war von dem Studium der Nebenproducte zu erwarten. Wäre der eben geschilderte Verlauf der Wirklichkeit entsprechend gewesen, so hätten diese Nebenproducte aus dem intermediären Indamin, bezw. seiner Leukobase bestehen müssen, es hätte ferner bei Anwendung gleicher Moleküle der Ingredienzien ein vollständiger Verbrauch derselben stattfinden müssen.

Es wurden daher

18.6 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (1 Mol.) und  
14.3 g  $\beta$ -Naphtylamin (1 Mol.) mit  
100 ccm Eisessig

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 937a.

in der angegebenen Weise verarbeitet und die von der Fällung des Roehrhodins mittelst Natriumacetat erhaltene Mutterlauge mit Natronlauge übersättigt. Es entstand eine weissliche, krystallinische Fällung, welche sich bei näherer Untersuchung als unverbrauchtes  $\beta$ -Naphtylamin erwies. Ein Indamin oder dessen Leukoverbindung war nicht aufzufinden.

Andrerseits wurden dieselben Mutterlaugen aus einer mit den anfangs gegebenen Mengen ausgeführten Operation untersucht. Alkalien scheiden aus denselben keine feste Base, sondern nur Spuren von Theer ab. Die klarfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird auf Zusatz von Ferridcyankalium tiefroth; eine Lösung von  $\alpha$ -Naphtolnatrium und Ferridcyankalium erzeugen einen reichlichen Niederschlag von Indophenol, dessen Identität durch seine Löslichkeit in Alkohol und Aether sowie durch seine Zersetzung mit Schwefelsäure erwiesen wurde. Die somit zweifellos erwiesene Gegenwart von Dimethylparaphenyldiamin ist ein Beweis für den Verlauf der Reaction nach der Eingangs gegebenen Gleichung.

Die Bildung des Eurhodins kommt somit zu Stande auf Kosten eines Theiles des angewandten Nitrosodimethylanilins, welcher lediglich als Oxydationsmittel, ähnlich wie bei der Entstehung des Azophenins, thätig ist.

#### Anwendung der Reaction auf secundäre Basen.

Auch die wie bereits erwähnt, patentirte, Reaction von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Phenyl- $\beta$ -naphtylamin verläuft in dem Sinne der angegebenen Gleichung. Auch hier bleibt bei Anwendung gleicher Moleküle der Ingredienzien ein Theil des Phenylnaphtylamins unbenutzt, während beim Verhältniss 3 : 2 beide Ingredienzien verzehrt werden. Beim Erwärmen von

10.2 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und  
8.8 g Phenylnaphtylamin mit  
50 ccm Eisessig

wird alsbald eine tiefviolette Schmelze erhalten, welche in Wasser vollkommen löslich ist; auf Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure krystallisiren beim Erkalten metallisch glänzende schwarze Nadeln eines neuen Farbstoffes, dessen Reinigung durch oft wiederholtes Lösen in Wasser oder Alkohol und Zusatz von Salzsäure angestrebt wurde. So gereinigt zeigt der Farbstoff Eigenschaften, wie man dieselben von dem Amidderivat einer Azoniumbase erwarten könnte: Er löst sich leicht in Wasser, wird durch mässigen Alkalizusatz nicht gefällt und bildet ein schwerlösliches Nitrat. Die wässrige Lösung wird von Zinkstaub entfärbt, färbt sich aber an der Luft

sofort wieder unter Rückbildung des Farbstoffs. Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche beim Verdünnen durch grau in blauviolett umschlägt.

Trotz der schön krystallinischen Form und der angegebenen Eigenschaften gelang es indessen nicht, übereinstimmende analytische Daten zu erhalten. Ich habe daher zunächst versucht, die gewünschte Bestätigung der Saffraninnatur dieser Körper bei einer anderen Secundärbase des  $\beta$ -Naphthylamins zu erlangen und habe, eingedenk des grossen Krystallisationsvermögens aller vom Paratoluidin sich ableitenden Saffranine, meine Versuche unter Anwendung von Paratolyl- $\beta$ -naphthylamin fortgesetzt.

Erhitzt man Paratolyl-naphthylamin mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Eisessig im angegebenen Molecularverhältniss, so verläuft die Reaction genau, wie es für das Phenyl-naphthylamin geschildert wurde. Der entstehende Farbstoff aber ist in verdünnter Salzsäure so schwer löslich, dass er durch Zusatz von wenig Salzsäure selbst aus seiner siedenden Lösung in schönen Krystallnadeln ausfällt und daher viel leichter von der geringen Menge begleitender Verunreinigungen, welche erst beim Erkalten ausfallen, getrennt werden kann. Eine schliessliche Krystallisation aus schwach saurem, verdünntem Alkohol liefert den neuen Farbstoff im Zustande vollkommenster Reinheit. Er bildet dann haarfeine, sehr lange, metallisch violett glänzende Nadeln, welche, wie alle Saffranine, äusserst hygroskopisch und schwer verbrennlich sind. Bei der Analyse der bei 120–130° getrockneten Substanz ergaben sich alsbald die für die erwartete Zusammensetzung berechneten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{25}H_{23}N_3Cl$	I.	II.	III.
C	75.09	74.83	—	— pCt.
H	5.51	6.03	—	— „
N	10.52	—	10.37	— „
Cl	8.88	—	—	9.41 „
	100.00:			

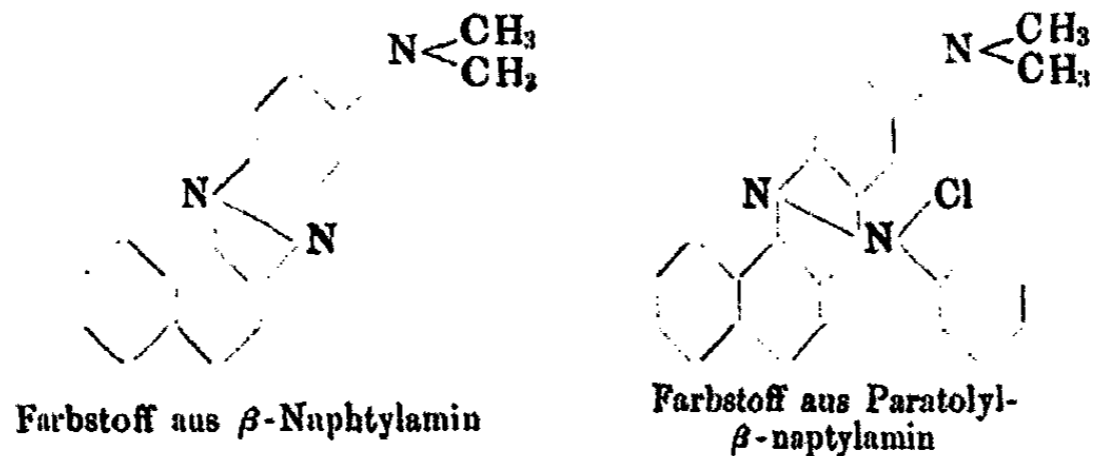
Der Farbstoff löst sich leicht mit schön blauvioletter Farbe in reinem Wasser und färbt Fasern in hübsch violetten Tönen. Ammoniak bewirkt keine Veränderung der Lösung, erst Natronlauge fällt bei reichlichem Zusatz rothe Flocken der freien Base. Diese löst sich leicht in Alkohol mit rother Farbe und prachtvoller orange-rother Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, beim Verdünnen verändert sich die Farbe der Lösung durch schmutziggrün und reinblau in blauviolett; schliesslich fällt das Sulfat in Flocken nieder. Ausserst charakteristisch ist das Nitrat der neuen Farbstoffbase, welches so ausserordentlich unlöslich ist, dass selbst

die verdünntesten Lösungen des Farbstoffes durch einen Tropfen Salpetersäure so vollständig gefällt werden, dass die überstehende Mutterlauge vollständig farblos erscheint. Auch diese Schwerlöslichkeit des Nitrates ist eine charakteristische Eigenschaft der Azoniumbasen und Safranine. Dem allgemeinen Verhalten der Safranine entspricht endlich die Art und Weise der Fällung des neuen Farbstoffes durch Platinchlorid. Der entstehende Niederschlag ist fast unlöslich und zunächst gelatinös, er verwandelt sich aber nach kurzer Digestion auf dem Wasserbade in ein schweres, aus schwarzen glänzenden Nadelchen bestehendes Krystallmehl, dessen Plattingehalt der angenommenen Molecularformel durchaus entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Pt	17.13	17.29 pCt.

Ein Nitrokörper des neuen Farbstoffes wird in rothen Krystallen erhalten, wenn man denselben mit rauchender Salpetersäure übergiesst und die entstandene rothe Lösung mit Wasser fällt.

Aus dem Verhalten und der Bildungsweise der beschriebenen Farbstoffe ergibt sich zwanglos deren Constitution und Zusammengehörigkeit:



In dem experimentellen Beweis dieser Zusammengehörigkeit eines Eurhodins und eines Safraninfarbstoffes scheint mir eine neue Stütze für die Richtigkeit der s. Z. von mir angenommenen Constitutionsformel der Safranine enthalten zu sein.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

## 122. Otto N. Witt: Ueber Naphtalinderivate.

(Eingegangen am 2. März.)

Unter der grossen Anzahl der zur Ferststellung der Reaktionsverhältnisse zwischen Paratolyl- $\beta$ -naphtylamin und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat unternommenen Versuche befanden sich einige, welche von den anderen durchaus abweichend verliefen. Bei denselben wurde nur ein geringer Antheil des angewandten Nitrosokörpers verbraucht, die Farbstoffbildung blieb auf ein Minimum beschränkt und statt dessen trat ein neuer, farbloser Körper in schimmernden Blättchen auf. Es ergab sich, dass diese Erscheinungen regelmässig dann eintreten, wenn als Verdünnungsmittel nicht käuflicher Eisessig angewandt worden war, sondern solcher, der bei früheren Versuchen zurückgewonnen wurde. Bei der nun vorgenommenen Untersuchung dieses für rein gehaltenen Eisessigs ergab sich als einzige Verunreinigung eine äusserst geringe, bei der Destillation mit übergerissene Menge Chlorzink. Dieses Salz erwies sich indessen, bei absichtlichem Zusatz, in der That als Grund der beobachteten Störung und es zeigte sich ferner, dass viele andere Metallsalze — Chlorüre des Zinns, des Eisens u. s. w. — in ganz demselben Sinne zu wirken im Stande sind.

Da ein grosser Theil des Nitrosodimethylanilinchlorhydrates unverändert blieb, so wurde die Menge desselben allmählich reducirt, bis sich das Verhältniss von 5 Theilen des Tolylnaphtylamins zu 2 Theilen des Nitrosokörpers als das günstigste erwies, obwohl auch hier noch ein geringer Ueberschuss an Nitrosokörper vorlag.

Am besten verreibt man

10 g Paratolylnaphtylamin mit  
4 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat,

übergiesst das in einem Kölbchen befindliche Gemisch mit der Lösung von

10 g Chlorzink in  
100 ccm Eisessig

und erwärmt auf dem Wasserbade. Es entsteht zunächst eine gelbbraune Lösung, in welcher bald Krystallfitter erscheinen, bis schliesslich alles zu einem durch geringe Mengen Farbstoff violett gefärbten Brei erstarrt. Die entstandenen Krystalle werden abgesaugt, mit Eisessig, dann mit siedendem Wasser (welches etwas unverbrauchtes Nitrosodimethylanilin auszieht) und schliesslich mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

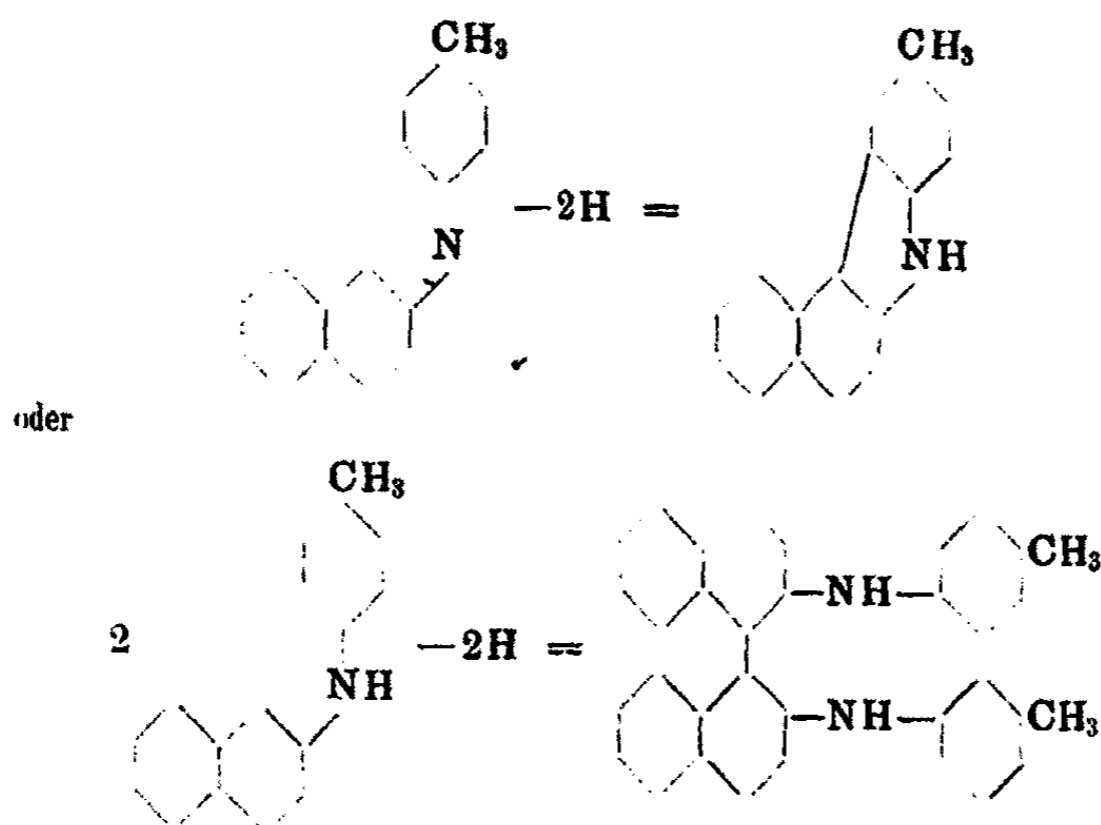
So bereitet bildet der neue Körper schimmernde Krystalle von blendender Weisse. Die Ausbeute ist sehr beträchtlich, sie erreicht meist 80—90 pCt. des angewandten Tolylnaphtylamins.

Der neue Körper ist mit prachtvoll blauer Fluorescenz schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln. Zur Krystallisation bedient man sich am besten des Xylols, man erleidet indessen, wenn man nicht die Mutterlaugen aufarbeiten will, erhebliche Verluste, weil die Löslichkeit in heissem Xylol nicht erheblich grösser ist als in kaltem. Aus Aether und Benzol werden bei freiwilligem Verdunsten hübsche Krystallaggregate erhalten. Beim Trocknen über  $150^{\circ}$  an der Luft färbt sich der neue Körper oberflächlich braun. Seim Schmelzpunkt liegt bei  $224-225^{\circ}$ , also  $120^{\circ}$  höher als der des Naphtyltolylamins. Er liefert keine Pikrinsäureverbindung, dagegen giebt er eine glänzende Farbenreaction mit nitroser Schwefelsäure. Löst man ihn nämlich in reiner Schwefelsäure, so erhält man eine farblose Lösung, welche durch die geringsten Spuren von salpetriger Säure leuchtend grasgrün gefärbt wird. Tolylnaphtylamin liefert unter gleichen Verhältnissen eine schmutziggrüne Färbung.

Bei sehr hoher Temperatur destillirt der neue Körper unter Braunfärbung und theilweiser Zersetzung.

Die Mutterlaugen von der Bereitung dieser Substanz enthielten ausser geringen Mengen des neuen Körpers und etwas Tolylnaphtylamin nur noch etwas Farbstoff und Dimethylparaphenylendiamin in erheblichen Mengen.

Der neue Körper war also als Oxydationsproduct des Paratolylnaphtylamins, unter dem Einflusse des Nitrosodimethylamins entstanden, aufzufassen; seine Eigenschaften waren die einer Secundärbase des  $\beta$ -Naphtylamins. Der Körper konnte also ein Carbazol oder ein Dinaphtylderivat sein, je nachdem zwei Wasserstoffatome einem oder zwei Molekülen Naphtyltolylamin entzogen worden waren:



Die Analyse, sowie die weitere Untersuchung der Substanz haben im Sinne der zweiten Gleichung entschieden:

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{17}H_{13}N_3$	für $C_{24}H_{23}N_2$	I.	II.	III.
C	88.31	87.93	87.60	87.96	— pCt.
H	5.63	6.03	6.46	6.29	— „
N	6.06	6.04	—	—	6.24 „
	100.00	100.00			

Die Substanz ist schwer verbrennlich. Analyse I wurde im geschlossenen Rohr mit Bleichromat, Analyse II im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd ausgeführt.

Ein Acetylderivat des Körpers konnte beim Kochen mit Essig-anhydrid und Natriumacetat im offenen Kölbchen nicht erhalten werden. Der abgeschiedene Körper schmolz unverändert bis  $225^{\circ}$ .

Ein Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohre bewirkt erst bei  $220^{\circ}$  eine Veränderung. Der Rohrinhalt besteht aus einer wässrigen Flüssigkeit und einem festen Harz. Aus ersterer konnte nach dem Alkalischemachen durch Wasserdampf Paratoluidin in reichlicher Menge gewonnen werden. Das Harz liess sich aus Xylol umkrystallisieren und lieferte dabei schöne Nadeln vom Schmp.  $193^{\circ}$ , welche wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht wurden. Dinaphtol war bei dieser Spaltung nicht zu erwarten, weil Dinaphtol selbst beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $200^{\circ}$  in alkalilösliche Condensationsproducte verwandelt wird.

Bekanntlich hat Dianin das Eisenchlorid als ausgezeichnetes Mittel zur Oxydation der Naphtole zu Dinaphtolen erkannt. Es lag nahe, auch dieses Oxydationsmittel statt des Nitrosodimethylanilins auf Tolylnaphtylamin einwirken zu lassen. In der That erhält man den soeben beschriebenen Körper mit allen seinen Eigenschaften, wenn man beispielsweise

10 g Paratolylnaphtylamin in 40 ccm Eisessig gelöst mit der Lösung von

10 g festem Eisenchlorid in 40 ccm Eisessig

vermischt und kurze Zeit kocht. Die Ausbeute beträgt indessen blos 4 g und wird durch Erhöhung der Eisenchloridmenge eher schlechter als besser.

Chromsäure erzeugt weder in der Kälte noch in der Wärme nachweisbare Mengen der neuen Dinaphtylbase.

Die beschriebenen Beobachtungen bilden eine willkommene Bestätigung der schon früher von mir nachgewiesenen, von anderer Seite indessen bezweifelte Fähigkeit des Nitrosodimethylanilins, unter Umständen lediglich die Rolle eines Oxydationsmittels zu spielen, ohne sich selbst am Zustandekommen des Endproductes zu beteiligen.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

## 123. Paul Mehne: Ueber Nitrosotoluidine.

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

(Eingegangen am 28. Februar.)

Nachdem es Otto Fischer und Eduard Hepp<sup>1)</sup> bei ihren ausführlichen Untersuchungen über die Nitrosamine und Nitrosobasen gelungen war, aus Nitrosophenol durch Schmelzen mit essigsauerm Ammoniak und Chlorammonium das Nitrosoanilin zu erhalten, erschien es interessant, diese Versuche auch mit den homologen Phenolen vorzunehmen. Auf Anregung des Hrn. Professor Otto Fischer nahm ich die Kresole in Angriff und erlaube mir, die folgenden Ergebnisse mitzutheilen.

Zur Darstellung der Nitrosotoluidine, von den Kresolen ausgehend, wurden letztere zunächst in Nitrosokresole übergeführt.

Zur Gewinnung derselben benutzte ich die Vorschrift von Stehouse und Groves<sup>2)</sup> und verfuhr nach der Angabe von Bertoni<sup>3)</sup> für Nitroso-*m*-Kresol.

1 Theil *m*-Kresol wurde in circa 30 Theilen Wasser suspendirt und dazu unter Umrühren etwas mehr als die berechnete Menge Nitrosylsulfat durch einen in die Flüssigkeit tauchenden Tropftrichter zugegeben, unter gleichzeitiger Eiskühlung, um die Temperatur möglichst bei 0° zu halten.

Ist die Nitrosylschwefelsäure ungefähr zur Hälfte eingetragen, so beginnt die Ausscheidung des Nitrosokresols in braungelben Flocken, vermischt mit den bei diesem Verfahren stets auftretenden harzigen Producten. Nach beendigter Operation saugt man zweckmässig die ausgeschiedene Verbindung bald ab und reinigt dieselbe ähnlich der Angabe von ter Meer<sup>4)</sup>, indem man sie mit verdünntem Ammoniak, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist, auflöst und von den zurückbleibenden schmierigen Massen abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Thierkohle gut durchgeschüttelt und die klare, tief rothbraune Lösung in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, aus der das Nitroso-*m*-Kresol als hellgelber Niederschlag sich ausscheidet. Die Ausbeute ergab circa 50 pCt. des angewandten *m*-Kresols.

Nitroso-*o*-Kresol wurde nach Nölting und Kohn<sup>5)</sup> in derselben Weise hergestellt und lieferte eine Ausbeute von circa 35—40 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2475.

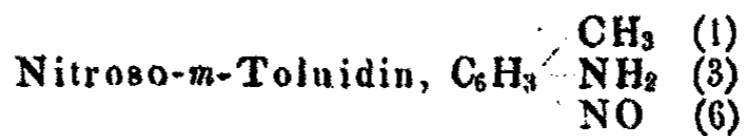
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 354.

<sup>3)</sup> G. 12, 303.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VIII, 622.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVII, 370.



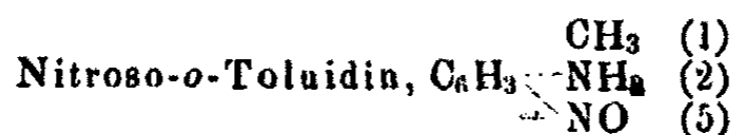


Ein Theil Nitroso-*m*-Kresol wurde mit 15 Theilen trockenem essigsauerm Ammoniak und 5 Theilen Salmiak gemengt und auf dem Wasserbade ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Umrühren erhitzt. Da das Nitroso-*m*-Kresol schwierig angegriffen wird, ist es zweckmässig, dasselbe mit dem Salmiak innig zu verreiben und das Gemenge dem essigsaueren Ammoniak zuzufügen. Das Reaktionsgemisch färbt sich allmählich dunkelgrün, und empfiehlt es sich, ab und zu eine Messerspitze gepulverten Ammoniumcarbonates zuzugeben. Durch die entweichende Kohlensäure wird die ganze Masse unter lebhaftem Aufwallen gut durcheinander gemischt und so die Einwirkung erleichtert.

Ein bestimmter Zeitpunkt für die beendigte Reaction lässt sich nicht angeben, die Schmelze zeigt schliesslich einen dunkelbläulichen Schimmer und kommt vollkommen in Fluss. Nach verschiedenen Versuchen, die ich anstellte, um die etwas geringe Ausbeute zu verbessern, kam ich zu dem Resultat, dass bei etwas kürzerem Erhitzen der Schmelze die Reaction unvollständig verläuft und die Reingewinnung des Nitroso-*m*-Toluidins wesentlich erschwert, während bei längerem Erhitzen wahrscheinlich weitere Zersetzung des schon gebildeten Productes vor sich geht und so die Ausbeute sich verringert. Die flüssige Schmelze wurde in kaltes Wasser gegossen und unter Umrühren mit etwas Ammoniak versetzt. Es schied sich ein dunkler Niederschlag aus, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Das schwach ammoniakalische Filtrat lieferte, mit Aether ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten desselben noch geringe Mengen der Verbindung. Man zieht dieselbe durch Kochen mit Benzol aus, behandelt die Benzollösung mit Thierkohle und erhält aus dem Filtrat beim Erkalten und langsamen Verdunsten das Nitroso-*m*-Toluidin in blauen Krystallen. Dieselben sind in Wasser etwas mit grüner Farbe löslich, lösen sich leicht schön grün in Alkohol und Aether, in heissem Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Ligroïn. Die Ausbeute ergab ungefähr 10—12 pCt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhielt ich die Verbindung in prachtvollen, stahlblau schillernden, federförmigen Nadeln, die im durchscheinenden Lichte grün sind und bei 178° schmelzen.

In verdünnten Säuren löst sich der Körper mit gelbrother Farbe und beim Erhitzen mit Natronlauge färbt sich die Lösung tief roth, es entweicht reichlich Ammoniak, indem das Nitrosokresol regenerirt wird, welches aus der angesäuerten Lösung in Nadeln auskrystallisirt. Zur Analyse bei 100° im Luftbad getrocknet, ergab die Verbindung folgende Zahlen:

	Ber. für $C_7H_8N_2O$		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C <sub>7</sub>	84	61.76	61.57	—	
H <sub>8</sub>	8	5.88	6.15	—	»
N <sub>2</sub>	28	20.59	—	20.71	»
O	16	11.77	—	—	»
	136	100.00.			



Nitroso-*o*-Kresol wird in derselben Weise, wie eben beschrieben, behandelt. Die Reaction erfolgt hier bedeutend leichter, nach etwa einer halben Stunde wird die flüssige Schmelze in Wasser gegossen, aus dem sich, nach Zusatz von etwas Ammoniak unter Umrühren, ein grünlich blau schillerndes, schwammiges Product abscheidet, welches man filtrirt und trocknet. Da der Körper in Wasser löslicher ist, als der vorher beschriebene, erhält man durch Ausschütteln des ammoniakalischen Filtrates mit Aether und Abdunsten desselben noch reichliche Mengen von Nitroso-*o*-Toluidin. Die erhaltenen Producte werden mit heissem Benzol ausgezogen, und aus der mit Thierkohle behandelten tief grünen Lösung scheiden sich beim Erkalten grüne Nadeln in grosser Menge aus, die dicht zusammengedrängt das auffallende Licht mit bläulichem Schimmer reflectiren. Die Ausbeute betrug 25 pCt. des angewandten Nitroso-*o*-Kresols. Aus Benzol umkrystallisirt, erhielt ich die Verbindung in concentrisch-gruppirtten, kugeligen Aggregaten von kleinen Nadeln. Sie sind ziemlich löslich in Wasser mit grüner Farbe, leicht in Aether, Alkohol, heissem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. In Säuren löst sich die Verbindung, wie das isomere Nitroso-*m*-Toluidin, mit gelbrother Farbe, beim Erhitzen mit Natronlauge giebt die tiefrothe Lösung Ammoniak ab unter Rückbildung von Nitrosophenolnatrium.

Das Nitroso-*o*-Toluidin zeigt weniger Beständigkeit als die isomere *m*-Verbindung. Beim Erwärmen auf circa 60° beginnt geringe Zersetzung, ein übergelegtes Uhrglas zeigt einen grünen Anflug und die Substanz schwärzt sich. Der Schmelzpunkt ergab sich bei 115—116° unter schwacher Verpuffung. Bei der Analyse der im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneten Verbindung erhielt ich folgende Zahlen:

	Ber. für $C_7H_8N_2O$		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C <sub>7</sub>	84	61.76	61.45	—	
H <sub>8</sub>	8	5.88	5.97	—	»
N <sub>2</sub>	28	20.59	—	20.76	»
O	16	11.77	—	—	»
	136	100.00.			

## Reduction und Oxydation der Nitroso-Toluidine.

Zur Entscheidung derstellungsfrage der Nitroso-Gruppen zu der Amido-Gruppe, und um zu beweisen, dass erstere in Bezug auf letztere die *p*-Stellung einnehmen, erschien es zweckmässig, die Nitroso-Toluidine zu reduciren, dann musste aus beiden dasselbe Toluylen-diamin gewonnen werden, welches Nietzki<sup>1)</sup> durch Reduction von *o*-Amidoazotoluol mit Zinn und Salzsäure erhielt, vom Schmelzpunkt 64°, und *p*-Diamidotoluol genannt hat.

Bei der Reduction von Nitroso-*m*-Toluidin mit Zinn und Salzsäure stiess ich jedoch auf unvorhergesehene Schwierigkeiten. Die Reduction ging unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf 50—60° glatt vor sich, die reducirte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt, bis das ausgeschiedene Zinnoxidhydrat wieder gelöst war, und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten der über Kalihydrat getrockneten ätherischen Lösung erhielt ich ein krystallisirtes Product, welches, im Reagenrohr erhitzt, ölig destillirte und am kälteren Theil krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt lag bei 118°. Eine nähere Untersuchung erwies, dass der Körper Chlor enthielt. Nunmehr versuchte ich die Reduction in der Kälte, bei einer 16—18° nicht übersteigenden Temperatur, allein auch hier gelangte ich zu ähnlichem Resultat, der bei 98° schmelzende Körper war ebenfalls chlorhaltig. Bei beiden Versuchen zeigte sich also die schon öfter beobachtete Thatsache, dass bei der Reduction mit Zinn oder Zink und Salzsäure gleichzeitig chlorhaltige Producte entstehen, ich erinnere nur an die Untersuchungen von Kock<sup>2)</sup> über diese Vorgänge.

Die in beiden Fällen erhaltenen Producte zeigten übrigens in vortrefflicher Weise die von Nietzki<sup>3)</sup> angegebene Reaction, in starker Verdünnung bei Anwesenheit geringer Meugen von *o*-Toluidin mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung eintreten zu lassen, die allmählich in tiefblau übergeht.

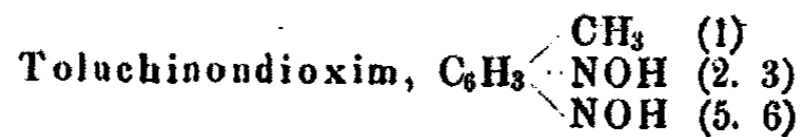
Da einerseits die Gewinnung eines reinen Reductionsproductes schwierig ist, indem das gebildete Paradiamidotoluol bei Gegenwart von Wasser Veränderung erleidet, und mir andererseits das kostspielige Ausgangsmaterial nicht in solcher Menge zu Gebote stand, um grössere Quantitäten in Arbeit nehmen zu können, so versuchte ich die Reduction mit Zink und verdünnter Schwefelsäure und oxydirte das Reductionsproduct in der schwefelsauren Lösung. Die Reduction ging glatt und die stark verdünnte saure Flüssigkeit wurde in der Kälte mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat versetzt. Es trat alsbald der charakteristische Chinongeruch auf, und nach mehrstündigem

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 832.

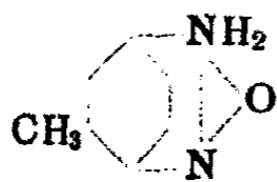
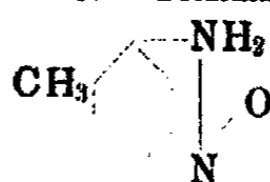
<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1569.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 1159.

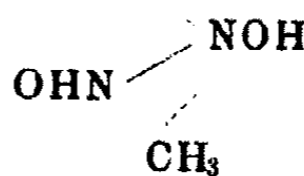
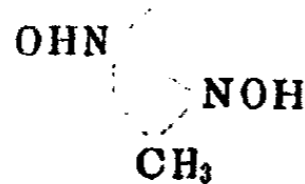
Stehen und kurzem Erwärmen auf ca. 30° wurde mit Aether extrahirt. Die goldgelbe ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten das gebildete Chinon, welches aus Ligroin umkrystallisirt wurde. Ich erhielt auf diese Weise Toluchinon in goldgelben Blättchen, mit allen charakteristischen Eigenschaften. Den Schmelzpunkt fand ich etwas höher, bei 70—71°, während Nietzki<sup>1)</sup> 67° und Carstanjen<sup>2)</sup> 69° angeben. Aus beiden Nitrosotoluidinen erhielt ich dasselbe Toluchinon, indem ich es einmal durch Ausschütteln mit Aether, das andere Mal durch Destilliren mit Wasserdampf isolirte.



Der Umstand, dass aus den Nitrosotoluidinen dasselbe Toluchinon erhalten wurde, spricht nur für die Wahrscheinlichkeit der Parastellung der Nitrosogruppen zu den Amidogruppen, denn ein stricter Beweis ist damit noch nicht gegeben, da ja z. B. durch Oxydation von Anilin auch Chinon entsteht. Einen genügenden Beweis glaube ich aber dadurch zu erbringen, dass ich die Nitrosotoluidine durch Hydroxylaminchlorhydrat in Toluchinondioxime überführte. Beide ergaben dabei denselben Körper, und ein Blick auf das Schema zeigt, dass damit die Parastellung der Nitrosogruppen erwiesen ist, denn nur in diesem Falle können die Producte identisch sein.

Nitroso-*m*-ToluidinNitroso-*o*-Toluidin

ergaben dasselbe Toluchinondioxim:

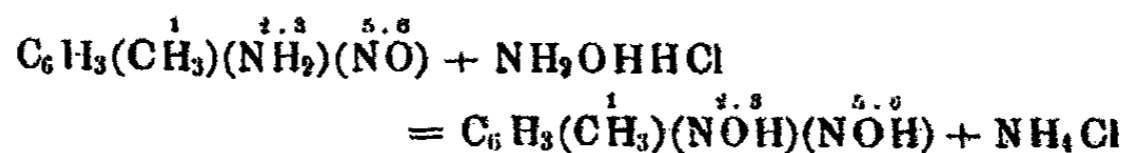


Ein Molekül Nitroso-*o*-Kresol wurde in verdünntem Alkohol gelöst und die Lösung von 1½ Molekülen salzsauren Hydroxylamins in der Kälte hinzugefügt. Die anfangs tief dunkelgrüne Lösung färbt sich allmählich heller und nach 12stündigem Stehen hat sie eine hellbraune Färbung angenommen. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sich ein gelber Körper aus, der sich mit Leichtigkeit in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe auflöst und durch Essigsäure wieder ausgefällt wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem,

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 833.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 425.

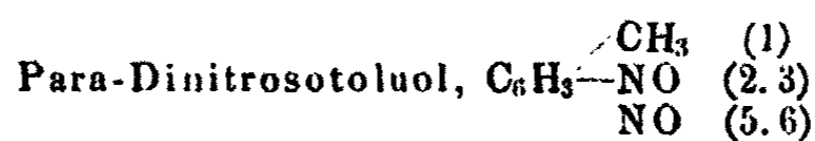
stark verdünntem Alkohol fällt das Dioxim in mikroskopisch kleinen hellgelben Nadeln aus, die das Aussehen von langgezogenen, sehr spitzen Rhomben zeigen. Sie lösen sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in Benzol und Chloroform und sind unlöslich in Ligroin. Durch Behandeln des Nitroso-*m*-Toluidins in derselben Weise, erhielt ich den nämlichen Körper von genau denselben Eigenschaften und gleichem Schmelzpunkt. Die Bildung desselben wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Das Toluchinondioxim<sup>1)</sup> lässt sich ohne Zersetzung über 200° erhitzen, beginnt bei 210° ungefähr sich zu bräunen und wird allmählich schwarz, bis es um 234° lebhaft verpufft.

Die Analyse des bei 100—110° im Luftbade getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C <sub>7</sub>	84 55.26	55.60	55.60	—	pCt.
H <sub>8</sub>	8 5.26	5.79	5.77	—	>
N <sub>2</sub>	28 18.42	—	—	18.59	>
O <sub>2</sub>	32 21.06	—	—	—	>
	152 100.00.				



Die Oxydation der Dioxime in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium ist bereits von Ilinski<sup>2)</sup> bei dem Naphtochinondioxim und von Nietzki und Kehrman<sup>3)</sup> bei dem Benzochinondioxim beobachtet worden. Löst man Toluchinondioxim in verdünnter Natronlauge und fügt Ferricyankaliumlösung hinzu, so fällt sofort ein gelber Niederschlag aus. Derselbe zeigt sich in seinem ganzen Verhalten und seinen Eigenschaften dem von letztgenannten Forschern aus Chinondioxim erhaltenen Paradinitrosobenzol sehr ähnlich. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln theils unlöslich, theils sehr wenig löslich, gelang es nicht den Körper umzukrystallisiren, weshalb ich mich zu seiner Herstellung des reinen Toluchinondioxims bediente und den erhaltenen

<sup>1)</sup> Das vor kurzem (diese Berichte XXI, 431) von Nietzki u. Guiterman beschriebene Toluchinondioxim dürfte wohl trotz des etwas niedrigeren (220°) Zersetzungspunktes damit identisch sein. Dasselbe dürfte auch der Fall sein mit dem Dinitrosotoluol (s. folg. Seite).

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 349.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 615.

Niederschlag nach gutem Auswaschen und Trocknen analysirt. Der als Dinitrosotoluol aufzufassende Körper besitzt einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch, der zumal beim Kochen mit Wasser deutlich hervortritt, da der Körper sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt, und der an unterchlorige Säure erinnert. Er ist etwas sublimirbar, verträgt aber ein längeres Erhitzen auf 60—70° nicht, sondern zersetzt sich, obgleich er bei der Bestimmung des Schmelzpunktes erst bei 125° sich zu bräunen beginnt und gegen 144° unter schwacher Verpuffung schmilzt. Die von Nietzki und Kehrman<sup>1)</sup> beobachtete Wassertoff addirende Wirkung von Hydroxylamin konnte auch bei diesem Körper constatirt werden. Beim Kochen mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin löst sich das Dinitrosotoluol allmählich auf, der stechende Geruch verschwindet und aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten Toluchinondioxim aus, welches durch den Schmelzpunkt identificirt wurde.

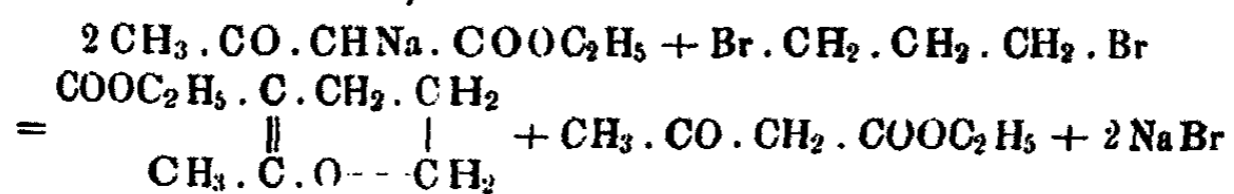
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
	für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		I.	II.	
C <sub>7</sub>	84	56.00	56.34	—	pCt.
H <sub>6</sub>	6	4.00	4.46	—	>
N <sub>2</sub>	28	18.67	—	18.80	>
O <sub>2</sub>	32	21.33	—	—	>
	150	100.00			

124. Paul C. Freer und W. H. Perkin (jun.): Synthese von Hexamethylenderivaten.

(Eingegangen am 1. März.)

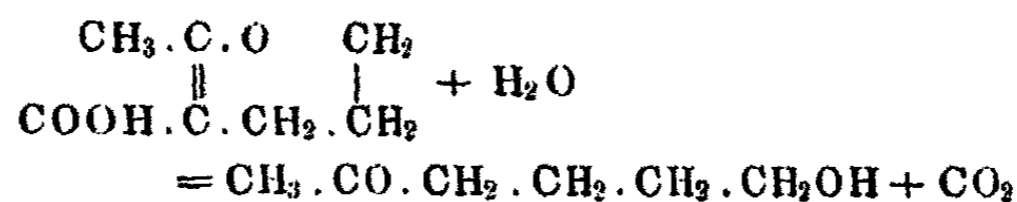
Lässt man Trimethylenbromid auf Natracetessigäther einwirken, so erhält man als einziges Product der Reaction den Methyldehydrohexoncarbonsäureäther<sup>2)</sup>:



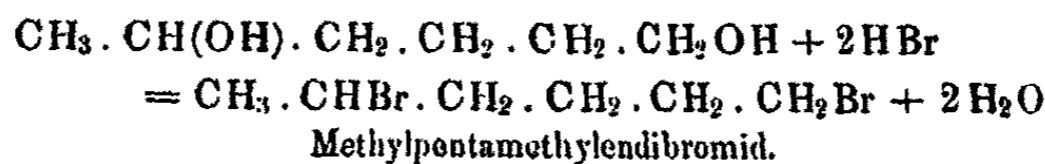
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 615.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. LI, 709.

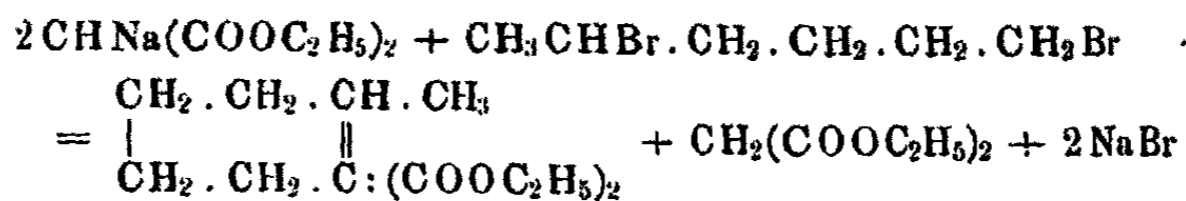
Die aus diesem Aether abgeschiedene Methyldehydrohexoncarbonsäure ist die Carbonsäure des inneren Anhydrids des Acetobutylalkohols und erleidet daher beim Kochen mit Wasser folgende Zersetzung:



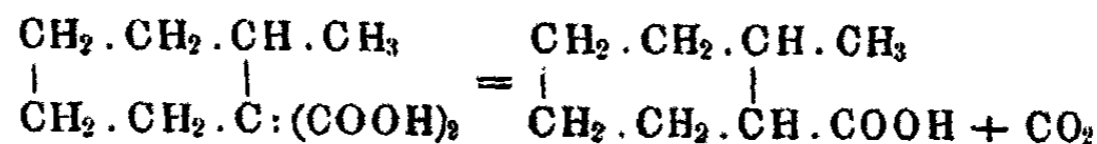
Der so gebildete Acetobutylalkohol lässt sich durch Reduction mit Natriumamalgam leicht in das entsprechende  $\delta$ -Hexylenglycol überführen und dieses geht nun beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure quantitativ in Methylpentamethylendibromid über:



Lässt man dieses Dibromid auf Natriummalonsäureäther einwirken, so entsteht als Hauptproduct der Reaction der bei 260–265° siedende Methylhexamethylendicarbonsäureäther (2. 1. 1):



Die freie Methylhexamethylendicarbonsäure (2. 1. 1) bildet aus Wasser umkrystallisirt harte farblose undurchsichtige Krystalle, welche bei etwa 147° schmelzen. Auf 200° erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure und Methylhexamethylencarbonsäure (2. 1), nach folgender Gleichung:

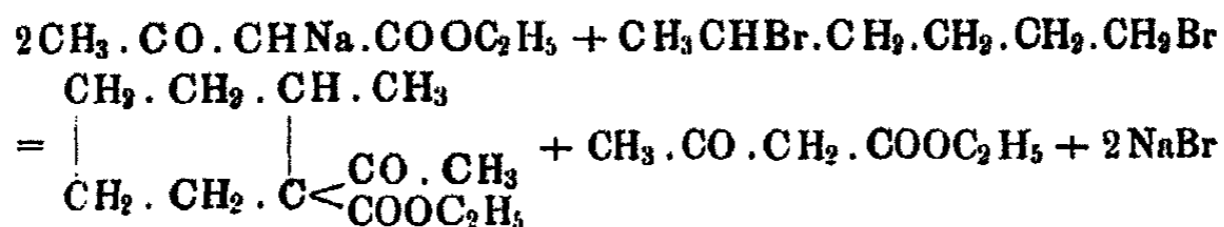


Methylhexamethylencarbonsäure bildet eine farblose Flüssigkeit von widerlichem Geruch, welche bei 235–236° siedet und in ihren Eigenschaften sehr an die Methylpentamethylencarbonsäure erinnert.

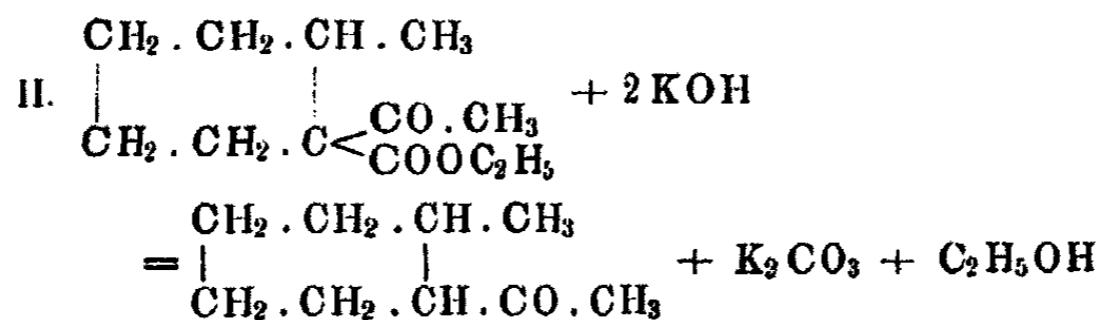
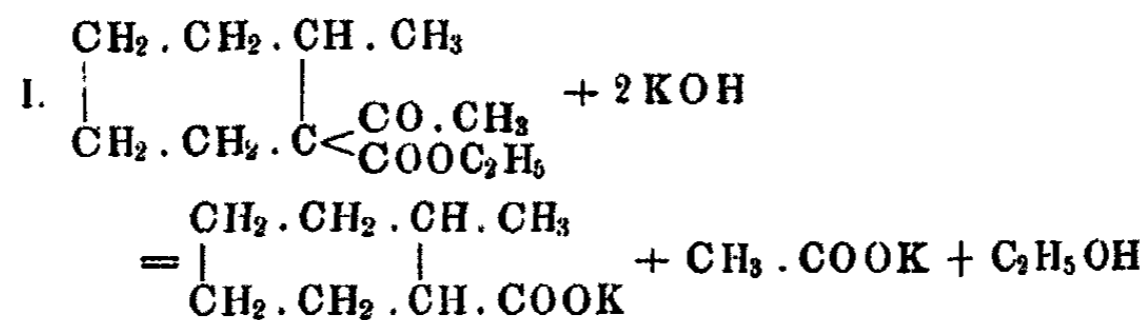
Beide Säuren sind in physikalischer, sowie chemischer Beziehung sehr sorgfältig untersucht worden, und die dabei erhaltenen Resultate bestätigen in willkommenster Weise die ihnen beigegebene ringförmige Structur.

Wir haben diese Versuche auf den Acetessigäther ausgedehnt und gefunden, dass in diesem Falle auch Hexamethylenderivate entstehen.

Lässt man auf Natriacetessigäther Methylpentamethylen dibromid einwirken, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute Methylacetylhexamethylen carbonsäureäther, nach der Gleichung:



Dieser Aether zeigt in seinen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Acetylmethylpentamethylen carbonsäureäther — so zerfällt er ganz wie dieser beim Kochen mit alkoholischem Kali in Methylhexamethylen carbonsäure und Methylhexamethylenmethylketon, nach den Gleichungen:



Methylhexamethylenmethylketon, welches weitaus das Hauptproduct dieser Zersetzung darstellt, bildet ein farbloses, bewegliches, pfeffermünzähnliches riechendes Oel, welches bei 197—200° siedet.

Das zweite Spaltungsproduct, Methylhexamethylen carbonsäure, ist nur in kleinen Mengen erhalten worden. Sie siedete bei 234 bis 237° und schien mit der aus der Methylhexamethylen dicarbonsäure erhaltenen Säure in jeder Beziehung identisch zu sein.

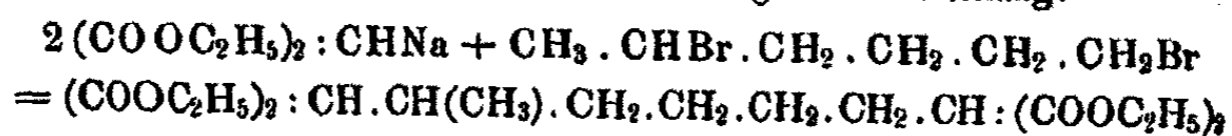
Eine eingehende Mittheilung über die hier nur angedeuteten Resultate dieser Arbeit wird demnächst in dem Journal of the Chemical Society erscheinen.



125. P. C. Freer und W. H. Perkin (jun.): Zur Kenntniss des Heptamethylenringes.

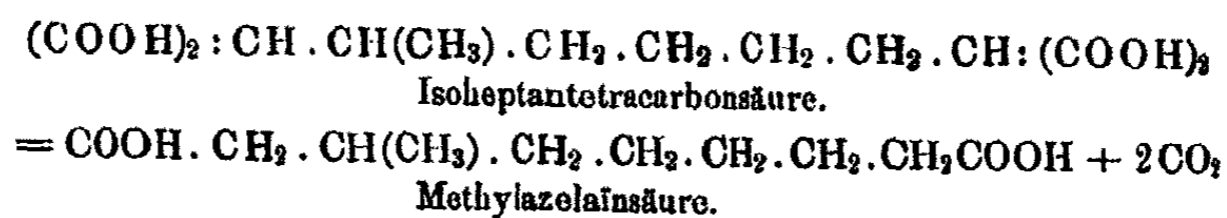
(Eingegangen am 1. März.)

Lässt man Methylpentamethylen dibromid auf Natriummalonsäureäther einwirken, so entsteht ausser Methylhexamethylen dicarbonsäureäther immer eine beträchtliche Quantität eines hochsiedenden Oeles, welches das einfache Product der Einwirkung von 1 Molekül Methylpentamethylen dibromid auf 2 Moleküle Natriummalonsäureäther darstellt. Dieser Körper bildet sich nach folgender Gleichung:

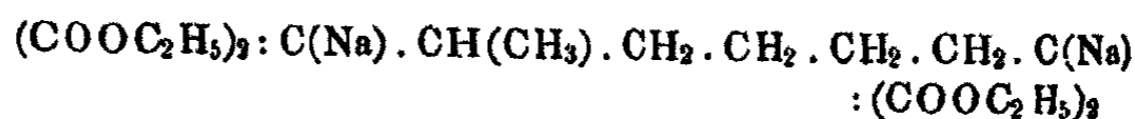


Diese Substanz, für welche wir den Namen »Isoheptantetracarbonsäureäther« vorschlagen, lässt sich durch Destillation im Vacuum leicht reinigen und bildet dann ein farbloses, sehr dickes Oel, welches unter einem Druck von 60 mm bei 273—276° ganz unzersetzt siedet.

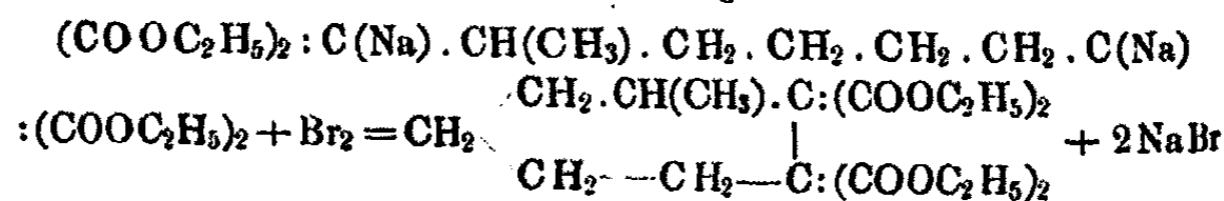
Mit alkoholischem Kali gekocht liefert dieser Aether eine ölige Tetracarbonsäure, welche beim Erhitzen leicht zwei Moleküle Kohlensäure abspaltet, unter Bildung einer neuen bei 44° schmelzenden Säure, welche wir »Methylazelaänsäure« genannt haben:



Isoheptantetracarbonsäureäther war für uns deshalb von Interesse, weil er ähnlich wie der Butantetracarbonsäureäther<sup>1)</sup> und Pentantetracarbonsäureäther<sup>2)</sup> im Stande sein muss, eine Dinatriumverbindung von der Formel



zu geben, welche dann durch Zusammenbringen mit Brom in Methylheptamethylen tetracarbonsäureäther übergehen sollte:



Der Versuch hat diese Vermuthung indessen nicht bestätigt.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. LI, 19.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. LI, 241.

Mischt man diesen Aether in ätherischer Lösung mit Natriumäthylat, so entsteht eine Natriumverbindung<sup>1)</sup>, welche sich in gelben Flocken ausscheidet.

Lässt man nun, unter starker Abkühlung, in die Flüssigkeit die berechnete Menge Brom eintröpfeln, so verschwindet in normaler Weise die Farbe des Broms vollständig, ohne irgend welche Dunkelfärbung der Lösung. Bei der darauffolgenden Untersuchung des Productes konnte indessen keine Spur eines Methylheptamethylentetracarbonsäureäthers entdeckt werden. Das nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Oel enthielt neben sehr viel regenerirtem Isoheptan-tetracarbonsäureäther eine kleine Quantität eines sehr hochsiedenden Oeles, welches offenbar das Product einer secundären Reaction darstellt.

Wie diese Reaction wirklich verläuft, können wir vor der Hand gar nicht erklären.

Der Vorgang erinnert sehr an die Resultate, welche Kipping<sup>2)</sup> bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Brom auf die Natriumverbindungen der *m*- und *p*-Xylylendimalonsäureäther erhielt.

Durch diese Versuche mit dem Isoheptan-tetracarbonsäureäther (über welche in dem »Journal of the Chemical Society« demnächst ausführlich berichtet werden soll) wird die Existenz des siebengliedrigen Kohlenstoffringes unwahrscheinlich gemacht. Wir sind zur Zeit mit weiteren Versuchen beschäftigt und hoffen auf diese Weise, diesen interessanten Punkt bald endgültig entscheiden zu können.

#### 126. H. G. Colman und W. H. Perkin (jun.): Ueber Pentamethylenderivate.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Owens College Manchester.)

(Eingegangen am 1. März.)

In einer früheren Mittheilung über die Pentamethylendicarbonsäure<sup>3)</sup> hat der Eine von uns eine Methode angegeben, mit deren Hilfe man leicht eine Synthese des fünfgliedrigen Kohlenstoffringes bewerkstelligen kann.

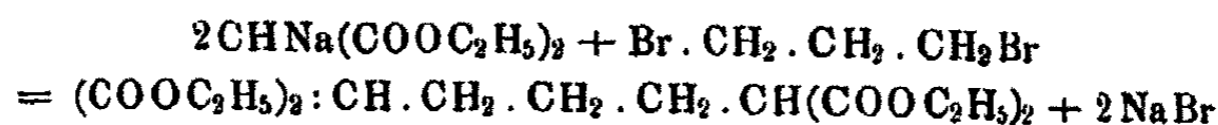
Behandelt man nämlich die Natriumverbindung des Malonsäureäthers mit Trimethylenbromid, so erhält man neben Tetramethylen-

<sup>1)</sup> Diese Verbindung konnte wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Aether nicht analysirt werden.

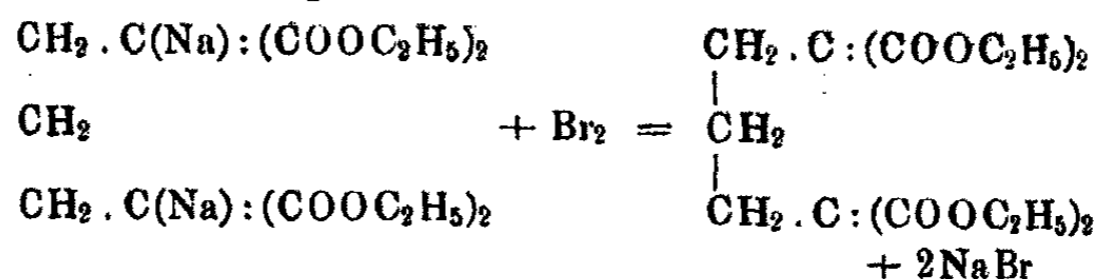
<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. LIII, 21.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 3246.

dicarbonsäureäther ein hochsiedendes Oel von der Formel  $C_{17}H_{28}O_8$ , welches das Product der Einwirkung von einem Molekül Trimethylenbromid auf zwei Moleküle Natriummalonsäureäther darstellt:

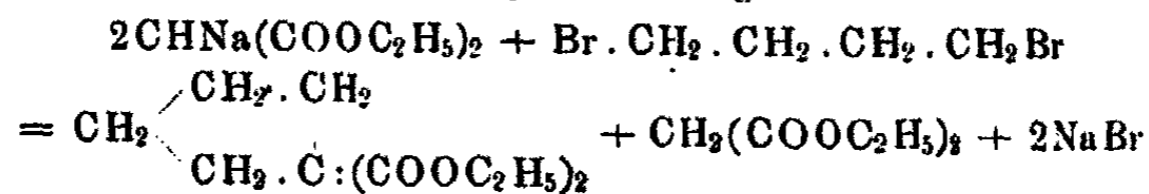


Mit Natriumäthylat in ätherischer Lösung behandelt, liefert dieser Aether eine Dinatriumverbindung, welche dann durch Zusammenbringen mit Jod oder Brom glatt in den Aether der Pentamethylentetracarbonsäure übergeht:



Diese etwas umständliche Methode musste deswegen angewandt werden, weil es damals trotz vieler Versuche nicht möglich war, ein Tetramethylenbromid von der Formel  $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$  auch nur in kleinen Mengen darzustellen.

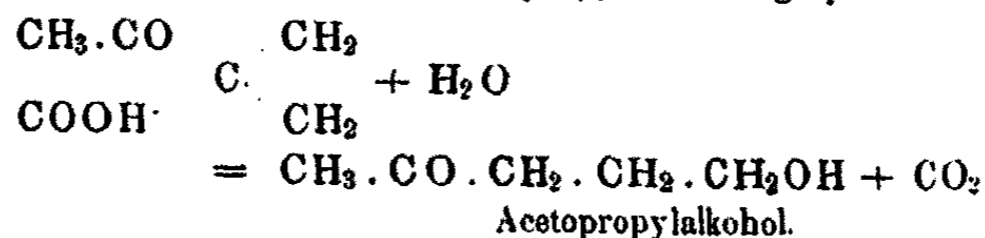
Ein solches Bromid mit Natriummalonsäureäther behandelt, würde ohne Zweifel direct Pentamethylenderivate geben:



Pentamethylendicarbonsäureäther (1. 1).

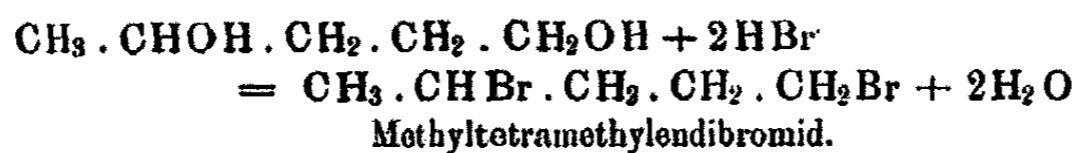
Seitdem haben wir indessen ein ganz ähnlich construirtes Dibromid, das Methyltetramethylenbromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ , mit Hülfe folgender Reactionen in ansehnlicher Menge darstellen können und gefunden, dass dasselbe, mit Natriummalonsäureäther erhitzt, leicht und in fast quantitativer Ausbeute Methylpentamethylenderivate liefert.

In einer Abhandlung, welche vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> in dem Journal of the Chemical Society erschienen ist, haben Freer und Perkin gezeigt, dass die Acetyltrimethylencarbonsäure beim Kochen mit Wasser quantitativ in Kohlensäure und Acetopropylalkohol gespalten wird:

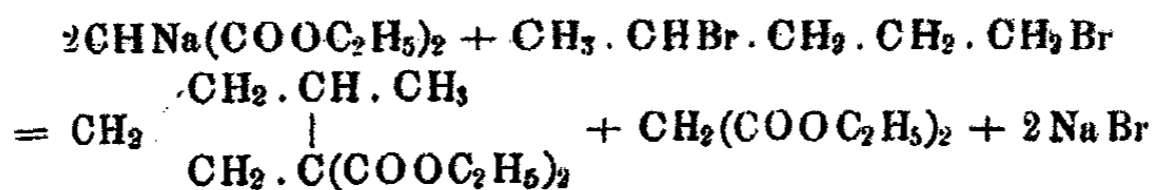


<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. LI, 820.

Reducirt man diesen Ketonalkohol mit Natriumal amalgam, so erhält man leicht das entsprechende Glycol, welches mit Bromwasserstoffsäure behandelt quantitativ in Methyltetramethyldibromid übergeht:



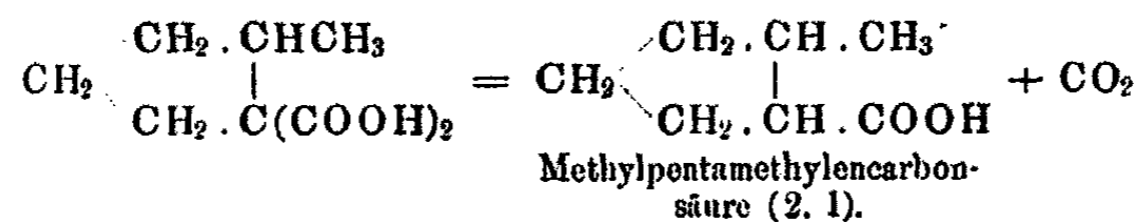
Lässt man nun auf dieses Bromid Natriummalonsäureäther einwirken, so entsteht in glatter Weise der Aethyläther der Methylpentamethyldicarbonsäure (2. 1. 1):



Methylpentamethyldicarbonsäureäther (2. 1. 1).

Dieser Aether bildet ein farbloses Oel, welches bei 243—244° unzersetzt siedet.

Mit alkoholischem Kali verseift, entsteht die entsprechende Methylpentamethyldicarbonsäure, welche aus Aether in grossen, glänzenden, bei 173—175° unter Zersetzung schmelzenden Prismen krystallisirt und bei 190° glatt in Kohlensäure und Methylpentamethylenmonocarbonsäure zerfällt:



Methylpentamethylenmonocarbonsäure ist eine äusserst unangenehme, stark nach Valeriansäure riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.02054 ( $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ ), die bei 219—219.5° siedet.

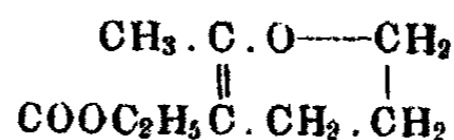
Während wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, schien es, aus folgenden Gründen, von Interesse, den Acetessigäther auch in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

In zwei früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureäther und Natracetessigäther wurde gezeigt, dass diese sonst so analog reagirenden Verbindungen in diesem Falle sich ganz verschieden verhalten.

Wendet man den Malonsäureäther an, so resultirt ganz einfach der Tetramethyldicarbonsäureäther,  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , lässt man dagegen Trimethylenbromid auf Natracetessigäther einwirken,

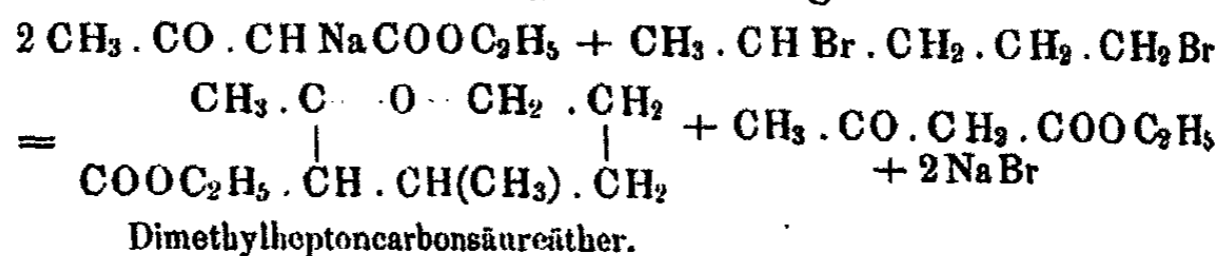
<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. LI, 2 und 702.

so erhält man statt des zu erwartenden Acetyltetramethylencarbon-  
säureäthers,  $\text{CH}_3 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , eine ganz eigenthümlich  
constituirte Substanz von der Formel:



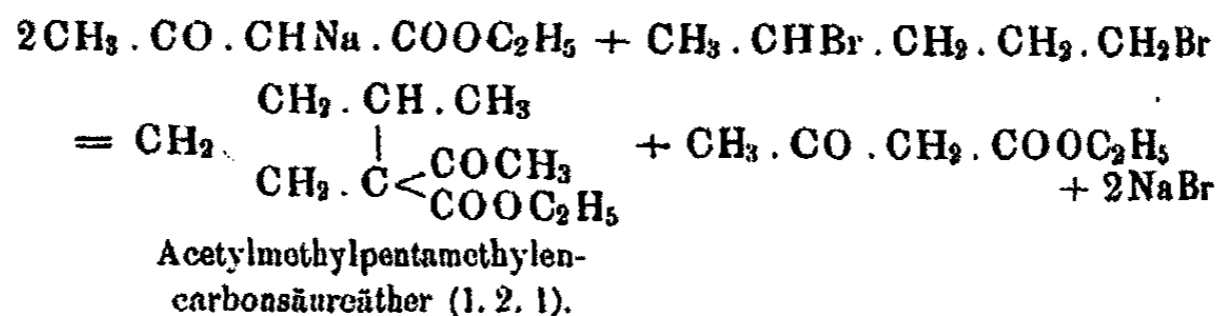
welche mit dem Namen »Methyldehydrohexoncarbonsäureäther« be-  
zeichnet wurde.

Es wäre daher möglich, dass bei der Einwirkung von Methyl-  
tetramethylendibromid auf Natracetessigäther kein Pentamethylen-  
derivat, sondern in diesem Falle auch ein sauerstoffhaltiger Ring ge-  
bildet werden würde nach folgender Gleichung:



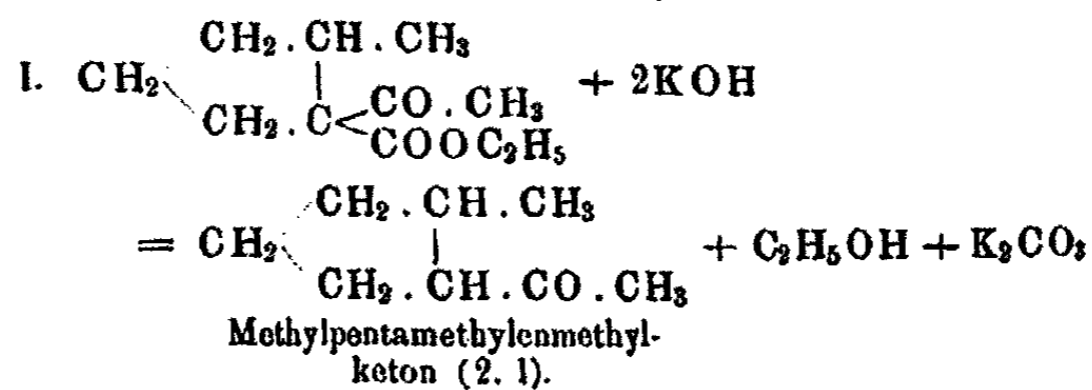
Dies ist indessen nicht der Fall.

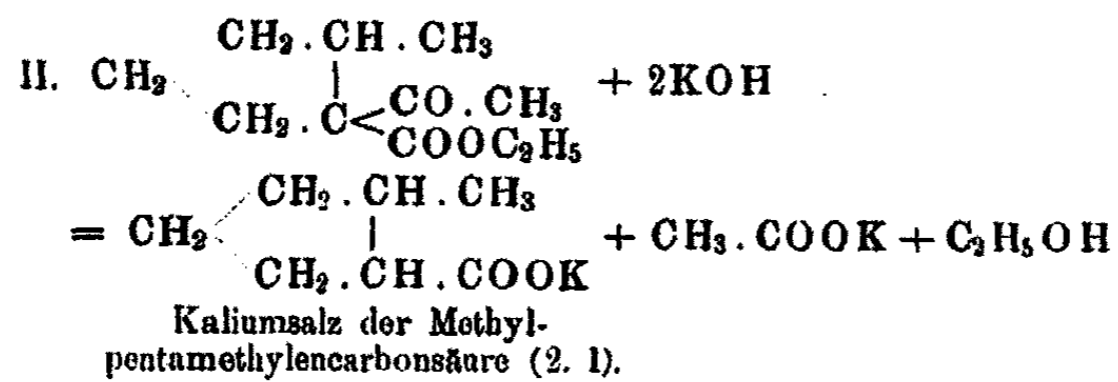
Lässt man Methyltetramethylendibromid auf Natracetessigäther  
einwirken, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute der bei 237 bis  
238° siedende Aether der Acetylmethylpentamethylencarbon-  
säure (1. 2. 1) nach folgender Gleichung:



Dass dieser Aether wirklich diese Constitution besitzt, beweist  
das Studium der Spaltungsproducte desselben.

Kocht man nämlich Acetylmethylpentamethylencarbon-  
säureäther mit alkoholischem Kali, so zerfällt er in Methylpentamethylencarbon-  
säure (2. 1) und Methylpentamethylenmethylketon (2. 1):





Die auf diese Weise dargestellte Methylpentamethylencarbonsäure ist in jeder Beziehung mit der aus Malonsäureäther erhaltenen identisch.

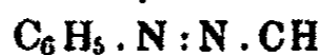
Methylpentamethylenmethylketon ist eine farblose, pfeffermünz-ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 170—171° siedet.

Die analytischen Zahlen, sowie die genaue Beschreibung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der oben erwähnten Körper werden wir in einer in dem Journal of the Chemical Society bald erscheinenden Abhandlung ausführlich angeben.

#### 127. August Bernthsen: Zur Beziehung zwischen Hydraziden und Azoverbindungen.

(Eingegangen am 2. März.)

Die interessanten Mittheilungen von Japp und Klingemann<sup>1)</sup> über die Identität der »Benzolazopropionsäure« mit dem Hydrazid der Brenztraubensäure und des Benzolazoacetons mit der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , sowie die Identificirung des »Benzolazomalonsäureesters« mit dem Phenylhydrazid des Mesoxalsäureesters durch R. Meyer<sup>2)</sup> haben gezeigt, dass zwischen den sog. gemischten Azoverbindungen und den Hydraziden gewisser Ketone oder Keton-säuren ein engerer Zusammenhang besteht. Derselbe ist von V. Meyer<sup>3)</sup> in sehr lichtvoller Weise besprochen worden. Es erscheint darnach unzweifelhaft, dass der Atomcomplex



eine grosse Neigung besitzt, in die isomere Atomgruppierung



überzugehen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3398; 2942; 3284.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 119.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 11.

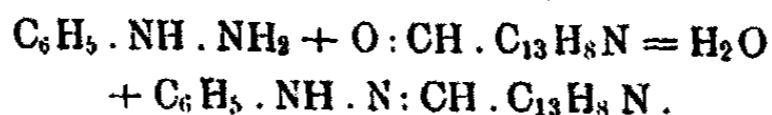
Die nahe Verwandtschaft dieser Atomgruppen kann sich nun der Theorie nach offenbar auch in entgegengesetztem Sinn geltend machen, so dass es möglich erscheint, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketone oder verwandte Verbindungen unter den geeigneten Bedingungen statt der zu erwartenden Hydrazide damit isomere gemischte Azoverbindungen sich bilden.

Es scheint mir, dass in dieser Richtung bereits Beobachtungen vorliegen, von welchen die folgende näher besprochen sein möge.

Im vorigen Jahre habe ich mit F. Muhlert <sup>1)</sup> in diesen Berichten über die Einwirkung von Phenylhydrazin (und dessen Sulfosäure) auf den von uns dargestellten Acridylaldehyd,  $C_{13}H_8N \cdot CHO$ , einige Angaben gemacht.

Diese schön krystallisirende Verbindung zeigt gegen Phenylhydrazin ein sehr auffälliges und charakteristisches Verhalten. Vermischt man die hellgelb gefärbte salzsaure Lösung des Aldehyds mit salzsaurer Phenylhydrazinlösung, so entsteht eine intensive violette Färbung und es scheiden sich feine violette Nadelchen eines salzsauren Salzes ab. Dasselbe ist auch in heissem salzsäurehaltigen Wasser nur sehr schwer, mit violettblauer Farbe, löslich und krystallisirt daraus in feinen violetten, metallisch grün glänzenden Nadelchen. Durch Ammoniak entsteht die zugehörige Farbbase, welche in orange-farbenen feinen Blättchen aus Alkohol krystallisirt und sich in Aether wie Alkohol mit orangegelber Farbe löst. Analog reagirt die Sulfosäure des Phenylhydrazins: es entsteht eine in freier Form violette, in kaltem Wasser unlösliche Sulfosäure, die sich in Alkalien mit schön gelber Farbe löst.

Die Analyse des Sulfats der obigen Base hatte zur Formel  $C_{20}H_{15}N_3$ ,  $H_2SO_4$  stimmende Resultate ergeben, nach welcher in normaler Weise ein Hydrazid des Acridylaldehyds gebildet sein konnte:



Es wurde jedoch schon damals darauf hingewiesen, dass die Verbindung ausgesprochenen Farbstoffcharakter besitze (loc. cit. 1549): »Ihr ganzes Verhalten erinnert an das des Amidazobenzols, welches (ja auch) in freier Form orangegelb, als salzsaures Salz violett resp. in Lösung dunkelrothbraun gefärbt ist. Es verdient daher näher untersucht zu werden, ob nicht durch intramolekulare Reaction hier ein wirklicher Azokörper entstanden ist.«

Nachdem nunmehr durch die genannten Forscher ein naher Zusammenhang zwischen den Hydraziden und den Azoverbindungen nach-

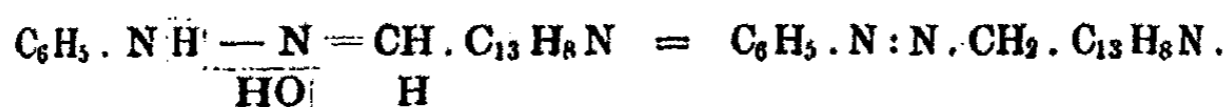
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1548.

gewiesen worden ist, erscheint es mir höchst wahrscheinlich, dass hier thatsächlich eine, der oben besprochenen umgekehrte, Umwandlung der Gruppe  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C$  in die Gruppe  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CH$  eingetreten ist, und demnach die gelbe Base die Constitution



besitzt, nach welcher Formel man sie als Benzol-azo-methyl-acridin zu bezeichnen hat. Sie wäre alsdann eine gemischte Azoverbindung, ein Benzol-azo-methan, in dessen Methanrest die Acridylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms eingetreten ist.

Den Vorgang dieser Umlagerung kann man sich in der Weise erklären, dass man annimmt, es werde an das zunächst entstehende normale Hydrazid vorübergehend ein Molekül Wasser addirt und dann in anderer Weise wieder abgespalten, entsprechend folgendem Schema:



Diese Anschauung entspricht der von V. Meyer für die umgekehrte Reaction gegebenen Erklärung (loc. cit. 18).

Hat man somit das Phenylhydrazinderivat des Acridylaldehyds sehr wahrscheinlich als einen Azokörper aufzufassen, so wird man auch noch in anderen Fällen eine Bildung von Azoverbindungen statt Hydraziden bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aldehyde oder Ketone erwarten können und insbesondere dann für sehr wahrscheinlich zu erachten haben, wenn die Eigenschaften des entstandenen Products an jene von Azoverbindungen erinnern<sup>1)</sup>.

Mannheim, im Februar 1888.

<sup>1)</sup> Vielleicht sind die dargelegten Gesichtspunkte auch für die Klasse der Osazone nicht ohne Bedeutung.



## 128. A. Gerber: Ueber Derivate des Orthotolidins.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. März.)

Das durch Umlagerung des Orthohydrazotoluols entstehende Diamidoditolyol oder Tolidin ist von Petriew<sup>1)</sup> hergestellt und von G. Schultz<sup>2)</sup> etwas eingehender untersucht worden.

Bei der eminenten Bedeutung, welche diese Base neuerdings für die Farbenindustrie erlangt hat, schien ein erneutes Studium derselben, sowie ihrer Derivate, von Interesse.

Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Dr. Witt diese Arbeit unternommen und erlaube mir, die zunächst gewonnenen Resultate der Gesellschaft vorzulegen.

Als Ausgangsmaterial diente mir eine 25 procentige Tolidinropaste, welche ich der Freundlichkeit der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin verdanke. Das in dieser Paste enthaltene Tolidin wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und diente sodann als Ausgangsmaterial zu den nachfolgenden Versuchen.

Bei der zunächst in Angriff genommenen Acetylirung des Tolidins hat sich das merkwürdige Resultat ergeben, dass das Tolidin im Stande ist, nicht bloß zwei, sondern sogar vier Acetylgruppen aufzunehmen, und somit ein Acetylderivat zu erzeugen, in welchem der gesammte Amidwasserstoff durch Acetylreste ersetzt ist, und welches dem einzigen bisher bekannten Repräsentanten dieser Körperklasse, dem Phenyldiacetamid von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> entspricht.

## Diacetylorthotolidin.

Dasselbe entsteht leicht, wenn Tolidin mit seinem zehnfachen Gewicht Eisessig 5—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Das in Eisessig schwer lösliche Product scheidet sich schon in der Hitze theilweise aus, ist aber durch einen gleichzeitig gebildeten, hartnäckig anhaftenden violetten Farbstoff verunreinigt. Die Beseitigung desselben gelingt entweder durch Sublimation oder dadurch, dass man das rohe Product einige Zeit geschmolzen hält und dann aus einem Gemisch von Phenol und Alkohol umkrystallisirt. Der violette Farbstoff wird bei der Schmelztemperatur des Acetylderivates in einen braunen verwandelt, welcher bei der Krystallisation in den Mutterlaugen verbleibt.

Das Diacetylorthotolidin krystallisirt in weissen, glänzenden Nadelchen, welche bei 314° schmelzen und bei noch höherer Temperatur

<sup>1)</sup> Petriew, diese Berichte VI, 557.

<sup>2)</sup> G. Schultz, diese Berichte XVII, 467.

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte III, 771.

unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, Aether und den Benzolkohlenwasserstoffen; wenig löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Eisessig, leicht löslich in Phenol.

Bei 120° getrocknet ergab dieses Product die nachfolgenden analytischen Daten:

Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
C 72.97	73.48	—	
H 6.76	6.81	—	>
N 9.46	—	9.97	>
O 10.81	—	—	>
100.00.			

#### Tetracetylorthotolidin.

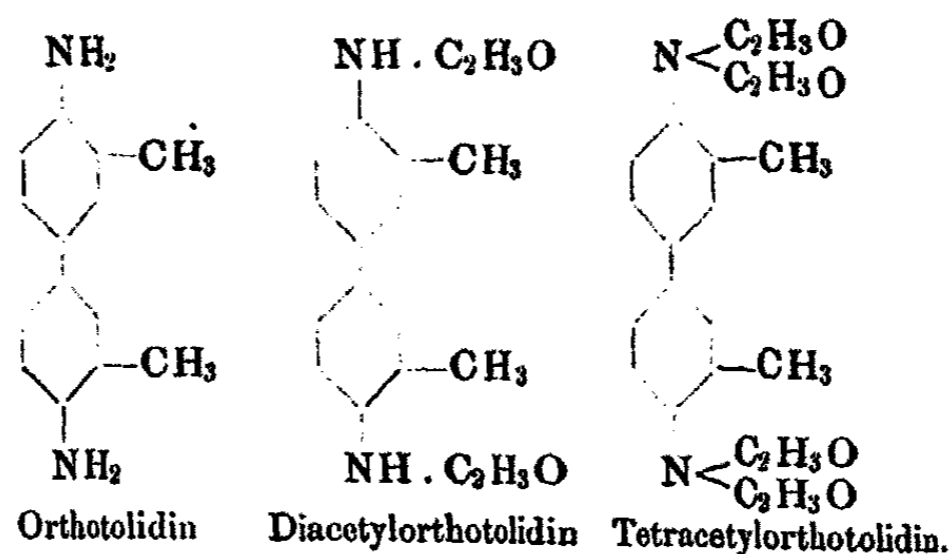
Als Ausgangsmaterial diente das oben erhaltene Diacetylorthotolidin. 10 g Diacetylorthotolidin wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid im Rohr eingeschlossen und circa 6 Stunden auf 160—170° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Rohrinhalt aus einem Brei von hübschen weissen Nadeln in einer braunen Mutterlauge. Die Krystalle wurden abgesaugt und die Mutterlauge durch Abdestilliren concentrirt; es schieden sich neue Mengen von Krystallen aus. Die vereinigten Krystalle wurden durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt und bildeten dann schneeweisse glänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in allen übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind und namentlich aus Alkohol oder Benzol in sehr schöner Form krystallinisch erhalten werden können. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 211°; derselbe wird beim Verreiben in einem Mörser stark elektrisch. Die Analyse der bei 130° getrockneten Verbindung bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung:

Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_4$	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
C 69.47	69.77	—	
H 6.32	6.56	—	>
N 7.37	—	7.80	>
O 16.84	—	—	>
100.00.			

Dass die Verbindung die Acetylgruppen an Stickstoff gebunden enthält, ergibt sich daraus, dass sie sich ebenso leicht in Diacetylorthotolidin zurückverwandelt, wie sie aus demselben entstanden ist. Es genügt, mit concentrirter Salzsäure oder selbst einem Gemisch aus Eisessig und Salzsäure kurze Zeit zu erhitzen, um zwei der vorhandenen Acetylgruppen abzuspalten und reines Diacetylorthotolidin sich

abscheiden zu sehen. Durch andauerndes Erhitzen mit Säuren wird alsdann auch dieses verseift und in das Orthotolidin selbst zurückverwandelt.

Dem Orthotolidin und seinen Acetylderivaten kommen somit die nachfolgenden Constitutionsformeln zu:



Ich habe mich überzeugt, dass die Bildung tertiärer Acetylderivate keineswegs auf das Orthotolidin beschränkt ist, dass vielmehr auch aus dem sehr schwerlöslichen Diacetbenzidin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid leichtlösliche Tetraacetylverbindung entsteht.

Das Diacetylorthotolidin hat mir zum Ausgangsmaterial für die Darstellung einiger Tolidinderivate gedient, von denen nachfolgend nur die Nitrokörper beschrieben seien.

#### Dinitrodiacetylorthotolidin.

10 g Diacetylorthotolidin wurden unter Eiskühlung und gutem Rühren in kleinen Portionen in 100 g Salpetersäure Vol.-Gew. 1.52 eingetragen. Das Diacetylproduct löst sich unter Zischen in der Salpetersäure auf. Nach beendetem Eintragen giesst man auf Schnee und filtrirt das orangegelbe Product ab. Die Ausbeute beträgt 10 g. Das erhaltene Product ist in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich mit Ausnahme von Phenol, Anilin und Nitrobenzol, aus welchen es in Form fast weisser, weicher Kryställchen erhalten wird. Dieselben schmelzen nicht und zersetzen sich bei 320°.

Bei 130° getrocknet zeigt dieses Product die Zusammensetzung eines Dinitrodiacetylorthotolidins:

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$	I.	II.	pCt.
C	55.96	56.09	—	>
H	4.66	4.64	—	>
N	14.51	—	15.07	>
O	24.87	—	—	>
	<u>100.00</u>			

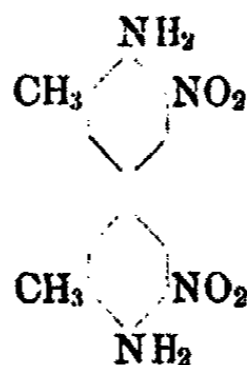
## Dinitroorthotolidin.

Durch Verseifung des reinen Dinitroacetylkörpers mittelst mässig verdünnter Schwefelsäure wurde das nitrierte Tolidin selbst erhalten. Dasselbe ist in Wasser kaum, in Alkohol und Eisessig wenig löslich und wurde durch wiederholte Krystallisation aus sehr grossen Mengen des ersteren in schimmernden, granatrothen flachen Nadeln erhalten, welche bei 266—267° schmelzen und wenig Grade über dieser Temperatur unter Feuererscheinung verpuffen. Obgleich dieser Körper alle Kriterien der Reinheit zeigte, ergab er bei der Analyse, wahrscheinlich in Folge seiner Explosionsfähigkeit, constant zu hohe Zahlen.

Die bei 160—170° getrocknete Substanz ergab:

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_4$	Gefunden				pCt.
	I.	II.	III.	IV.	
C 55.63	56.19	56.21	56.22	—	
H 4.65	5.49	5.21	— <sup>1)</sup>	—	›
N 18.54	—	—	—	18.01	›
O 21.16	—	—	—	—	›
<u>99.98</u>					

Dieses Dinitroorthotolidin liefert bei der Reduction mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung ein Ditolylendiamin, welches mit Phenanthrenchinon ein Azin liefert und dabei je zwei Amidgruppen in Orthostellung besitzt. Es ergibt sich daraus die Constitution des Dinitroorthotolidins als



Aus dem Orthotolidin habe ich ferner das bis jetzt unbekannte Orthodikresol, sowie ein Nitroderivat desselben dargestellt.

## Orthodikresol.

Das Orthodikresol wurde durch Kochen einer Lösung von Tetrazoditolylchlorid erhalten. Es wurden 21.2 g Orthotolidin mit 200 ccm Wasser und 45 g Salzsäure, Vol.-Gew. 1.19 g übergossen und unter Kühlung mit 14 g Natriumnitrit diazotirt. Die Diazolösung wurde mit Schwefelsäure stark angesäuert und erwärmt, schliesslich gekocht, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelte. Das nach dem Erkalten abfiltrirte Product bildete eine harzartige braune Masse und wurde durch Auskochen mit Wasser oder durch Aufnehmen mit

<sup>1)</sup> Wasserstoffbestimmung verunglückt.

Kalkmilch und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Dieses reinere Product wurde aus einer Lösung in Anilin und Xylol mit Petroleumäther ausgefällt; es bildete alsdann ein weisses Krystallpulver, das bei  $160-161^{\circ}$  schmolz. In siedendem Wasser ist es schwer, in kaltem kaum löslich; leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. In Siedehitze leicht löslich in den Benzolkohlenwasserstoffen, schwer in der Kälte. Aus der Benzollösung krystallisirt es mit Krystallbenzol, welches beim Trocknen abgegeben wird.

Die bei  $110^{\circ}$  getrocknete Substanz ergab die folgenden Analysenzahlen:

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2$	Gefunden
C	78.51	78.26 pCt.
H	6.54	7.40 „
O	14.95	— „
	100.00.	

#### Dinitroorthodikresol.

Das Dinitroorthodikresol wurde durch Kochen einer Lösung von Tetrazoditolylsulfat mit gewöhnlicher Salpetersäure erhalten. 21.2 g Orthotolidin wurden mit 200 g Wasser und 40 g Schwefelsäure übergossen und mit 14 g Natriumnitrit diazotirt. Die filtrirte Diazolösung wurde mit Salpetersäure bis zur Beendigung der Stickstoffbindung erwärmt, dann wurde mit Wasser der gelbe Nitrokörper abgeschieden. Er wurde durch Krystallisation aus Eisessig, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in hübschen goldgelben Nadeln erhalten. Das Product ist ausserdem in Phenol und Anilin leicht löslich, schwer löslich in den Benzolkohlenwasserstoffen und unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; sein Schmelzpunkt liegt bei  $272-273^{\circ}$ . Mit Alkalien bildet es in der Hitze leicht lösliche Salze, welche sich beim Erkalten in sternförmigen Krystallen ausscheiden. Kalium- und Natriumsalz sind rothviolett, Ammoniumsalz orangeroth gefärbt; die Lösungen der drei Salze sind orangeroth.

Das Dinitroorthodikresol ist wenig über seinem Schmelzpunkt unter theilweiser Zersetzung sublimirbar.

Die bei  $130^{\circ}$  getrocknete Substanz ergab folgende analytische Daten:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_6$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	55.26	55.25	—	
H	3.95	4.24	—	„
N	9.21	—	8.93	„
O	31.58	—	—	„
	100.00.			

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

Organisches Laborat. der techn. Hochschule zu Berlin.

120. Ludwig Gattermann: Zur Kenntniss des Chlorstickstoffs.

(Eingegangen am 1. März.)

Der von Hrn. Professor Victor Meyer in dem ersten Hefte der diesjährigen Berichte S. 26 mitgetheilte Vorlesungsversuch mit Chlorstickstoff war die nähere Veranlassung der im Nachfolgenden mitgetheilten Untersuchung, welche sich speciell die Ermittlung der Zusammensetzung jenes Körpers zur Aufgabe gestellt hat. Durch mehrfach angestellte Explosionsversuche mit wechselnden Quantitäten jenes seiner leichten Explosivität wegen gefürchteten Körpers gewann ich die Ueberzeugung, dass man sich durch entsprechende Schutzvorrichtungen vor den Folgen einer Explosion müsse schützen können. Da so jede ernstliche Gefahr ausgeschlossen war, so schien mir nichts mehr im Wege zu stehen, den Chlorstickstoff in üblicher Weise durch Waschen und Trocknen zu reinigen, ihn abzuwägen und in normaler Weise der Analyse zu unterwerfen, was mir denn auch gelang.

Soviel ich aus der diesbezüglichen Literatur habe ersehen können ist das Gewicht des Chlorstickstoffs noch niemals auf der analytischen Waage bestimmt worden, sondern man ist bei seiner Analyse stets von einer unbekanntem Menge ausgegangen und hat nur das Verhältniss von Stickstoff und Chlor bestimmt. Dulong, der Entdecker desselben, zersetzte ihn in einem vollständig mit Wasser gefüllten und mit einer Ableitungsröhre verbundenen Kolben durch Kupfer. Er erhielt hierbei nur Kupferchlorür und Stickstoff. »Enthielte der ölförmige Körper Wasserstoff, so hätte dieser entweder als Gas mit dem Stickgas übergehen, oder, an einen Antheil des Stickstoffs gebunden, als Ammoniak zurückbleiben müssen. Es fand keins von beiden statt.« Nach den Deductionen Dulong's muss der Chlorstickstoff also nur aus Chlor und Stickstoff bestehen. Davy zersetzte denselben durch Quecksilber und Salzsäure und fand, dass er auf 91 Theile Chlor 9 Theile Stickstoff enthält, was einem Volumverhältniss von 4 Theilen Chlor : 1 Theil Stickstoff entspricht. Porret, Wilson und Kirk, welche im Jahre 1813 eine in äusserst zweckmässiger Weise vorbereitete Arbeit über den Chlorstickstoff ausführten, haben sich in sehr hübscher Weise, ohne eine Wägung auszuführen, eine bekannte Gewichtsmenge des Körpers verschafft. Sie fanden nämlich, dass der Chlorstickstoff in einer Auflösung von rothem schwefelsauren Eisen vom specifischen Gewicht 1.578 sehr langsam zu Boden sank, und dass ihm demnach sehr annähernd das specifische Gewicht 1.6 zukommen muss. Indem sie nun in ein calibrirtes spritzenähnliches Instrument ein bestimmtes Volumen aufsogen, war es ihnen möglich von einer bekannten Gewichtsmenge auszugehen.

Durch Zersetzung mit Kali und Ammoniak gelangten sie zu dem Resultate, dass der Chlorstickstoff ausser Stickstoff und Chlor noch Wasserstoff enthalte und zwar in folgendem Verhältnisse:

Cl	87.32 pCt.
N	11.76 »
H	0.92 »

Bineau zersetzte ungewogene Mengen Chlorstickstoff durch arsenige Säure, wobei dieser in Salzsäure, Ammoniak und Stickstoff übergeht, und er stellte für den Körper die Formel  $\text{NCl}_3$  auf. Allein bei der gleichen Untersuchung stellte Bineau für den Jodstickstoff die Formel  $\text{NJ}_3$  auf, die, wie wir heute wissen, dessen Zusammensetzung nicht correct ausdrückt, so dass damit auch die Formel des noch schwieriger zu behandelnden Chlorstickstoffs eine zweifelhafte wurde. In der That konnte denn auch Gladstone die Resultate Bineau's nicht bestätigen, indem er gefunden zu haben glaubt, dass im Chlorstickstoff auf 2 Atome Stickstoff nicht 6 sondern nur 5 Atome Chlor kommen, dass er also die Formel  $\text{N}_2\text{Cl}_5\text{H} = [\text{NCl}_3 + \text{NCl}_2\text{H}]$  besitzt. Zum letzten Male wurde der Chlorstickstoff von Sainte-Claire Deville und Hautefeuille im Jahre 1869 untersucht, und zwar speciell das nach der Methode von Balard, durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Salmiak dargestellte Product, für welches genannte Forscher die Formel  $\text{NCl}_3$  aufstellten.

Diese sich widersprechenden Resultate bilden bei näherer Betrachtung nichts Ueberraschendes dar. Der Grund dafür ist einerseits darin zu suchen, dass man nicht von einer bekannten Gewichtsmenge ausging, sondern nur das Verhältniss der Componenten bestimmte, und jedwelche Garantie für die Reinheit der Substanz fehlte. Auch war stets die Reinigung der zur Analyse angewandten Substanz eine ungenügende, indem man sich nämlich allein mit dem Auswaschen der Substanz begnügte, sie aber niemals einer Trocknung unterwarf. Ich suchte alle diese Fehlerquellen zu umgehen, indem ich in der folgenden Weise arbeitete: Der Chlorstickstoff wurde in der bekannten Weise durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak dargestellt und zwar in dem Apparate, welcher in der oben citirten Abhandlung von Hrn. Professor Meyer beschrieben ist. Vor den Folgen einer eventuellen Explosion schützte ich mich dadurch, dass ich die Operation unter einem mit Thüren versehenen Glaskasten vornahm, welcher zuvor durch mehrfach in ihm vorgenommene Chlorstickstoff-Explosionen auf seine Haltbarkeit geprüft war. Beim Oeffnen der Thüren achtete ich darauf, dass das Gesicht niemals dem Entwicklungskolben direct ausgesetzt war, sondern dass sich stets eine der Glaswände oder, wenn dies nicht möglich war, eine bewegliche Schutzscheibe zwischen beiden befand. Die Hände schützte ich mir durch derbe Lederhandschuhe

und den oberen Theil der freien Hand durch dicke Pulswärmer, während die Augen stets durch eine Brille aus starkem Glas geschützt waren. So ausgerüstet ist man gegen alle ernstlichen Folgen einer Explosion gesichert. Es ist mir mehrfach vorgekommen, dass der Scheidetrichter, in welchem ich den Chlorstickstoff reinigte, in meiner Hand explodirte. Allein ausser einigen ganz unbedeutenden Contusionen habe ich keinen Schaden erlitten.

Schon die Entstehung des Chlorstickstoffs ist in der Nähe betrachtet ein äusserst interessanter Vorgang. Zunächst wird die Salmiaklösung in den mit Chlor gefüllten Kolben langsam hineingesogen. Allein wenn bereits die Hälfte des Chlors verschluckt ist, sieht man noch keine Spur von Chlorstickstoff. Jetzt beginnt aber eine sichtbare Reaction und zwar in der durch Capillarität an der Glaswandung hochgezogenen Schicht. Dieselbe geräth in lebhafte Bewegung, indem in ihr fortwährend kleine Oeltröpfchen herabfallen, die dann als dünne Haut auf der Flüssigkeitsoberfläche schwimmen. Mit dem Steigen des Niveaus trennt sich diese mehr und mehr, und schliesslich hat sie sich zu einer Anzahl dicker, gelber Oeltropfen zusammengezogen. Die schwersten derselben fallen dann hinab, zersetzen sich ein wenig und werden durch die sich entwickelnden Stickstoffblasen wieder nach oben geführt, so dass ein fortwährendes Auf- und Niedersteigen stattfindet. Vergrössern sich die Tropfen nicht mehr, so lässt man dieselben durch Schütteln des Kolbens in die unter diesem befindliche und mit einem Handgriffe versehene kleine Bleischale fallen. Man hebt diese dann vorsichtig aus dem grossen Bleigefäss heraus und giesst sie mit Hülfe eines aufgesetzten Trichters in einen besonders zu diesem Zwecke hergestellten dünnwandigen Scheidetrichter. Das Gelingen dieser Operation, wobei der Chlorstickstoff eine Höhe von mehr als 2 Decimetern durchfällt und eine beträchtliche Reibung erleidet, beweist schon, dass derselbe durchaus nicht so leicht explodirt, wie man nach den Beschreibungen meistens annimmt. Die Salmiaklösung wurde dann mit einer Pipette abgehoben und der zurückbleibende Chlorstickstoff mit viel Wasser so lange gewaschen, bis dieses keine Chlorreaction mehr zeigte. Um etwa gelöstes Chlor aus dem Oel zu entfernen, wurde durch dieses zu wiederholten Malen mit Hülfe einer Glasröhre Luft hindurchgeblasen, so dass dasselbe in Form von kleinen Tröpfchen in der Flüssigkeit herumwirbelte. Auch diese Operation hat der Chlorstickstoff ertragen, ohne dass er dabei mir jemals explodirte.

Beim Abheben des Waschwassers ist speciell darauf zu achten, dass dasselbe nicht etwa in den Schlauch, der zum Saugen dient, hinaufgesogen wird oder dass es beim Herauslassen aus der Pipette mit organischer Substanz in Berührung tritt; denn das Waschwasser enthält immer sehr kleine Tröpfchen von Chlorstickstoff suspendirt.



Der so gereinigte Chlorstickstoff wurde dann aus dem Scheidetrichter in ein kleines dünnwandiges und mit Ausguss versehenes Glasgefäss, welches in einen dünnen Draht befestigt ist, hineingelassen. Wegen der beträchtlichen Reibung am Hahne des Scheidetrichters ist diese Operation die unangenehmste und sie veranlasst auch relativ am leichtesten Explosionen. Hier ist vor Allem darauf Acht zu geben, dass, nachdem das Gefässchen unter dem Scheidetrichter fortgenommen ist, nicht etwa ein Tropfen Chlorstickstoff, der sich noch in der Scheidetrichteröhre befindet, auf den Tisch herabfällt, was sicher eine Explosion zur Folge haben würde. Unmittelbar unter das Ende der Trichteröhre muss deshalb nach dem Ablassen ein kleines Glasgefäss geschoben werden. Der so erhaltene Chlorstickstoff ist noch nicht trocken und in Folge dessen trübe. Die Trocknung erfolgt durch ein kleines Stückchen geschmolzenen, von Staub befreiten Chlorcalciums, mit welchem jener geschüttelt wird, bis er klar geworden ist; wiederum eine mit beträchtlicher Reibung verbundene Operation, welche der Chlorstickstoff sehr wohl erträgt. Man giesst ihn dann in das eigentliche Wäagegläschen, ein abgewogenes cylindrisches Gefäss von ca. 1 ccm Inhalt, welches durch einen nicht vollständig luftdicht eingeriebenen Stöpsel verschlossen werden kann und führt in bekannter Weise die Wägung aus, indem man sich auch hier wieder durch eine Glasscheibe schützt. Die letztbeschriebenen Operationen sind wegen der äusserst aggressiven Wirkungen, welche die Dämpfe des Chlorstickstoffs auf die Augen und die Athmungsorgane ausüben, sehr lästige.

Während der Wägung ist indessen keine Gewichtsabnahme zu bemerken.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass das geöffnete Gläschen sammt Stöpsel schnell in ein Kölbchen unter Wasser gebracht und dieses durch einen doppelt durchbohrten Kork, welcher einen kleinen Tropftrichter und eine zweimal rechtwinklig gebogene Röhre trug, verschlossen wurde. Letztere tauchte in ein Reagensrohr, welches ebenfalls zur Hälfte mit Wasser gefüllt war. Ich liess nun ca. 20 ccm concentrirtes Ammoniak allmählich aus dem Tropftrichter hinzu, womit der Chlorstickstoff sich zu freiem Stickstoff, Salzsäure bezw. Salmiak umsetzte. Das vorgelegte Reagensrohr diente dazu, um etwas mit dem Stickstoff entweichenden Salmiakrauch zu condensiren. Die Zersetzung des Chlorstickstoffs verläuft folgendermaassen:

Aus dem am Boden befindlichen Oeltropfen wächst gewissermaassen eine Gasblase heraus und wenn diese eine gewisse Grösse erreicht hat, so hebt sie den Oeltropfen mit sich an die Oberfläche. Dieser fällt seiner Hauptmenge nach sofort wieder herunter, ein kleiner Theil verdampft jedoch auf der Oberfläche und zersetzt sich mit dem Ammoniakgas unter Bildung von Dampfingen, die aus Salmiaknebeln bestehen. Nach 4 Stunden ist die Zersetzung beendet und um die

letzten Spuren zu zersetzen, erhitzt man nun die Flüssigkeit kurze Zeit zum Kochen. Der Inhalt der Vorlage wird dann mit dem des Kolbens vereinigt, die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor in der bekannten Weise mit Silbernitrat gefällt.

Auf diese Weise erhielt ich folgende Werthe:

- I. 0.3828 g Chlorstickstoff gaben 1.322 g Chlorsilber, 85.4 pCt. Chlor.
- II. 0.1504 g Chlorstickstoff gaben 0.5846 g Chlorsilber, 80.6 pCt. Chlor.
- III. 0.0531 g Chlorstickstoff gaben 0.1866 g Chlorsilber, 86.9 pCt. Chlor.

Aus diesen Resultaten folgt, dass der Chlorstickstoff, wie er durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak entsteht, kein einheitlicher Körper, sondern ein mit den Umständen wechselndes Gemisch mehrerer verschieden hoch chlorirter Ammoniakverbindungen ist. Zugleich war damit aber der Weg angezeigt, wie die Darstellung des reinen  $\text{NCl}_3$  auszuführen sei. Bei I und III waren nämlich die an der Oberfläche sich bildenden Oeltropfen sehr lange mit dem Chlor in Berührung geblieben, und es bedurfte erst des Schüttelns um sie hinunterfallen zu machen, während sie bei Analyse II von selbst schon frühzeitig hinabgefallen waren. Je länger also die Einwirkung des Chlors stattfindet, um so chlorreicher ist der Chlorstickstoff. Es ist mir jedoch nie gelungen, in dem Entwicklungskolben selbst, durch noch so lange Einwirkung, die Verbindung  $\text{NCl}_3$  darzustellen, was ja auch erklärlich ist, da das Chlor immer überschüssigen Salmiak vorfindet, auf den es eher einwirkt als auf den bereits gebildeten Chlorstickstoff.

#### Die Darstellung des reinen Perchlorstickstoffs

gelang mir jedoch in folgender Weise. Ich stellte mir den rohen Chlorstickstoff in der oben beschriebenen Weise dar und wusch ihn im Scheidetrichter mit Wasser aus, bis aller Salmiak entfernt war. Auch das letzte Wasser wurde so weit entfernt, dass der Chlorstickstoff nur noch mit wenigen Tropfen Wasser überschichtet war. Der Scheidetrichter wurde dann in horizontaler Stellung befestigt, so dass das Oel sich in dem Bauche desselben ausbreitete und nun über dasselbe etwa eine halbe Stunde lang ein mässig starker Chlorstrom geleitet. Das so erhaltene Oel wurde dann, wie oben beschrieben, völlig ausgewaschen, getrocknet und der Analyse unterworfen. Ich erhielt dabei folgendes Resultat:

0.045 g Chlorstickstoff gaben 0.1622 g Chlorsilber.

	Ber. für $\text{NCl}_3$	Gefunden
Cl	89.17	89.10 pCt.

Auf diese Weise lässt sich also der reine Perchlorstickstoff darstellen. Ich habe zunächst nur Chlorbestimmungen ausgeführt, da diese charakteristischer sind, als die des Stickstoffs, werde jedoch meine

Untersuchungen auch auf die Bestimmung dieses Componenten ausdehnen. Ich bemerke ausdrücklich, dass sich meine Versuche nur auf den Chlorstickstoff, welcher durch Einwirkung von Chlor auf Salmiak entsteht, beziehen und dass es mir fern liegt, die aus ihnen gezogenen Schlüsse auch auf das nach Balard's Methode dargestellte Product auszudehnen. Vielmehr glaube ich, dass hierbei, wie St. Claire Deville und Hautefeuille gefunden haben, der reine  $\text{NCl}_3$  entsteht, da sich bei dieser Methode ja stets die das Chlor liefernde Unterchlorigsäure dem Salmiak gegenüber im Ueberschuss befindet. Ich hoffe auch diese Frage in nächster Zeit entscheiden zu können.

#### Einwirkung des Lichtes auf Chlorstickstoff.

Bei Gelegenheit dieser Versuche habe ich noch einige Beobachtungen gemacht, die bei der Darstellung des Chlorstickstoffs wohl zu beachten sind. Die Chemiker, welche mit dieser Substanz gearbeitet haben, geben an, dass dieselbe manchmal ohne eine erkennbare Ursache von selbst explodirt. Ich hatte nun vielleicht dreissig Mal Chlorstickstoff dargestellt, ohne dass derselbe jemals von selbst explodirt war und ich glaubte schon die Schuld für die spontanen Explosionen den Experimentatoren selbst zuschreiben zu müssen. Allein bei einer erneuten Darstellung explodirte mir derselbe ebenfalls, und zwar nicht etwa während ich irgend eine Operation mit ihm ausführte, sondern während er vollkommen unberührt sich im Scheidetrichter befand. Beim Nachforschen nach der Ursache dieser Explosion fiel mir auf, dass zur Zeit jener Darstellung gerade die Sonne schien, während die vorhergehenden Versuche in einer Reihe von trüben und dunklen Wintertagen ausgeführt waren. Es erschien darnach als möglich, dass das Licht die Ursache der Explosion sein könne, eine Vermuthung die sich durch den folgenden Versuch bestätigte. Ich belichtete etwa 0.2 g getrockneten Chlorstickstoff mit Magnesiumfeuer. Bei der ersten Belichtung erfolgte keine Explosion, sondern es hatten sich nur die Wände des Gefässes mit Gasbläschen besetzt und die Flüssigkeit moussirte schwach. Als ich sie nun zum zweiten Male belichtete trat eine heftige mit Knall verbundene Explosion ein und damit dürfte wohl der Grund für die spontanen Explosionen des Chlorstickstoffs gefunden sein. Bei der Darstellung desselben, vor allem zu Demonstrationszwecken ist also unter allen Umständen das directe Sonnenlicht fernzubalten. Ich habe darauf versucht, ob sich dies Experiment nicht zur Demonstration in der Vorlesung eignet, indem ich nämlich den Entwicklungskolben, in dem sich der Chlorstickstoff gebildet hatte, mit Magnesiumfeuer belichtete. Allein hier trat keine Explosion ein, was seinen Grund entweder darin hat, dass der Chlorstickstoff feucht war oder vielleicht wahrscheinlicher darin

dass das Licht bei seinem Durchgange durch die mehrfachen Schutzscheiben und die mit Wasser beschlagenen Kolbenwandungen zu sehr geschwächt wird, was nicht ausschliesst, dass das bei Weitem stärker wirkende Sonnenlicht dennoch diese Wirkung hervorruft.

#### Einwirkung der Wärme auf Chlorstickstoff.

Schliesslich habe ich auch noch das Verhalten des Chlorstickstoffs beim Erwärmen untersucht. Etwa  $\frac{1}{2}$  g desselben wurde in einem mit flüssiger Vaseline gefüllten Becherglase in einem dünnwandigen Röhrchen erhitzt und der Apparat aus einer Entfernung von ca. 5 m mit einem Fernrohr beobachtet. Bis  $90^{\circ}$  war keine Veränderung des Oeles zu beobachten, allein bei ca.  $95^{\circ}$  trat plötzlich eine heftige Explosion ein, wobei der ganze Apparat zertrümmert wurde. Die Explosion des Chlorstickstoffs scheint sich besonders nach unten zu richten, denn einerseits war das Drahtnetz, auf welchem das Becherglas erhitzt wurde, glatt in Form eines Kreises durchschlagen, andererseits war das eingesenkte Thermometer nur am unteren nicht aber an dem oberen Theile zertrümmert.

Ich habe augenblicklich die etwas angreifenden Versuche mit Chlorstickstoff für einige Zeit aufgegeben, da das Arbeiten mit dieser Substanz, welche die Augen und Schleimhäute auf's Lebhafteste afficirt, auf die Dauer der Gesundheit sehr nachtheilig ist. Ausserdem werden bei diesen Versuchen, in welchen man jeden Augenblick auf eine Explosion gefasst sein muss und welche die peinliche Beobachtung einer grossen Anzahl von Vorsichtsmaassregeln dringend erheischen, die Nerven stark abgespannt. Ich gedenke jedoch nach Verlauf einiger Zeit die Versuche wieder aufzunehmen und ausser den bereits oben erwähnten Versuchen auch die Reactionen des Chlorstickstoff gegenüber anderen Substanzen wie z. B. Bromkalium, Cyankalium etc. zu untersuchen.

Schliesslich habe ich noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, Herrn Professor Victor Meyer für die werthvollen Rathschläge, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit ertheilte, sowie für die Liberalität, mit welcher er mir zu diesen in Bezug auf ihren Ausgang so zweifelhaften Versuchen die Apparate und Hilfsmittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

130. A. Ladenburg und J. Abel: Ueber das Aethylenimin  
(Spermin?).

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 2. März.)

Imine nannte der eine von uns <sup>1)</sup> secundäre Aminbasen, in welchen die zwei aus dem Ammoniak ausgetretenen Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Alkoholradical ersetzt sind.

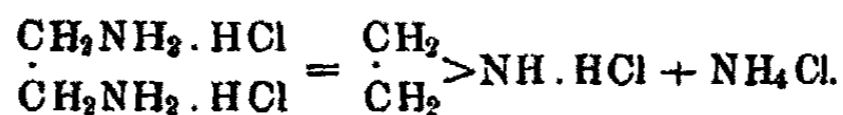
Ziemlich allgemein scheinen sich diese Basen aus den Diaminen durch Ammoniak-Abspaltung zu bilden, indem man die Chlorhydrate derselben der trockenen Destillation unterwirft.

Das salzsaure Pentamethyldiamin liefert beim Erhitzen neben Salmiak Piperidin <sup>2)</sup>, das Tetramethyldiaminchlorhydrat liefert das Pyrrolidin <sup>3)</sup>, welches vorher von Ciamician und Magnaghi <sup>4)</sup> aus dem Pyrrolin durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten war; das  $\beta$ -Methylpyrrolidin erhielt Oldach aus  $\beta$ -Methyltetramethyldiamin, indem er das salzsaure Salz in Glaskugeln destillirte <sup>5)</sup>.

Schon seit langer Zeit <sup>6)</sup> sind Untersuchungen im Gange das niedrigste <sup>7)</sup> Glied der Iminreihe darzustellen, das Aethylenimin. Die Versuche blieben stets resultatlos. Ein besonderes Interesse bot diese Base, da ihre Identität mit dem von Schreiner im menschlichen Sperma entdeckten Spermin nicht ausgeschlossen war.

Wir sind heute im Stande der Gesellschaft Mittheilung über unsere Untersuchungen zu machen, welche in einer Richtung zum Abschluss gekommen sind.

Das salzsaure Aethyldiamin zerfällt beim Erhitzen theilweise in Salmiak und salzsaures Aethylenimin:



Das chlorwasserstoffsaurer Salz des Aethyldiamins wurde in Portionen von 3—5 g in kleinen Glaskugeln erhitzt. Die Masse schmolz und bräunte sich unter Entwicklung empyreumatischer Dämpfe. Das Erhitzen wurde unterbrochen, nachdem die ganze Menge in den oberen Theil der Kugel sublimirt war. Der Inhalt,

<sup>1)</sup> Ladenburg, diese Berichte XVI, 1149.

<sup>2)</sup> Ladenburg, diese Berichte XVIII, 3100.

<sup>3)</sup> Ladenburg, diese Berichte XX, 442. Petersen, diese Berichte XXI, 290.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 2079.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XX, 1654;

<sup>6)</sup> Diese Berichte XVI, 1149. XIX, 783. XX, 444.

<sup>7)</sup>  $\text{CH}_2\text{NH}$  ist wahrscheinlich nicht darstellbar.

welcher ein braunes ziemlich stark verkohltes Product darstellte, wurde mit Wasser aufgenommen, filtrirt, und das Filtrat mit einer Lösung von Jodkaliumjodwismuth versetzt. Es fiel ein amorpher ziegelroth gefärbter Niederschlag aus, welcher nach einiger Zeit von einer Menge kleiner granatrother Krystalle durchsetzt war. Es wurde von dem Niederschlag abfiltrirt, dieser mit Wasser ausgewaschen und mit Kali destillirt. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und concentrirt. Auf Zusatz von Platinchlorid fiel ein in kleinen Krystallen krystallisirendes Platindoppelsalz aus. Dieses wurde aus Salzsäure umkrystallisirt und analysirt. Die Resultate dieser Analyse stimmten weder auf das Platindoppelsalz des Aethylenimins noch untereinander:

Ber. für $(C_2H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden	
	I.	II.
C 9.71	10.77	6.3 pCt.
H 2.43	2.99	2.83 >
N 39.29	41.88	37.83 >

Da das Platinsalz nach diesen Bestimmungen nicht einheitlich war, so lag der Gedanke nahe, dass der amorphe und der krystallisirte Jodwismuthniederschlag nicht identisch waren, dass letzterer nicht etwa, wie man in anderen Fällen beobachtet hat, aus ersterem entstanden war. Der Versuch zeigte auch, dass sich das krystallinische Doppelsalz erst nach einiger Zeit ausscheidet.

Es wurde deshalb das in Wasser gelöste Reactionsproduct der Glaskugeln mit Jodkaliumjodwismuthlösung versetzt, und von dem gleich ausfallenden amorphen Niederschlag abfiltrirt. Aus dem Filtrat schied sich beim Stehen dann das krystallisirte Jodwismuthdoppelsalz in schönen Blättchen aus. Diese wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit Kali destillirt. Aus dem Destillate erhielt man mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches nach dem Umkrystallisiren folgende Analysen lieferte:

Ber. für $(C_2H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C 9.71	9.77 pCt.
H 2.43	2.73 >
Pt 39.29	39.14 >

Es zeigte sich also, dass wir eine Base von der Formel  $C_2H_5N$  erhalten hatten. Jedoch war die Ausbeute eine so geringe, dass wir Anfangs kaum hoffen durften, die Untersuchung in der bisher innegehaltenen Weise weiterzuführen.

Allein verschiedene Versuche, durch Modification der bisher angewandten Methode eine Verbesserung der Ausbeute zu erzielen, scheiterten. Es hatte sich bei einem Vorversuch gezeigt, dass das entstehende salzsaure Salz des Aethylenimins nicht schmilzt, sondern

dass sich dasselbe bei ungefähr 250° schwärzt; bei 265° schien es vollkommen zersetzt. Es wurde deshalb eine Portion salzsaures Aethylendiamin 3 Stunden in einem Oelbade auf 240° erhitzt. In diesem Falle war keine Spur des Imins entstanden. Es ergibt sich aber hieraus der Grund, weshalb die Reaction in unserem Falle nicht so glatt verläuft wie bei der Spaltung des Pentamethylendiamins, Tetramethylendiamins etc. Der letzte Versuch hatte gezeigt, dass bei derjenigen Temperatur, bei welcher überhaupt eine Zerlegung des salzsauren Aethylendiamins in Salmiak und salzsaures Aethylenimin eintritt, letzteres Salz schon wieder zerlegt wird.

Wir kehrten schliesslich wieder zu der zuerst beschriebenen Methode zurück, und versuchten beim Arbeiten im Grossen, durch Erhitzen mehrerer hundert Kugeln die nöthigen Mengen Base zu erhalten.

Wir stellten zunächst grössere Quantitäten des krystallisirten Jodwismuthdoppelsalzes dar. In manchen Fällen schieden sich die Krystalle schon beim Absaugen des amorphen Niederschlages ab; in anderen Fällen fielen die Krystalle nicht so schnell aus. Die Abscheidung konnte dann aber durch heftiges Rühren mit einem Glasstab quantitativ bewirkt werden, eventuell bei vorhergehender Verdünnung mit Wasser. Ein Theil des Jodwismuthdoppelsalzes wurde mit Kali zerlegt zur Darstellung der Salze, ein anderer um die Base zu gewinnen.

Das Chlorhydrat des Aethylenimins bleibt beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung als strahlige, zweigartig verästelte Krystallmasse zurück. Am schönsten treten diese büschelförmigen Vereinigungen auf, wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit absolutem Alkohol versetzt; die Abscheidung tritt alsdann nach kurzer Zeit ein. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels tritt das Salz in Form durchsichtiger, theils länglicher, theils quadratischer Tafeln auf, welche sich sehr leicht in Wasser lösen; unlöslich sind sie in absolutem Alkohol. Das Chlorhydrat ist ziemlich luftbeständig, es schmilzt nicht. Analyse:

Ber. für $C_7H_5N \cdot HCl$	Gefunden
Cl 44.56	44.75 pCt.

Mit Platinchlorid versetzt, liefert die concentrirte Lösung des salzsauren Aethylenimins eine gut krystallisirte Doppelverbindung, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser kaum löslich ist; sie ist schwer löslich in stark salzsäurehaltigem Wasser, unlöslich dagegen in Alkohol. Aus Salzsäure umkrystallisirt, stellt das Salz kleine, sehr regelmässig ausgebildete hellgelbe Prismen dar. Die Analyse wurde bereits angegeben.

Das Goldsalz bildet prachtvolle, hellgelbe perlmutterglänzende zarte Blättchen, welche in feuchtem Zustande ziemlich leicht löslich in Wasser sind. Einmal trocken geworden ist das Salz in Wasser



schwer löslich; beim Erwärmen damit zersetzt es sich unter Abscheidung metallischen Goldes. Es ist löslich in Salzsäure und daraus umzukrystallisiren. Analyse:

Ber. für $C_7H_5N \cdot HCl \cdot AuCl_3$		Gefunden
C	6.28	6.58 pCt.
H	1.57	1.87 „
Au	51.46	51.23 „

Das Pikrat ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Es fällt beim Zusammenbringen von wässriger Pikrinsäurelösung mit gelöstem Aethyleniminchlorhydrat direct aus. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bildet es kleine wohlausgebildete kleine Tafeln.

Das Quecksilberdoppelsalz bildet nach dem Umkrystallisiren prachtvolle Krystallcomplexe, welche aus kleinen zu federkielartigen Gebilden zusammengedrängten Nadeln bestehen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für 2 $(C_7H_5N \cdot HCl)$ , 3 $HgCl_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	4.94	5.07	— pCt.
H	1.24	1.39	— „
Hg	61.8	62.1	62.09 „

Grosses Interesse bietet das Jodwismuthdoppelsalz des Aethylenimins, weil sich dieses Salz vorzüglich zur Trennung der Base von Ammoniak und anderen Nebenproducten eignet. Scheidet sich das Salz schnell aus seinen Lösungen ab, besonders also, wenn man das Auskrystallisiren durch Rühren mit einem Glasstabe beschleunigt, so stellt dasselbe ein granatrothes Pulver dar, welches aus kleinen meist quadratischen Tafeln besteht. Lässt man dagegen die Lösung längere Zeit stehen, so setzen sich schöne glänzende granat-rothe Blättchen ab, welche häufig zu grossen Rosetten vereinigt sind. Das Salz ist unlöslich in kaltem Wasser, beim Kochen zersetzt es sich. Auch Versuche, die Verbindung aus Alkohol umzukrystallisiren, scheiterten.

Die Analyse zeigte, dass das Jodwismuthdoppelsalz des Aethylenimins analog zusammengesetzt ist, wie die entsprechenden Verbindungen des Pyrrolidins und  $\beta$ -Methylpyrrolidins:

	Berechnet für 3 $C_2H_5NHJ \cdot 2 BiJ_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	4.26	3.87	3.73	— pCt.
H	1.06	1.37	1.5	— „
Bi	24.60	—	—	24.49 „

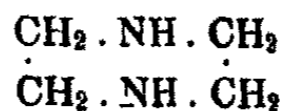
Es wurden nun Versuche gemacht, die Base selbst in Freiheit zu setzen. Nach unserer Vermuthung war dieselbe sehr leicht flüchtig.



Wenn man nämlich beachtet, dass die Siedepunktdifferenz zwischen Piperidin und Pyrrolidin ungefähr  $20^{\circ}$  beträgt, so findet man, wenn man eine bestimmte derartige Regelmässigkeit in dieser Reihe annimmt, unter Berücksichtigung des bisher noch unbekanntes Trimethylenimins, für das Aethylenimin einen Siedepunkt von ungefähr  $40^{\circ}$ .

Die Versuche, die Base in der gewöhnlichen Weise aus dem salzsauren Salz oder aus der wässrigen Lösung mit festem Kali in Freiheit zu setzen, scheiterten. — Schreiner hatte seine Base aus der wässrigen Lösung erhalten, durch Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade, wobei die freie Base zurückblieb. Wir versuchten mit einer Probe, nach dieser Methode unsere Base zu erhalten. Es hinterblieb in der That die Base als farbloser zäher Syrup, welcher bei längerem Stehen an der Luft unter Anziehung von Wasser und Kohlensäure dünnflüssig wurde. Wir zerlegten jetzt eine grössere Menge des Jodwismuthdoppelsalzes mit Kali, das Destillat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und zum Trocknen unter den Exsiccator gestellt. Nach mehreren Tagen war die Masse fest geworden, doch vergingen mehrere Wochen bis die anfangs klebrige und plastische Base vollkommen trocken war.

Diese Erscheinung musste das grösste Interesse beanspruchen. Die Erwartung eine niedrig siedende, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Base zu erhalten, war nicht eingetroffen; im Gegentheil lag jetzt ein fester Körper vor. Als einzige Erklärung hiefür konnte die Annahme einer Polymerisation gelten. Wir hatten vermuthlich nicht die Base von einfachem Moleculargewicht, sondern eine solche von doppeltem oder höherem in Händen. In der That bestätigte eine Dampfdichte diese Vermuthung. Dieselbe wurde nach der Methode von Hofmann im Anisöl-Dampf ausgeführt. Die Dampfdichte, auf Luft bezogen, betrug 2.93. Unsere Base hat also das Moleculargewicht 84.6. Dasjenige des Aethylenimins ist 43. Wir haben also einen Körper von doppeltem Moleculargewicht vor uns, das Diäthylendiimin oder Piperazidin:



Es ist jedenfalls merkwürdig, dass die Base, wenn man sie oder eins ihrer Salze mit Kali destillirt, mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, dass ihre wässrige Lösung dagegen auf dem Wasserbade unter Zurückbleiben der Base eingedampft werden kann. Vielleicht liegt hier ein ähnliches Verhältniss vor, wie wir es beim Formaldehyd finden. Bei der Destillation mit Kali geht, indem der polymere Körper zerlegt wird, eine flüchtige Base von einfachem Moleculargewicht über; theilweise findet dann vielleicht eine Polymerisation mit Verdichtung

der Wasserdämpfe, oder beim Stehen dieser wässrigen Lösung statt. Der übrige Theil der Base dagegen polymerisirt sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Allein es ist auch nicht ausgeschlossen, dass wirklich das Diäthylendiimin als solches, einmal beim Kochen mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, im anderen Falle aber beim langsamen Verdampfen zurückbleibt. Zu Gunsten der ersteren Anschauung spricht der bei der Destillation mit Kali auftretende schwache piperidinartige Geruch, welcher in dieser ganzen Reihe beobachtet wurde, und der wohl dem Aethylenimin zukommen mag, nicht aber der ein doppeltes Moleculargewicht besitzenden Base. Schon beim Stehen der wässrigen Lösung im verschlossenen Gefäss verschwindet der Geruch schnell. Es mag auch noch bemerkt werden, dass beim Abdampfen der wässrigen Lösung ziemliche Mengen der Base mit den Wasserdämpfen entweichen und so verloren gehen.

Die Base bildet im Vacuum über Kalk getrocknet eine weisse porcellanartige Masse, welche an der Luft schnell unter Wasser und Kohlensäure-Aufnahme zerfliesst. Sie ist unlöslich in Aether, selbst in der Hitze; löslich dagegen in absolutem Alkohol. Im Reagenströhrchen erhitzt, sublimirt sie. Das Aethylenimin entwickelt beim Erhitzen auf dem Platinblech dicke weisse Nebel, welche anfangs geruchlos sind, bei stärkerem Erhitzen stehend nach Ammoniak riechen. Die Base schmilzt im zugeschmolzenen Röhrchen bei 159—163°.

Im Jahre 1878 veröffentlichte Schreiner eine Abhandlung: »Ueber eine neue organische Basis in thierischen Organismen« (Annalen Bd. 194, 68), in welcher er nachwies, dass jene Krystalle, welche sich regelmässig beim Eintrocknen menschlicher Spermas zeigen, und welche von verschiedenen Forschern sowohl auf älteren pathologisch-anatomischen Präparaten, wie in dem Blute leucämischer und anämischer Menschen beobachtet waren, das phosphorsaure Salz einer Base von der Formel  $C_2H_5N$  sind.

Unsere Untersuchungen über die Identität unserer Base mit der Schreiner'schen sind noch nicht abgeschlossen, jedenfalls lässt sich aber eine weitgehende Aehnlichkeit beider Körper nicht verkennen.

Beide Basen bleiben beim Verdampfen ihrer wässrigen Lösungen anfangs als zäher Syrup zurück; unsere Base wurde beim längeren Stehen im Vacuum fest. Dieselbe Beobachtung machte Schreiner, als er mit geringen Quantitäten arbeitete. Beim Arbeiten in grösserer Menge konnte er die Base nicht direct in fester Form erhalten. Nachdem aber in diesem Falle der Syrup in Alkohol gelöst war, krystallisirte die Base nach Verdunstung des Alkohols ebenfalls wavelitartig. Vermuthlich war die Base vorher unter dem Exsiccator nicht vollkommen trocken geworden, denn auch wir mussten dieselbe mehrere Tage stehen lassen, bevor sie trocken und gleichzeitig fest wurde.

Die wässrigen Lösungen beider Basen, welche stark alkalisch reagiren, geben folgende Reactionen:

1. Chlorzink giebt einen weissen, flockigen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.
2. Wässrige Tanninlösung erzeugt eine weisse, flockige Fällung.
3. Silbernitrat giebt einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher in Ammoniak, Salpetersäure, Schwefelsäure löslich ist.
4. Phosphorwolframsäure bildet einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich in Ammoniak, Kali- und Natronlauge löst; unlöslich ist er in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure.

Auch die Schreiner'sche Base, welche ebenfalls geruchlos ist, entwickelt auf dem Platinblech, vorsichtig erhitzt, dicke, weisse Nebel, die nur wenig den Geruch des Ammoniaks zeigen.

Die Löslichkeitsverhältnisse beider Basen in Aether, Alkohol und Wasser sind dieselben. Auch das Spermin zieht mit grösster Begierde Kohlensäure und Wasser aus der Luft an, indem es allmählich dünnflüssig wird.

Die weitgehendsten Analogieen zeigen sich ferner bei den Salzen. Das salzsaure Salz des Spermins krystallisirt, nach den Angaben Schreiner's, in meist büschelförmig vereinigten, anscheinend sechsseitigen Prismen, welche in Alkohol unlöslich sind. Das Platindoppelsalz bildet ziemlich grosse prismatische Krystalle. Das Goldsalz bildet einen voluminösen Niederschlag, der aus prachtvoll perlmutterglänzenden, zarten, goldgelben, übereinander gelagerten Tafeln besteht. Fast ebenso mussten wir die analogen Salze unserer Base beschreiben.

Dasjenige Salz, welches von Schreiner als besonders charakteristisch für seine Base hervorgehoben wurde, das phosphorsaure Salz konnten wir nicht erhalten. Auf unser Ersuchen schickte uns Herr Dr. Schreiner eine kleine Menge salzsaures Spermin, wofür wir hier nochmals unsern besten Dank aussprechen möchten. Wir konnten jetzt die Reactionen beider Basen direct vergleichen.

Jodkaliumjodmismuthlösung gab in beiden Fällen schöne vollkommen gleich aussehende Krystalle. Mit Goldchlorid bildeten beide Körper prachtvolle Blättchen, welche makroskopisch durchaus gleich waren; unter dem Mikroskope zeigten die aus dem Schreiner'schen Salz gebildeten Krystalle schärfere Ränder. Wurden geringe Mengen des salzsauren Spermins mit ammoniakhaltiger Ammoniumphosphatlösung versetzt, so fielen ziemlich schnell jene schönen von Schreiner beschriebenen Krystalle aus. Unser Chlorhydrat ergab dieselben nicht.

Jedenfalls gelang es uns aber nachzuweisen, dass das salzsaure Spermin, welches uns von Schreiner geschickt wurde, nicht vollkommen rein war. Eine kleine Probe desselben, auf dem Platinblech

verbrannt, hinterliess einen deutlichen anorganischen Rückstand, welcher in schwach salzsäurehaltigem Wasser gelöst, mit ammoniakalischer Ammoniumphosphatlösung einen weissen amorphen Niederschlag ergab.

Es stellte sich nun die Frage, ob die Schreiner'sche Base, mit Kali destillirt, ebenfalls flüchtig ist. Eine minimale Menge des Chlorhydrats wurde destillirt; im Destillate konnte nach dem Eindampfen der mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit mit Jodkaliumjodwismuthlösung ein Niederschlag erhalten werden. Ammoniumphosphat gab keinen Niederschlag mehr. Jedoch kann über diesen letzten Punkt in Folge der geringen in Arbeit genommenen Menge nichts Bestimmtes gesagt werden.

Bei diesen immerhin weitgehenden Analogieen erschien es merkwürdig, dass wir nicht das phosphorsaure Salz erhalten konnten, andererseits musste dieses aber noch daher unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, weil die Schwerlöslichkeit desselben in Wasser jedenfalls eine sehr auffallende Thatsache war.

Bei dem Nachrechnen der Analyse ergab sich, dass der von Schreiner als Phosphat des Spermins bezeichnete Körper, welcher eine dem Ammoniumphosphat analoge Zusammensetzung haben soll, wahrscheinlich kein einfaches, sondern ein Doppelphosphat mit irgend einem leichten Metall darstellt. Schreiner erhielt 35.4 und 35.1 pCt. Phosphorsäureanhydrid, ferner 14.03 pCt. Stickstoff. Die von Schreiner angenommene Formel verlangt 38.6 pCt. Phosphorsäureanhydrid und 15.2 pCt. Stickstoff.

Die von Schreiner analytisch gefundenen Resultate stimmen wahrscheinlich auf kein einfaches Phosphat. Vorzüglich stimmen dieselben auf eine von uns allerdings nur durch Rechnung gefundene



Dieselbe verlangt folgende Procentzahlen:



Wir wollen keineswegs behaupten, dass die charakteristischen Krystalle, welche ja auch im Organismus vorkommen, genau diese Formel besitzen. Jedenfalls muss es aber auffallen, dass sowohl die Bestimmung der Phosphorsäure, als auch diejenige des Stickstoffs genau für eine solche Formel passt. Andererseits kommen gerade im thierischen Körper ähnliche Doppelphosphate vor. Wir brauchen nur an das Natriumammoniumphosphat zu erinnern, welches in beträchtlicher Menge im Harn gefunden wird.

Es ist uns aber auch wirklich gelungen, in dem uns von Schreiner geschickten salzsauren Salz Calcium nachzuweisen. Ganz minimale Spuren desselben gaben, mit Essigsäure angesäuert, durch Ammoniumoxalat einen deutlichen krystallinischen Niederschlag.

Andererseits deutete auch der vorher erwähnte, beim Verbrennen zurückbleibende anorganische Rest auf Calcium, da er mit Ammoniak und Ammoniumphosphat einen amorphen Niederschlag gab.

Es liegt die Vermuthung nahe, dass eben jene Krystalle, welche für Schreiner das Ausgangsmaterial bildeten, ein Doppelphosphat sind, vielleicht Calcium enthalten, und dass es diesem Forscher nicht gelungen ist, zunächst die Base von dem Metall vollkommen zu befreien.

Er giebt an, dass das Goldsalz nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff eine andere Base liefere, welche genau ebenso aussieht, die aber, an Phosphorsäure gebunden, nicht mehr zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Sollte vielleicht Schreiner dann erst die reine Base in Händen gehabt haben?

Die aus dem Goldsalz erhaltene Base soll aber auch andererseits mit Salzsäure kein krystallisirtes Chlorhydrat mehr geben. Ferner hat Schreiner beim Zusammenbringen des in Wasser gelösten Goldsalzes mit Magnesium einen deutlichen Spermageruch wahrgenommen. Auch diesen Geruch konnten wir nicht bemerken.

Jedenfalls bleiben hier vorläufig noch einige Unklarheiten; wir können noch nicht mit Sicherheit die Identität beider Basen behaupten. Manches spricht allerdings dafür. Mit Sicherheit dagegen spricht kaum eine Thatsache! Hoffentlich gelingt es uns, in der nächsten Zeit das nöthige Material zu erlangen, damit wir die Schreiner'sche Base in grösserer Menge darstellen können. Wir denken dann in kurzer Zeit diese Arbeit zum Abschluss zu bringen.

#### 131. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen. V.

(Eingegangen am 2. März.)

In dem soeben erschienenen Heft dieser Berichte bespricht Hr. Prof. Victor Meyer p. 536 die Raoult'sche Methode der Bestimmung des Moleculargewichts durch Gefrierpunktserniedrigung. Dieselbe ist im hiesigen Laboratorium auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ostwald bereits seit Monaten viel zur Anwendung gekommen; Hr. Prof. Ostwald hat schon einige bezügliche Resultate mitgetheilt<sup>1)</sup>, binnen Kurzem dürfte Hr. Dr. Hentschel weitere Mittheilungen machen.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physikal. Chemie II, 79.

Für mich erschien die Methode zunächst willkommen, um das Moleculargewicht des früher beschriebenen<sup>1)</sup> vermuthlichen Polymeren des Benzaldoxims festzustellen; die erhaltenen Resultate machten aber wünschenswerth, auch andere Oxime zu berücksichtigen.

Das bemerkenswertheste Ergebniss der Versuche besteht darin, dass die geprüften Ketoxime (in Benzollösung) ein doppelt so grosses Moleculargewicht besitzen als bisher angenommen wurde.

Acetoxim,  $(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$ , erniedrigt den Gefrierpunkt des Benzols bei verschiedenen Verdünnungen wie folgt:

1 Mol. $(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$ gelöst in	Erniedrigung
50 Molekülen Benzol . . . . .	0.625
100 » » . . . . .	0.33
250 » » . . . . .	0.13
500 » » . . . . .	0.055
1000 » » . . . . .	0.03.

Aus dem ersten Werth berechnet sich nach der Gleichung:

$$\text{Mol.-Gew.} = \text{Const.} \frac{\text{Gewichtsproc. der Lösung}}{\text{Temperaturerniedrigung in Celsius-Graden}}$$

(wenn für Benzol die Raoult'sche Constante 50 eingesetzt wird) für Acetoxim das Moleculargewicht 147 statt des früheren 73.

Die Gefrierpunktserniedrigung nimmt, wie man sieht, selbst bei sehr grosser Verdünnung proportional mit der gelösten Substanz ab, das Molekül bleibt also unverändert =  $2 \left( \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \cdot \text{CNOH} \right)$ .

Aceton zeigt in Benzollösung die seinem bisherigen Moleculargewicht entsprechende Gefrierpunktserniedrigung. Die Lösung von 1 Molekül  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  in 100 Molekülen Benzol ergab eine Erniedrigung von  $0.61^\circ$ , entsprechend einem Moleculargewicht = 61 statt 58.

Auch das Moleculargewicht von Campheroxim führt zu der Annahme, dass bei dessen Bildung sich zwei Moleküle des Ketons betheiligen<sup>2)</sup>.

1 Molekül Oxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOH}$ , in 100 Molekülen Benzol gelöst bewirkte eine Erniedrigung von  $0.31^\circ$ .

1 Molekül Campher unter gleichen Verhältnissen eine solche von  $0.61^\circ$ .

Die Untersuchung von Benzaldoxim in Benzollösung 1 Molekül  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNOH}$  + 50 Moleküle Benzol ergab annähernd das  $1\frac{1}{2}$ fache des bisherigen Moleculargewichts. Ein Gleiches traf für das krystal-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2766.

<sup>2)</sup> Die Menthone und Menthonoxime stehen in demselben molecularen Verhältniss.

linische und daher leichter zu reinigende Anisaloxim zu. Bestimmungen in verdünnteren Lösungen thun dar, dass sich die Substanz unter den obwaltenden Verhältnissen im Zustande der Dissociation befindet.

1 Mol. $C_6H_5CHNOH$ gelöst in	Erniedrigung	Mol.-Gew. statt 242 für 2 ( $C_7H_7NO$ )
50 Moleküle Benzol . .	0.88	171
250 „ „ . .	0.21	143
500 „ „ . .	0.12	125
1000 „ „ . .	0.06	125.

Die Ergebnisse sollen aber, da mit steigender Verdünnung die möglichen Fehler sich vergrößern, durch die von Raoult angegebene Methode der Moleculargewichtsbestimmung aus der Erniedrigung des Dampfdrucks controlirt werden.

Durch diese Methode möchte ich auch das für Isobenzaloxim ermittelte Moleculargewicht noch prüfen, indem die Schwerlöslichkeit der Substanz in Benzol die Anwendung sehr verdünnter Lösungen nothwendig macht.

Benzaldehyd besitzt nach seiner Gefrierpunkterniedrigung in Benzollösung (1 Mol. + 100 Mol.) das seiner Formel  $C_6H_5CHO$  entsprechende Moleculargewicht.

Die Bedenken, welche Hr. Prof. V. Meyer gegen die Zuverlässigkeit und leichte Handhabung der Methode erhebt, können nach den hier gemachten Erfahrungen nicht ohne Weiteres getheilt werden.

Van t'Hoff hat der Methode eine sichere wissenschaftliche Grundlage gegeben<sup>1)</sup> und im hiesigen Praktikum hat die Einführung derselben keine besonderen Schwierigkeiten gemacht.

Zur vorläufigen Orientirung über das Moleculargewicht wird zweckmässig in 7.8g Benzol<sup>2)</sup> das sind 100 Moleküle in Milligrammen, das halbe, ganze, doppelte Moleculargewicht der Substanz in Milligrammen aufgelöst. Die Lösung lässt man in einem Probirrohr unter Umrühren mit einem in  $\frac{1}{10}^0$  getheilten Thermometer durch Eintauchen in Eiswasser theilweise erstarren. Nach Entfernung des Eises schiebt man das Probirrohr behufs einer gleichmässigeren Erwärmung in ein leeres Setzkölbchen und liest unter beständigem Umrühren von 20 zu 20 Secunden die Temperatur ab. Das Quecksilber steigt zuerst sehr langsam, dann merklich schneller und den Punkt, wo dies eintritt, nimmt man als Gefrierpunkt an. — Das Benzoleis scheidet sich um so leichter fein zertheilt aus, je concentrirter die Lösungen sind.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. I, 496.

<sup>2)</sup> Bei anderen Lösungsmitteln verfährt man analog.



In gleicher Weise wird der Gefrierpunkt des Benzols bestimmt.

Bei 100 Molekülen Benzol beträgt die Gefrierpunktserniedrigung durch 1 Molekül gelöste Substanz annähernd  $0.63^{\circ}\text{C}$ .

Zu genaueren Versuchen werden 30—50 ccm Benzollösung verwendet. Dieselbe giebt man in ein Cylinderglas, durch dessen Stöpsel ein in  $\frac{1}{100}^{\circ}$  getheiltes Thermometer<sup>1)</sup> und als Rührer ein am unteren Ende zu einem Halbkreis gebogener Platindraht hindurchgeführt werden können. Behufs Erzielung eines langsamen und gleichmässigen Erwärmens umgiebt man das die Lösung enthaltende Gefäss mit einem zweiten als Luftmantel dienenden und taucht während des Umrührens die Vorrichtung in Wasser von  $10-15^{\circ}\text{C}$ . Im Uebrigen wird wie angegeben verfahren.

Leipzig. Zweites chem. Laboratorium.

132. G. v. Knorre und E. Oppelt: Ueber pyrophosphorsaure Salze.

(Eingegangen am 1. März.)

Mit der Untersuchung der Pyrophosphorsäure und deren Salze haben sich bereits eine ganze Anzahl von Forschern beschäftigt.

Die älteste und zugleich umfangreichste Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Schwarzenberg<sup>2)</sup> her, eine weitere von Persoz<sup>3)</sup>, in welcher er vorwiegend Doppelsalze der Pyrophosphorsäure beschreibt. Ueber letztere haben auch Fleitmann und Henneberg<sup>4)</sup> einige Angaben gemacht. Später hat H. Rose<sup>5)</sup> die Reactionen der Pyrophosphorsäure eingehend studirt. Von neueren Arbeiten seien noch diejenigen von C. N. Pahl<sup>6)</sup> und C. Rammelsberg<sup>7)</sup> erwähnt.

Während von den genannten Forschern die normalen Salze der Pyrophosphorsäure und deren Doppelsalze in grosser Zahl untersucht

<sup>1)</sup> Derartige Thermometer, welche für beliebige Temperaturen brauchbar sind, werden von dem Glastechniker F. O. R. Goetze in Leipzig preiswerth angefertigt.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 65, 133.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 65, 163.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 65, 387.

<sup>5)</sup> Poggendorff 76, 13.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 1873, 1465.

<sup>7)</sup> Berl. Akad. Berichte 1883, 21.



worden sind, ist von den sauren Pyrophosphaten nur eine geringe Anzahl bekannt. Es sind dies die folgenden Salze:

1.  $K_2 H_2 P_2 O_7$  (Schwarzenberg).
2.  $K_2 NH_4 HP_2 O_7 + 2H_2 O$  (Schwarzenberg).
3.  $Na_2 H_2 P_2 O_7$  (Schwarzenberg).
4.  $Na_2 H_2 P_2 O_7 + 6H_2 O$  (K. Bayer).
5.  $\begin{matrix} Na_4 P_2 O_7 \\ Na_2 H_2 P_2 O_7 \end{matrix} + 4H_2 O$  (Rammelsberg).
6.  $(NH_4)_2 H_2 P_2 O_7$  (Schwarzenberg).
7.  $Tl_2 H_2 P_2 O_7 + H_2 O$  (Rammelsberg).
8.  $Ca H_2 P_2 O_7 + 2H_2 O$  (Pahl).

Letzteres Salz hat Pahl erhalten durch partielle Zersetzung des normalen Calciumpyrophosphates ( $Ca_2 P_2 O_7 + 4H_2 O$ ) mit Oxalsäure. Das Salz soll löslich sein und in rhombischen Tafeln krystallisieren.

Wir versuchten ebenfalls nach dieser Angabe von Pahl das Salz darzustellen, indem wir auf ein Molekül Calciumpyrophosphat ( $Ca_2 P_2 O_7 + 4H_2 O$ ) ein Molekül Oxalsäure ( $C_2 H_2 O_4 + 2H_2 O$ ) anwandten. Die Umsetzung müsste nach folgender Gleichung erfolgen:



19.2 g des Kalksalzes wurden mit Wasser angerührt, zum Sieden erhitzt und eine verdünnte Lösung von 7.4 g Oxalsäure hinzugefügt. Das Gemisch wurde 5 Minuten unter Umrühren siedend erhalten und dann filtriert. Das Filtrat, welches stark sauer reagierte, enthielt Pyrophosphorsäure und nur Spuren von Kalk liessen sich darin nachweisen. Ein zweiter Versuch lieferte dasselbe Resultat. Endlich liessen wir noch in der Kälte Oxalsäure auf das Calciumpyrophosphat einwirken. Der unlösliche Rückstand wurde nach 24 Stunden abfiltriert, indessen zeigte das Filtrat auch hier nur die Reactionen der Pyrophosphorsäure.

Da wir auf diesem Wege nicht zu einem sauren Calciumpyrophosphat gelangten, versuchten wir dasselbe durch Behandeln des normalen Calciumsalzes mit freier Pyrophosphorsäure (dargestellt durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff) zu erhalten.

Calciumpyrophosphat wurde in überschüssige Pyrophosphorsäure eingetragen, das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur unter Umschütteln einige Zeit digerirt und dann filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich nach einigen Tagen kleine Krystalle aus, die indessen aus dem unveränderten Calciumpyrophosphat bestanden.

	Ber. für $Ca_2 P_2 O_7 + 4 aq$	Gefunden	
		I.	II.
$H_2 O$	22.09	22.60	22.55 pCt.
$Ca O$	34.35	34.60	— >
$P_2 O_5$	43.56	—	— >

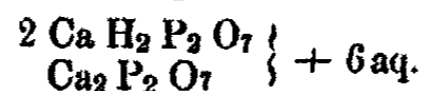
Da auch diese Methode nicht zum Ziele führte, so gingen wir vom sauren Natriumpyrophosphat aus.

Versetzt man eine mässig concentrirte Lösung des Natriumsalzes<sup>1)</sup> mit einer solchen von Chlorcalcium, so bleibt das Gemisch zunächst klar und erst nach längerer Zeit scheidet sich ein weisses krystallinisches Salz aus; sind die Lösungen sehr concentrirt, so entsteht sofort ein flockiger Niederschlag, der in heissem Wasser sehr schwer löslich ist und beim Erkalten krystallinisch wird. Eine sofortige Fällung tritt auch beim Erhitzen der verdünnten Lösungen ein.

Die Analysen verschiedener aus verdünnten Lösungen in der Kälte erhaltener Präparate, welche zum Theil hübsch krystallisirt waren, lieferten folgende Zahlen:

Ber. für	$\left. \begin{array}{l} \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ 2\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 6\text{aq}$	Gefunden	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O	18.13	17.46	18.02 pCt.
CaO	28.21	28.65	27.78 »
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	53.66	53.81	54.14 »
	100.00	99.92	99.94 pCt.

Das Verhältniss von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : CaO ergibt sich annähernd wie 3 : 4 und führen die analytischen Ergebnisse auf die Formel:



Säuert man bei der Darstellung die Flüssigkeit mit Essigsäure an, so erhält man dasselbe Product.

Durch längeres Kochen des beschriebenen Salzes mit Wasser findet eine Zersetzung statt. Wäscht man den ungelösten Rückstand so lange mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, so hat derselbe im lufttrockenen Zustande die Zusammen-

setzung:  $\left. \begin{array}{l} \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 3\text{aq.}$

Die Analysen ergaben die Zahlen:

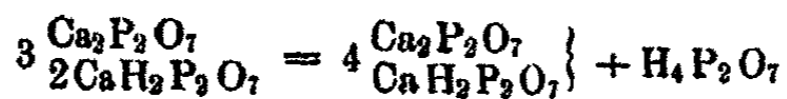
Ber. für	$\left. \begin{array}{l} \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 3\text{aq}$	Gefunden	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O	13.74	13.98	14.12 pCt.
CaO	32.06	31.85	— »
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54.20	54.09	— »
	100.00	99.92	

<sup>1)</sup> Saures Natriumpyrophosphat (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 6aq) wurde durch Einwirkung von Eisessig auf Natriumpyrophosphat (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) dargestellt.

Eine Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

Ber. für	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + 6aq	Gefunden
H <sub>2</sub> O	38.12	38.06 pCt.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43.76	42.90 »

Das Verhältniss von  $P_2O_5$  :  $CaO$  ergibt sich fast genau wie 2:3.  
Da sich in dem Filtrat nur wenig Kalk, dagegen grössere Mengen Pyrophosphorsäure nachweisen liessen, so geht die Zersetzung nach der Gleichung:



vor sich.

#### Strontiumsalz:

Versetzt man eine concentrirte Lösung von saurem Natriumpyrophosphat mit einer solchen von Strontiumchlorid, so entsteht sofort ein geringer flockiger Niederschlag, dessen Analyse die Zusammen-

setzung:  $\begin{matrix} 2Sr_2P_2O_7 \\ H_2SrP_2O_7 \end{matrix} + 66 aq$  ergab.

Ber. für $\begin{matrix} 2Sr_2P_2O_7 \\ H_2SrP_2O_7 \end{matrix} + 6 aq$		Gefunden
$H_2O$	11.75	11.45 pCt. (Diff.)
$SrO$	48.50	48.75 >
$P_2O_5$	39.75	39.80 >
	100.00	100.00 pCt.

Das Verhältniss zwischen  $SrO$  und  $P_2O_5$  ist wie 5:3.

Aus verdünnten Lösungen scheidet sich nach längerem Stehen ein krystallinisches Salz aus; dasselbe entsteht beim gelinden Erwärmen sofort und setzt sich an die Wandungen des Gefässes an.

Aus den analytischen Ergebnissen berechnet sich das Verhältniss von  $SrO$  zu  $P_2O_5$  annähernd wie 5:3, genauer wie 7:4; demnach wäre die Zusammensetzung der Verbindung



Ber. für $\begin{matrix} 2Sr_2P_2O_7 \\ SrH_2P_2O_7 \end{matrix} + aq$		Ber. für $\begin{matrix} 3Sr_2P_2O_7 \\ SrH_2P_2O_7 \end{matrix} + 2 aq$		Gefunden
$H_2O$	3.66	4.00		4.27 pCt.
$SrO$	52.95	53.93		54.42 >
$P_2O_5$	43.39	42.07		42.17 >
	100.00	100.00		100.86 pCt.

Wird dagegen die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so tritt noch ein Molekül Wasser aus und es entsteht:  $\begin{matrix} 3Sr_2P_2O_7 \\ SrH_2P_2O_7 \end{matrix} + aq$ .

Ber. für $\begin{matrix} 3Sr_2P_2O_7 \\ SrH_2P_2O_7 \end{matrix} + aq$		Gefunden
$H_2O$	2.70	2.82 pCt.
$SrO$	54.65	54.49 >
$P_2O_5$	42.65	43.28 >
	100.00	100.59 pCt.

Wenn man pyrophosphorsaures Strontium in freier Pyrophosphorsäure löst (I) oder saures pyrophosphorsaures Natrium auf Chlorstrontium bei Gegenwart von freier Pyrophosphorsäure einwirken lässt (II), so erhält man normales Strontiumpyrophosphat, von der Zusammensetzung  $2 \text{SrP}_2\text{O}_7 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $2 \text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 5 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
$\text{H}_2\text{O}$	11.39	11.80	11.90 pCt.
$\text{SrO}$	52.66	52.58	52.31 »
$\text{P}_2\text{O}_5$	35.95	—	— »
	100.00		

#### Barytsalz.

Eine Lösung von saurem Natriumpyrophosphat (1:10) wurde in der Kälte mit Baryumchlorid (1:10) versetzt. Es entstand sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Die Verbindung hatte lufttrocken die Zusammen-

setzung:  $\left. \begin{array}{l} \text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 3 \text{aq.}$

	Ber. für $\left. \begin{array}{l} \text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \text{BaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 3 \text{aq.}$	Gefunden	
		I.	II.
$\text{H}_2\text{O}$	8.83	8.22	9.00 pCt.
$\text{BaO}$	56.32	57.03	55.75 »
$\text{P}_2\text{O}_5$	34.85	34.66	— »
	100.00	99.91	pCt.

Das Verhältniss von  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{BaO} = 2:3$ , und es entspricht das Salz somit dem oben beschriebenen Kalksalz  $\left. \begin{array}{l} \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \\ \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} + 3 \text{aq.}$

Das Salz entsteht ebenfalls, wenn man saures Natriumpyrophosphat bei Gegenwart von freier Pyrophosphorsäure auf Baryumchlorid einwirken lässt.

Das weitere Studium der sauren Pyrophosphate möchten wir uns vorbehalten.

Berlin, technische Hochschule.

## Berichtigungen:

- Jahrg. XXI, No. 3, S. 516, Z. 2 v. o. lies: »neben viel Salmiak« statt »neben viel Ammoniak«.
- » » » 3, » 536, » 2 v. u. lies: »vorwiegend in der begünstigteren« statt »in der begünstigteren«.
- » » » 3, » 537, » 17 v. o. lies: »nach de Coppet« statt »de Coppet«.
- » » » 3, » 538 u. 539 ist hinter den Zahlen 128, 229, 135, 210, 324 und 324 jedesmal das Zeichen »pCt.« zu streichen.

---

Nächste Sitzung: Montag, 12. März 1888, Abends 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr,  
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.

## Sitzung vom 12. März 1888.

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

Der Vorsitzende versucht es, den schmerzlichen Gefühlen, welche die Versammlung bewegen, Worte zu leihen. Die Anwesenden haben sich von ihren Sitzen erhoben.

»Liebe Freunde und Fachgenossen!

»Seitdem die chemische Gesellschaft zum letzten Male vereinigt war, hat das deutsche Volk den schwersten Verlust erlitten, der es treffen konnte. Das Auge, welches so lange über unserem Vaterlande wachte, hat sich geschlossen, die Hand, welche seine Geschicke so lange glorreich lenkte, ist im Tode erstarrt. Unsere Gemüther sind von unsäglichem Schmerze erfüllt, aber diesem Schmerze gesellt sich lindernd das Gefühl der Dankbarkeit, welche wir dem Dahingeshiedenen für die Fülle der über uns ausgeschütteten Wohlthaten schulden.

An dieser Stelle und in dieser der Trauer geweihten Stunde erwarten Sie nicht, dass ich von dem weltgeschichtlichen Wirken Kaiser Wilhelm's zu Ihnen spreche, von den Grossthaten des ruhmgekrönten Feldherrn, der an der Spitze seiner siegreichen Heere den deutschen Namen, hochgehoben in der Achtung der Völker, bis an die Grenzen der bewohnten Erde getragen hat, von den grossen Errungenschaften des weisen Herrschers, welcher den Traum unserer Väter durch Einigung der deutschen Stämme in dem wiedererstandenen

Kaiserreiche glanzvoll verwirklicht hat. Aber ich darf und will Sie daran erinnern, wie der gewaltige Kriegsherr, mit dem Lorbeer des Siegers um die Schläfe, stets bedacht gewesen ist, die Segnungen des Friedens zu sichern, welche uns gestattet haben, ungestört das Feld der Wissenschaft zu pflügen, wie der mächtige Völkerbeherrscher, mit dem Steuer des Staates in der Hand und mit der Sorge um den Ausbau des neubegründeten Reiches im Herzen, stets ein offenes Auge für die Wissenschaft behalten hat, wie es ihm stets ein Anliegen gewesen ist, dass der wissenschaftliche Ruhm unseres Vaterlandes gleichen Schritt halte mit dem Ruhme seiner Waffen, wie unter seinem Scepter auf allen unseren Hochschulen ragende Paläste und Tempel der Wissenschaft erstanden sind, reich ausgestattet mit allen Mitteln der Forschung, und wie der glorreiche Zurückeroberer der deutschen Westmark keinen Augenblick gezögert hat, die alte deutsche Universität Strassburg zu neuem Leben zu erwecken, in der festen Zuversicht, dass sie die Fackel werden wird, an der sich die Liebe des wiedergewonnenen Volkstammes zu dem deutschen Vaterlande von Neuem entzündet.

Aber Kaiser Wilhelm war nicht nur der Beschützer der Wissenschaft, nicht minder dürfen wir in ihm den Freund der Wissenschaft, welcher jeden ihrer Fortschritte mit lebhafter Theilnahme begrüßte, bewundern und verehren. Keine hervorragende Erscheinung auf wissenschaftlichem Gebiete, insbesondere wenn sie sich in den Dienst des Lebens zu stellen versprach, welche nicht alsbald die Aufmerksamkeit des Fürsten erregt, über welche er nicht alsbald näheren Aufschluss begehrt hätte!

Als gegen Ende der siebziger Jahre die Kunde, dass es gelungen sei, die Bestandtheile der Luft zu verflüssigen, in weitesten Kreisen lebhaftes Erstaunen hervorrief, verlangte der Kaiser diesen neuesten Erwerb der Wissenschaft mit eigenen Augen zu schauen, und als die nöthigen Vorrichtungen nicht sofort zur Hand waren, dies Verlangen zu befriedigen, liess er sich, um wenigstens eine Vorstellung von den Hilfsmitteln zu gewinnen, mit denen ein so grosser Erfolg erzielt werden war, einen besonderen Vortrag über die Verflüssigung des Kohlensäuregases und über die umfassende praktische Verwerthung halten, welche das verflüssigte Gas bereits gefunden hat.

Einige Jahre früher war es die Theerfarbenindustrie in ihrer wunderbaren Entfaltung zumal auf vaterländischem Boden, welche in dem Kaiser den Wunsch erweckt hatte, die wissenschaftliche Grundlage dieses neuen Zweiges der Gewerbtätigkeit kennen zu lernen. Mit nicht müde werdender Theilnahme verfolgte er in einem zu dem Ende veranstalteten Experimentalvortrage die seltsamen Wandlungen, welche die Kohle bei ihrem Uebergange in die prachtvollen Anilinfarbstoffe erfährt; aber bezeichnend für die dem Praktischen zugewendete Geistesrichtung des Fürsten war es wieder, dass ihn die volkswirtschaftliche Bedeutung der neuen Industrie noch in höherem Grade fesselte als die glänzenden Farbenercheinungen, welche an seinem Auge vorüberzogen.

Auch die Wunder der Spectralanalyse haben die Aufmerksamkeit des Kaisers zu verschiedenen Zeiten in Anspruch genommen, zumal wieder als es allgemeiner bekannt geworden war, dass sich das Spectroskop in den Händen des Hüttenmannes als ein wichtiges Hilfsmittel für die Erzeugung des Gussstahls erwiesen habe. Um die Spectralerscheinungen aus eigener Anschauung kennen zu lernen, besuchten der Kaiser und die Kaiserin eine zu wohlthätigem Zwecke veranstaltete Abendvorlesung über diesen Gegenstand. Am Schlusse des Vortrages trat der Kaiser mit dem unvergesslichen herzwinnenden Blick an den Experimentirtisch heran, um ein freundliches Wort an den Docenten zu richten. »Ich freue mich«, sagte der Kaiser, »ein besseres Verständniß dieser bewundernswürdigen Ergebnisse deutscher Forschung gewonnen zu haben, von denen ich schon so viel gehört hatte; ich darf aber auch versichern, dass ich redlich bemüht gewesen bin, mich für diesen Abend vorzubereiten. Man hatte mich darauf aufmerksam gemacht, dass das Sonnenspectrum in dem Vortrage eine Rolle spielen werde; da nun aber die Sonne Abends nicht zu scheinen pflegt, so bin ich heute Mittag nach der Sternwarte gefahren und habe mir dort zunächst das Sonnenspectrum zeigen lassen.«

Welche Lehre für uns, Freunde und Fachgenossen, in den Worten des königlichen Greises, der inmitten der schweren Aufgaben seines erhabenen Berufes noch die Zeit und die Kraft fand, sich an den Errungenschaften der Forschung zu erfreuen!



Schmerzlich bewegt von dem Tode unseres Kaisers, glaube ich kaum, dass wir für die geschäftlichen Aufgaben des Abends in der geeigneten Stimmung sind. Dieselbe Ansicht haben die anwesenden Mitglieder des Vorstandes ausgesprochen. Ich darf daher wohl annehmen, im Sinne Aller zu handeln, wenn ich die Sitzung schliesse.«

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

---

## Mittheilungen.

188. J. H. Ziegler: Ueber eine neue Synthese des Tetraphenyl-  
äthylens.

(Eingegangen am 1. März.)

In den letzten 20 Jahren ist die Einwirkung des Schwefels auf organische Verbindungen wiederholt studirt worden. Die neueste diesbezügliche Arbeit von R. Möhlau und C. W. Krohn<sup>1)</sup>: Ueber die Umwandlungen des Dimethylanilins und Monomethylanilins unter dem Einflusse des Schwefels giebt eine Uebersicht über die bis jetzt auf diesem Gebiete vorliegenden Untersuchungen, weshalb ich hier nur kurz auf dieselbe verweisen möchte. Es beschränken sich nach ihr jene Untersuchungen ausschliesslich auf die Einwirkung des Schwefels auf organische Stickstoffverbindungen, während nichts von einer Einwirkung derselben auf Kohlenwasserstoffe erwähnt wird. Allerdings finden sich in der Litteratur auch hierüber einige Angaben, welche zeigen, dass auch in dieser Richtung Versuche gemacht worden sind, ohne dass sie jedoch zu nennenswerthen Resultaten geführt hätten. Merz und Weith<sup>2)</sup> führen in ihrer Abhandlung über das Thioanilin an, dass bereits im Jahre 1838 Reinsch<sup>3)</sup> die Beobachtung machte, dass sich beim Schmelzen von Rindertalg und Schwefel reichliche Mengen Schwefelwasserstoff entwickeln; sie selbst machten beim Benzol, Naphtalin und Glycerin die gleiche Wahrnehmung, aber, da keine weiteren Angaben gemacht werden — sieht man von der Gewinnung von Diphenyl aus Benzol und fünffach Schwefelphosphor ab — so gelang es jenen Forschern offenbar nicht, fassbare Reactionsproducte zu isoliren. Das nämliche gilt von Versuchen Schultze's<sup>4)</sup>, welcher Benzol und Schwefel in geschlossenen Röhren hohen Temperaturen aussetzte. Es liegen somit hier noch keine bemerkenswerthen Beobachtungen vor.

Ende des vorigen Jahres habe ich die Einwirkung des Schwefels auf Diphenylmethan untersucht und bin dabei zu einem Resultate ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 51.

Leider ist mir jene Abhandlung wegen verspäteter Uebersendung der Berichte erst Ende Februar zu Gesicht gekommen, da sonst die vorliegende Mittheilung schon früher hätte gemacht werden können.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IV, 384.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 1838, 142.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IV, 33.

langt, welches sich von den Ergebnissen der Arbeiten von Merz und Weith, A. W. Hofmann, Bernthsen und den neusten Versuchen von R. Möhlau und Krohn insofern wesentlich unterscheidet, als dort der Schwefel substituierend in die Verbindung eintritt, während hier lediglich die Wasserstoffatome der Methylengruppe in Reaction treten und zwar werden dieselben, wenn man das Endproduct ins Auge fasst, einfach wegsulfidirt, während die Kohlenwasserstoffreste dabei zu einem kohlenstoffreicheren Complex zusammentreten.

Erwärmt man äquivalente Mengen Schwefel und Diphenylmethan zusammen, so löst sich der erstere bei einer Temperatur über 110° nach und nach im Diphenylmethan auf. Bei 150° ist die Lösung eine vollständige und aus der kaum gelblichen Flüssigkeit krystallisirt der Schwefel beim Erkalten in prächtigen Krystallen unverändert aus. Steigert man aber die Temperatur, so fängt die Lösung über 200° an, sich langsam dunkler zu färben, indem gleichzeitig Schwefelwasserstoff entweicht. 20 g Diphenylmethan wurden mit 8 g Schwefel im Oelbad auf 240—250° erwärmt. Nachdem sich nach einigen Stunden die erst sehr lebhaft entwickelte Schwefelwasserstoffentwicklung verlangsamt hatte, wurde die Temperatur noch mehrere Stunden auf 170° (Temperatur der Flüssigkeit) gehalten. Dabei entweichen noch beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff, ohne dass jedoch die Flüssigkeit (Siedepunkt des Diphenylmethans = 263°) mehr ins Sieden geräth. Nach zehnstündigem Erhitzen hatte die Gasentwicklung fast vollständig aufgehört und war die Schmelze, deren Temperatur in der letzten Stunde noch auf 290° gesteigert wurde, beendigt. Dieselbe erstarrte beim Erkalten zu einem schwarzbraunen krystallinischen Kuchen. Zur Reinigung wurde sie mit 50 ccm Aether in einer Reibschale zerrieben. Dabei gehen eine geringe Menge von unverändertem Diphenylmethan und die braunen Schmierer in Lösung. Die zurückbleibenden Krystalle wurden abgesaugt und mit etwas Aether nachgewaschen. Das Product stellte so ein grauweisses krystallinisches Pulver dar, dessen Menge 15 g betrug. Sein Schmelzpunkt wurde bei 216° beobachtet. Für die Analyse wurde es einmal aus Schwefelkohlenstoff, in dem es in der Wärme sehr leicht, in der Kälte wenig löslich ist und zweimal aus Benzol umkrystallisirt. So gereinigt bildet es schneeweisse Nadeln, die bei 221° schmelzen, vollkommen schwefelfrei sind und sich in Aether nur wenig lösen, reichlich dagegen in warmem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Diese Eigenschaften, sowie die Analyse liessen den Körper als das bereits auf verschiedenen Wegen dargestellte Tetraphenyläthylen erkennen.

Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>20</sub>		Gefunden	
		I.	II.
C	94.01	93.58	93.65 pCt.
H	5.99	5.99	5.93 »

Die beste unter den bis jetzt bekannten Darstellungsweisen für das Tetraphenyläthylen war diejenige von Behr<sup>1)</sup>, nach welcher man es durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit molekularem Silber bereitet, eine Methode, welche Anschütz<sup>2)</sup> noch vor 2 Jahren wegen eines Constitutionsbeweises benutzt hat. Es kann nicht auffallen, dass bei ihrer Umständlichkeit das Tetraphenyläthylen nicht eingehender untersucht worden ist und dass man von ihm noch keine Derivate kennt, während diese in gewisser Beziehung nicht ohne Interesse sind. Da die neue Synthese der Gewinnung der bis dahin unter die köstlichen Körper gehörigen Substanz keine Hindernisse mehr in den Weg legt, so habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Maass, dem ich an dieser Stelle die II. Analyse bestens verdanke, diese Lücke auszufüllen gestrebt. Wir haben bis jetzt Nitro- und Amidoderivate untersucht und behalten uns vor, darüber später zu berichten.

Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass sich die Einwirkung des Schwefels auf Diphenylmethan von derjenigen auf die bisher untersuchten Körper dadurch unterscheidet, dass derselbe nicht substituierend in den Complex des Moleküls eintritt. Durch einen zufällig im Anfang der Reaction unterbrochenen Versuch wurde die Einsicht in den Verlauf derselben einigermaassen gefördert. Durch Umkrystallisiren der Reactionsproducte aus Benzol wurden in diesem Falle Krystalle erhalten, welche sich auf den ersten Blick von den früheren durch ihre Form und Grösse unterschieden. Sie verwitterten an der Luft, gaben bei schwachem Erhitzen Benzol ab und schmolzen bei 209°. Diese Eigenschaften kommen dem Tetraphenyläthylen zu. Dass dieses Product intermediär entsteht, wurde durch einen Controllversuch bestätigt, bei dem nur ein Atom Schwefel auf zwei Moleküle Diphenylmethan einwirkte. Auch in diesem Falle wurden die bei 209° schmelzenden Krystalle erhalten.

Am Schlusse möchte ich, um Collisionen zu vermeiden, bemerken, dass wir gemeinschaftlich das Stadium der Einwirkung des Schwefels auf die Homologen und einige Derivate des Diphenylmethans ausgedehnt haben. Ebenso haben wir Körper wie Triphenylmethan, Dibenzyl, Diphenyl in den Kreis dieser Untersuchung gezogen, ferner Substanzen, bei denen ähnlich wie beim Diphenylmethan, eine Methylengruppe zwischen zwei negativen Complexen steht, wie Fluoren, Phenyllessigsäure, Desoxybenzoïn. Die betreffenden Versuche, die zum Theil bereits ausgeführt sind, haben, wie in einer späteren Mittheilung gezeigt werden soll, theilweise zu unerwarteten Resultaten geführt.

Zürich, den 29. Februar 1888.

Laboratorium des Prof. Hantzsch.

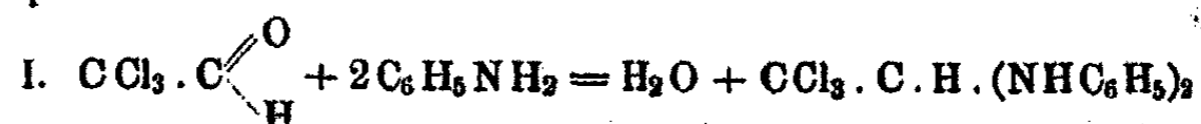
<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 752.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 235, 221.

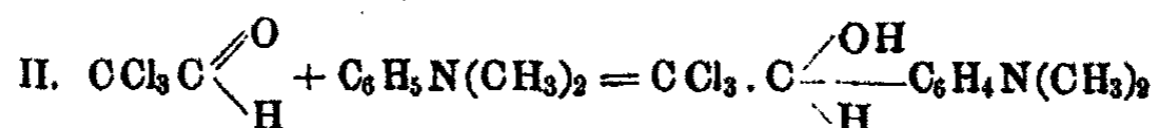
184. P. Boessneck: Ueber die Condensation von Chloralhydrat mit secundären aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 14. März.)

Nach Versuchen von Wallach und Amato<sup>1)</sup> reagirt Chloral mit Anilin unter Wasseraustritt und Bildung des Trichloräthylidendiphenamins



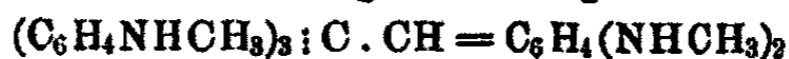
während tertiäre Amine nach späteren Versuchen<sup>2)</sup> die Aldolcondensation mit Chloral eingeben



Es schien mir nun interessant, das Verhalten der secundären Amine gegenüber Chloral zu untersuchen, obgleich nach den Beobachtungen Wallach's anzunehmen war, dass die Reaction analog der durch Gleichung II versinnlichten verlaufen würde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Condensation von Monomethylanilin mit Chloralhydrat.

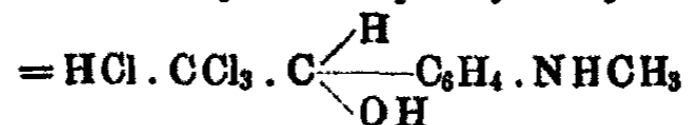
Löst man 1 Molekül Chloralhydrat in 1 Molekül Monomethylanilin unter Erwärmen auf, so färbt sich die gelbliche Lösung bald rothbraun, nach Kurzem — unter Selbsterwärmen der Mischung — schlägt die Farbe in Grün um. Man muss jetzt für Kühlung sorgen, da im anderen Falle die Reaction mit grosser Heftigkeit zur Verbindung



führt.

Das erkaltete Gemisch überlässt man bei etwa 40—50° noch 24 Stunden der Ruhe, übersättigt alsdann mit Ammoniak und destillirt das nicht in Reaction gegangene Monomethylanilin mit Wasserdämpfen ab. Die zurückbleibende Masse scheidet beim Uebergiessen mit starker Salzsäure sofort

salzsaures Monomethylamidophenyl-oxy-trichloräthan



ab, welches abgesogen, mit Alkohol gewaschen und aus heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden ist, umkrystallisirt

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 251, 292; O. Cech, diese Berichte IX, 337.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1516; XIX, 365; XX, 3193.

wird. Dieses Chlorhydrat bildet dicke Prismen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind.

Die freie Base wird mit Ammoniak aus der Lösung des Chlorhydrates abgeschieden, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt sie den Schmelzpunkt  $112^{\circ}$ , bei welcher Temperatur sie sich zersetzt.

Berechnet für		Gefunden
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$		
Cl	41.8	41.3 pCt.

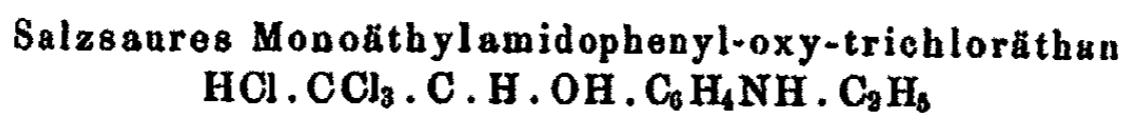


Fügt man zu der mit Salzsäure versetzten Lösung des eben beschriebenen Chlorhydrates in Wasser Natriumnitrit, so scheidet sich die Nitrosoverbindung der Base sofort als bald erstarrendes Oel aus; der Körper wird behufs Reinigung aus Weingeist umkrystallisirt, die erhaltenen Nadeln schmelzen bei  $117-118^{\circ}$ , eigenthümlicherweise ohne sich dabei zu zersetzen; ein Zerfall der Verbindung tritt erst bei etwa  $140^{\circ}$  ein.

Die Nitrosoverbindung ist, wie nicht anders zu erwarten, ein indifferenten Körper, löslich in Alkohol, Eisessig, Aether.

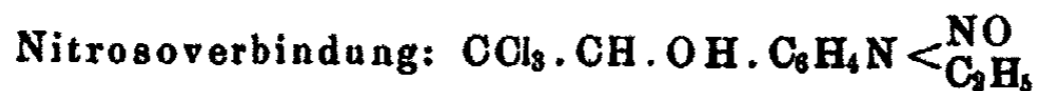
#### Condensation von Monoäthylanilin mit Chloralhydrat.

Monoäthylanilin verhält sich dem Chloralhydrat gegenüber genau wie das niedere homologe secundäre Amin.



krystallisirt in zu Rosetten gruppirten Nadeln.

Die freie Base, mit Ammoniak als Oel abgeschieden, erstarrt nach einiger Zeit. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt der Körper den Schmelzpunkt  $98^{\circ}$ . Die



wird wie oben angegeben dargestellt. Sie wird aus heissem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt und schmilzt unter Zersetzung bei  $138^{\circ}$ . Beim Erwärmen wird der Körper stark elektrisch.

Analyse:

Berechnet für		Gefunden
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$		
Cl	35.8	35.44 pCt.

Die beschriebenen beiden Condensationsproducte spalten beim Erhitzen mit Alkalien Chloroform ab und gehen dabei in den Monomethyl- resp. Monoäthylamidobenzaldehyd über. Bei Anwendung alkoholischen Kalis entstehen Körper von saurer Natur, die noch nicht untersucht worden sind. Die mittelst starken wässrigen Alkalien erhaltenen Aldehyde zeigen sich den früher beschriebenen dialkylamidirten Benzaldehyden sehr ähnlich; es soll gelegentlich später über diese Körper berichtet werden.

Leipzig-Lindenau, den 12. März 1888.

135. Karl Auwers und Victor Meyer: Untersuchungen über die zweite van t'Hoff'sche Hypothese<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 1. März.)

Einleitung.

In seiner epochemachenden Arbeit über die räumliche Anordnung der Atome in den Molekülen hat van t'Hoff<sup>2)</sup> drei Hypothesen aufgestellt, welche sich kurz folgendermassen formuliren lassen:

1. Die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms sind nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet, in dessen Mittelpunkte das Kohlenstoffatom gedacht ist. Kohlenstoffverbindungen der Formel  $C(a b c d)$  müssen daher in zwei isomeren Formen möglich sein, deren Moleküle sich verhalten wie Gegenstand und Spiegelbild. Ein Kohlenstoffatom, das mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist, wird ein asymmetrisches genannt. Die Isomerie optisch activer, chemisch gleich constituirter Substanzen beruht auf Anwesenheit eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome. — Diese erste Hypo-

<sup>1)</sup> Der Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen mitgetheilt am 1. März 1888.

<sup>2)</sup> van t'Hoff - Herrmann, Braunschweig, 1877. — Wir nehmen im Folgenden stets auf diese Ausgabe, nicht aber auf die schon 1875 erschienene Schrift van t'Hoff's *«la chimie dans l'espace»* Bezug, da in der deutschen Ausgabe die Gedanken in klarerer Weise präcisirt sind, als in der älteren französischen. In wie weit an diesem Verdienste der Uebersetzer und Herausgeber der deutschen Ausgabe, F. Herrmann, theilnimmt, vermögen wir nicht zu entscheiden.

these hat ungefähr gleichzeitig mit van t'Hoff auch Le Bel<sup>1)</sup> aufgestellt.

2. Zwei durch einfache Bindung mit einander verkettete Kohlenstoffatome sind um eine Axe, deren Richtung durch die verbindende Affinitätseinheit gegeben ist, in beliebiger Richtung frei drehbar, und eine Isomerie ist als wirklich bestehend nur für solche Körper des Typus  $\equiv C-C\equiv$  anzusehen, welche durch Rotation um die gemeinsame Axe nicht in dieselbe Form übergeführt werden können<sup>2)</sup>.

3. Die Rotation zweier mit einander verbundener Kohlenstoffatome hört auf eine freie, auch in entgegengesetzter Richtung mögliche zu sein, sobald an Stelle der einfachen Bindung eine mehrfache tritt; bei Körpern des Typus:



sind daher wohl noch Oscillationen um die (punktirt gezeichnete) Axe, nicht aber mehr freie Rotationen um eine Axe, die in der Richtung der die beiden Kohlenstoffatome verbindenden Geraden liegt, möglich<sup>3)</sup>.

Von diesen drei bedeutungsvollen Hypothesen hat die erste bald nach ihrer Aufstellung die allgemeinste Beachtung und ungezählte Bestätigungen gefunden, sie wurde kaum von einem Chemiker, der auf dem Standpunkte der heutigen Structurlehre steht, ernstlich bekämpft, und sie ist jetzt als eine feste Stütze in das Lehrgebäude der theoretischen Chemie aufgenommen. Die beiden anderen Hypothesen wurden indessen fast gar nicht beachtet, sie blieben den meisten Chemikern unbekannt und haben, jedenfalls bis vor Kurzem, irgend einen erheblichen Einfluss auf die Entwicklung der Chemie nicht geübt.

Es ist das Verdienst von Johannes Wislicenus, die Wichtigkeit dieser beiden letzteren Hypothesen mit voller Klarheit erfasst und die fundamentale Bedeutung derselben in das rechte Licht gestellt zu haben. In seiner grossartig angelegten Arbeit »die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen«<sup>4)</sup> hat er gezeigt, dass auf Grundlage der Erklärung, welche schon van t'Hoff für die Iso-

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. de Paris, Nov. 1874, p. 337. — Ueber die Geschichte der Theorie, vergl. van t'Hoff, Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam 1887.

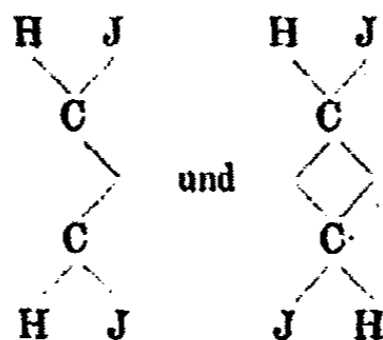
<sup>2)</sup> van t'Hoff, loc. cit. p. 6.

<sup>3)</sup> van t'Hoff, loc. cit. p. 12 und 13.

<sup>4)</sup> Abhandlungen der math.-phys. Classe der Kgl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. Bd. 14, No. 1, Leipzig 1887, bei S. Hirzel.



merie der Fumar- und Maleinsäure gegeben, eine grössere Anzahl bisher nicht verstandener Isomeren sich erklären lässt, dass zahlreiche neue Isomeren ähnlicher Art sich voraussagen lassen. Mit höchster Spannung darf man dem Ergebnisse der von Wislicenus angekündigten experimentellen Prüfung der älteren Angaben über die Existenz zweier isomerer Dijodäthylene entgegensehen; wird das Vorliegen derselben und ihre Structurgleichheit durch Wislicenus bestätigt, so wird Niemand mehr daran zweifeln, dass dieselben durch die Formeln<sup>1)</sup>:



auszudrücken sind, und die Hypothesen über Polymerie oder Lactonbindung in der Fumar-Maleinreihe, zu welchen jetzt einige ausgezeichnete Forscher ihre Zuflucht nehmen, um sich der Nothwendigkeit einer Anerkennung der van t'Hoff'schen Hypothesen zu entziehen, werden damit von selbst dahin fallen.

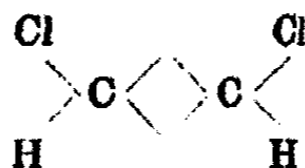
Aber noch einen neuen, befruchtend wirkenden Gedanken hat Wislicenus den van t'Hoff'schen Ideen hinzugefügt, indem er zeigte, dass man die Configuration der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Atome da sicher ermitteln könne, wo Uebergang aus dreifacher in doppelte Bindung durch Addi-

<sup>1)</sup> Es möge gestattet sein, bei stereochemischen Betrachtungen stets an Stelle des körperlich gezeichneten Tetraeders das Bild:  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$  oder, wo es

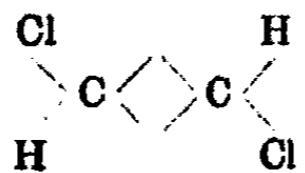
nöthig erscheint, das perspectivische:  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ | \end{array}$  zu gebrauchen, und so die Noth-

wendigkeit zu umgehen, für jede Formel einen besonderen Holzschnitt zu beschaffen. Diese Bezeichnungswaise scheint mir zweckmässiger als die von van t'Hoff und Wislicenus gebrauchten complicirten Zeichnungen, bei welchen die vier Valenzen des Kohlenstoffs, auf welche es gerade ankommt, garnicht gezeichnet sind, statt ihrer aber sechs Tetraeder-Kanten, welche doch für die Betrachtung ohne jeden Belang sind. Für die Darstellung von Molekülen mit grösserer Kohlenstoffatomzahl und mehrfach vorkommenden Doppelbindungen möchte sich die von van t'Hoff und Wislicenus gebrauchte Wiedergabe vielleicht eher empfehlen, doch sollten, wie mir scheint, in derartigen Fällen die Tetraederkanten durch punktirte, die Valenzen durch ausgezogene Linien angedeutet werden. Victor Meyer.

tion stattfindet. Wenn z. B. das Acetylen zwei Atome Chlor aufnimmt, so muss das primär entstehende Chlorid die Formel:



haben, während die isomere (begünstigtere) Configuration



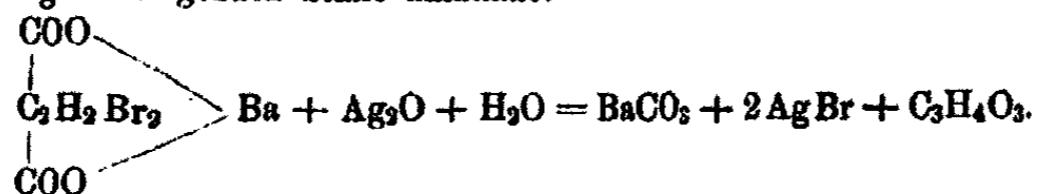
auf diese Weise unmöglich erhalten werden kann.

Bei der Discussion der in der Literatur aufgesammelten That- sachen, welche durch die eben besprochenen Theorien erklärbar sind, hat Wislicenus es sich angelegen sein lassen, das Material mit möglicher Vollständigkeit zu sammeln, und er gelangt bei der Besprechung der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure zu dem Ausspruche<sup>1)</sup>, dass nunmehr alle auf die genetischen Beziehungen dieser Säuren bezüglichen That- sachen in erwünschter Weise erklärt seien.

Trotz der grossen Sorgfalt, mit welcher Wislicenus das weit zer- streute Material herbeigeschafft hat, und der bewundernswerthen Conse- quenz, mit welcher er es verarbeitet hat, wollte es uns indessen scheinen, als ob die Vollständigkeit der gesammelten That- sachen keine absolute sei. So findet sich gerade bei der Behandlung des Fumar-Malein- säureproblems eine Lücke. Es wird mit keinem Worte der (damals noch unbestrittenen<sup>2)</sup> Beobachtung von Beilstein und Wiegand ge- dacht, nach welcher die Isodibrombernsteinsäure mit Silberoxyd Brenz- traubensäure liefern soll; und doch würde dies Factum, (wenn es

<sup>1)</sup> Auf S. 37 seiner Schrift.

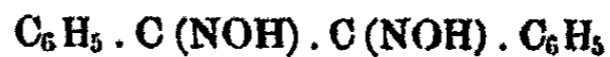
<sup>2)</sup> Schon vor einigen Jahren hat Hecht (Erlenmeyer-Hecht, Organ. Chem., Bd. II, 283) die Beilstein'sche Angabe angezweifelt, indess auf Grund einer Betrachtung, die nicht ohne Weiteres zugegeben werden kann. Er hält die Bildung von nur  $\frac{1}{2}$  Molekül Baryumcarbonat — statt eines ganzen, welches Beilstein erhalten zu haben glaubte — für nothwendig, während doch die Beilstein'sche Gleichung arithmetisch völlig richtig ist, wenn man die Umsetzung im folgenden Sinne annimmt:



Freie Brenztraubensäure kann in sehr verdünnter Lösung neben Baryum- carbonat gewiss bestehen.

nicht soeben von V. Meyer und Demuth<sup>1)</sup> als irrtümlich erwiesen worden wäre), für die Isodibrombernsteinsäure die früher übliche Formel  $\text{COOH} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  wahrscheinlich gemacht und somit den Speculationen von van t'Hoff und Wislicenus über die Constitution der fraglichen Verbindungen widersprochen haben. — Noch ein weiteres, für die zweite van t'Hoff'sche Hypothese bedeutungsvolles und zu ihrer Prüfung ganz besonders geeignetes Factum: die Existenz zweier isomerer Dioxime des Benzils, welche sich aus den Untersuchungen von V. Meyer und H. Goldschmidt<sup>2)</sup> ergibt, findet sich in der Wislicenus'schen Arbeit nicht erwähnt. Diese Unterlassung lässt sich indessen dadurch motiviren, dass zwar bisher die Existenz dieser beiden Verbindungen festgestellt, eine nähere Untersuchung über die Constitution und chemische Natur derselben aber nicht ausgeführt war. Es blieb daher möglich, dass sie zwar gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Structur besitzen.

Kommt aber beiden die Formel:



zu, so statuirt ihre Existenz eine Abweichung von dem Satze, dass bei Configurationen mit zwei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen nur dann Isomerie möglich ist, wenn dieselben durch freie Rotation um die in der Richtung der verbindenden Affinität liegende Axe nicht in identische Lagen gebracht werden können (van t'Hoff), und dass derartige Verbindungen vorwiegend die »begünstigte«, Configuration enthalten (Wislicenus).

Bei der hervorragenden Bedeutung, welche diesem Satze — sowie der Frage, ob derselbe allgemeine Gültigkeit beanspruchen darf — zukommt, erschien es uns dringend geboten, die chemische Natur der isomeren Dioxime des Benzils in eingehender Weise zu prüfen und sicher festzustellen.

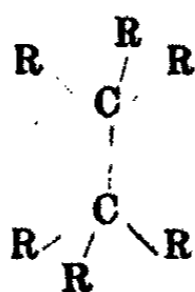
Die Nothwendigkeit der Inangriffnahme dieser Untersuchung trat aber bald in unabweisbarer Art an uns heran, da die räthselhaften Beobachtungen, die der Eine von uns beim Studium der Substitutionserscheinungen des Desoxybenzoïns und Benzyleyanids gemacht hat — über dieselben wird hoffentlich bald berichtet werden können — die vorgängige Entscheidung der stereochemischen Fundamentalfragen dringend nothwendig machten.

Wir haben daher eine ausführliche Untersuchung des Gegenstandes vorgenommen, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 226.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1616, 2176.

Die van t'Hoff'sche Theorie in ihrer allgemein bekannten Form, wie sie zunächst in ihrem ersten Hauptsatze ausgesprochen ist, lässt, wie uns scheint, zunächst die Frage entstehen, ob Körper des Typus



in einer oder mehreren Modificationen möglich sind. Betrachtet man diese Frage an Hand der üblichen Modelle in rein stereometrischer Weise, so ergibt sich zunächst die Möglichkeit von unendlich vielen isomeren Modificationen derartiger Substanzen, da ganz verschiedene Figuren gebildet werden, je nachdem man die R-Gruppen an dem einen und am anderen Kohlenstoffatom direct über einander (bei vertical gedachter Stellung des Systems) annimmt, oder die R-Gruppen des oberen über solchen Punkten des unteren Atomsystems, welche zwischen zwei R-Gruppen liegen. Für Letzteres aber sind unendlich viel Möglichkeiten geboten. Da in Wirklichkeit das Perchloräthan — vom Aethan sehen wir ab, da die Existenz isomerer Aethane von gleicher Structur<sup>1)</sup> bei dem gasförmigen Zustand des Körpers wohl kaum je bemerkt werden könnte — und alle ihm analogen Körper nur in einer Form existiren, so folgt, dass diese unendlich vielen Stellungen nicht möglich sind, bezw. nicht dauernd bestehen, und man kann sich, um dies zu erklären, für die eine von folgenden zwei Annahmen entscheiden: entweder die R-Gruppen des einen und des anderen Kohlenstoffatoms müssen stets an correspondirenden Stellen (kurz ausgedrückt »über einander«) liegen, so dass die Gestalt des Moleküls  $\text{R}_3\text{C}-\text{C}-\text{R}_3$  ein dreiseitiges Prisma wird; oder aber man nimmt an, dass die beiden Kohlenstoffatome sich fortdauernd

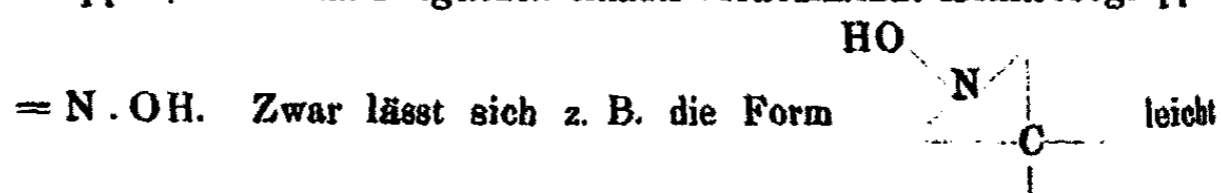
frei und in beliebiger Richtung um die Axe  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$  drehen, so dass in jedem Zeitmoment eine andere Stellung zu Stande kommt. Die letztere Ansicht hat, wie bekannt, Wislicenus bevorzugt, und die grossen Erfolge, welche er mit dieser Annahme erzielt hat, lassen, wie uns scheint, keinen Zweifel, dass eine solche, freie Rotation

<sup>1)</sup> Für »Constitution im bisherigen Sinne« soll im Folgenden stets der Ausdruck »Structur«, für »Constitution unter Berücksichtigung der geometrischen Lage«, der von Wunderlich eingeführte und auch von Wislicenus adoptirte Name »Configuration« oder »stereochemische Constitution« gebraucht werden.

gestattende Art der einfachen Kohlenstoffbindung jedenfalls in einer sehr grossen Anzahl von Fällen in Wirklichkeit besteht. Ob dieselbe aber immer vorhanden, ob sie die einzige Art ist, in welcher zwei einfach verkettete Kohlenstoffatome verbunden sein können, ist zunächst noch eine offene Frage. Gelingt es nachzuweisen, dass so constituirte Verbindungen bestehen, welche, entgegen den Annahmen van t'Hoff und Wislicenus, nicht nur in einer, sondern in zwei isomeren Formen dauernd existiren, so ist damit bewiesen, dass ausser der von van t'Hoff und Wislicenus angenommenen, »freie«, d. h. auch entgegengesetzte Rotation gestattenden Verkettung einfach gebundener Kohlenstoffatome noch eine zweite Art der einfachen Bindung existirt, bei welcher jene freie Beweglichkeit aufgehoben und eine Rotation der beiden Kohlenstoffatome um eine gemeinsame Axe in verschiedenartigem Sinne nicht mehr möglich ist. —

Das Ergebniss unserer Untersuchung entscheidet zu Gunsten des zuletzt Gesagten; denn für die zuvor genannten Dioxime des Benzils ergab sich vollkommene chemische Verschiedenheit bei durchaus gleichartiger Structur.

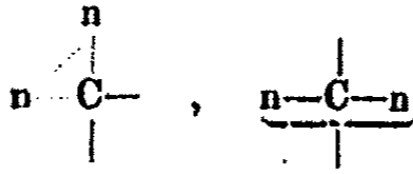
Um im Folgenden die hier zu behandelnden Verbindungen in deutlicher und zugleich möglichst einfacher Weise ohne Anwendung besonderer Holzschnitte darstellen zu können, möge uns gestattet sein, dann und wann von einer, die Darstellung sehr erleichternden Bezeichnungsweise Gebrauch zu machen. Es ist, unter Verzicht auf tetraëdrische Figuren, leicht, alle Verbindungen der Gruppe C—C mit einwerthigen Atomen oder Gruppen durch die anfangs erläuterte Darstellungsweise wiederzugeben. Etwas schwieriger wird dies bei Sättigung der Valenzen des Atopaars C—C durch zweiwerthige Gruppen, wie die im Folgenden oftmals vorkommende Isonitrosogruppe:



und verständlich ausdrücken, während dagegen die Wiedergabe derjenigen Gruppierung, bei welcher das Stickstoffatom die beiden horizontal gezeichneten Valenzen verbindet, dadurch erschwert wird, dass der nach oben gerichtete Valenzstrich des Kohlenstoffs mit dem Buchstabenzeichen OH zusammenfallen müsste. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen,

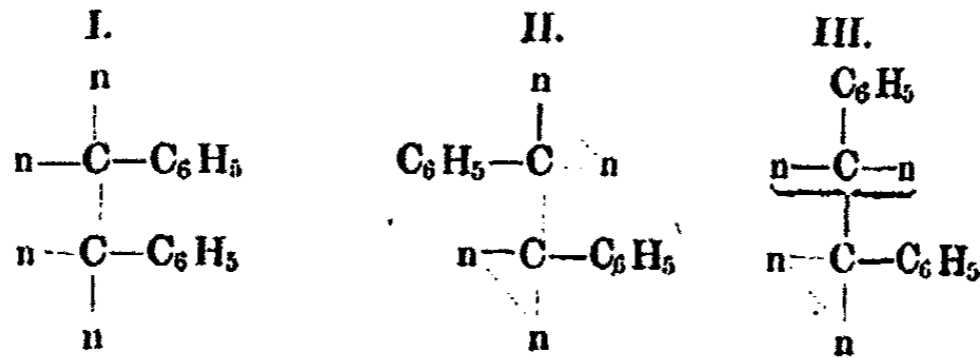


erscheint, anstatt durch dieses einheitliche Zeichen, durch die Buchstaben  $n$ — $n$  auszudrücken, die Gruppe  $C=N-OH$  also durch das Zeichen  $C \begin{matrix} \diagup n \\ | \\ \diagdown n \end{matrix}$  oder  $n-C-n$  wiederzugeben. Die Configurationen dieser Gruppe können dann in leicht verständlicher Weise durch die Zeichen:



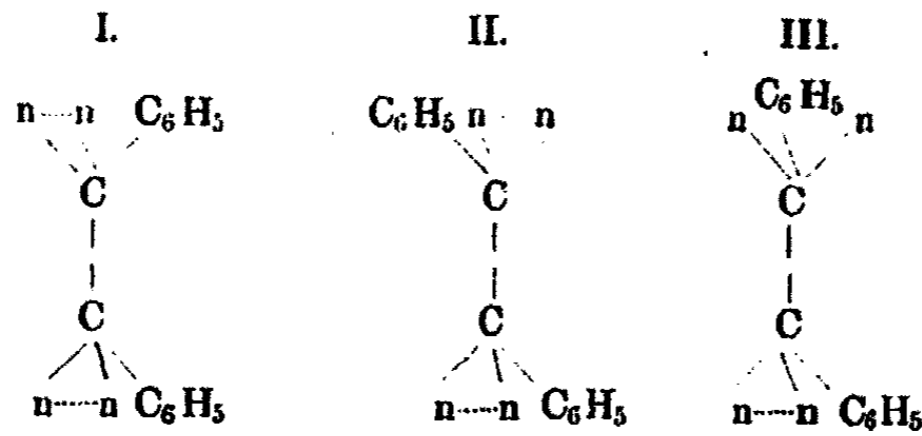
u. s. w. ausgedrückt werden, welche zwar an und für sich identische Gruppierungen darstellen, die aber durch das Hinzutreten einer zweiten Gruppe  $C=N.OH$  zu verschiedenen Configurationen führen.

Nach dem im vorletzten Abschnitte Gesagten leuchtet es ein, dass nach der von van t' Hoff und Wislicenus adoptirten Rotationstheorie für das Benzildioxim nur eine einzige Form möglich ist, während, falls man die freie Rotation nicht als unter allen Umständen möglich annimmt, drei isomere Configurationen denkbar sind, die durch die Formeln<sup>1)</sup>:



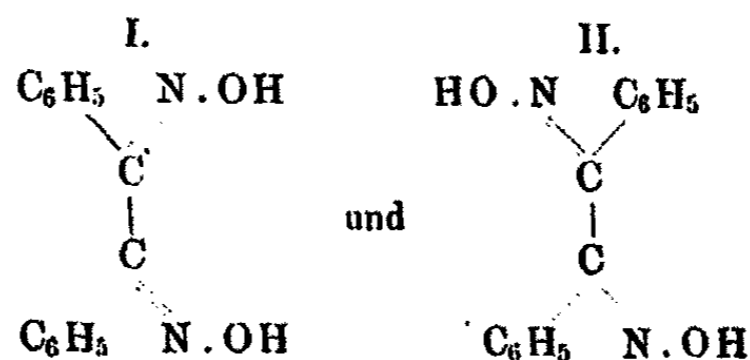
ausgedrückt werden. I ist von II und III genau so verschieden, wie

<sup>1)</sup> Perspektivisch würden dieselben durch die folgenden Symbole darzustellen sein:



Dass diese und nur diese Configurationen möglich sind, lässt sich auf dem Papier schwer völlig verständlich machen, leuchtet aber bei der Betrachtung am Modell sofort ein.

die Fumarsäure von der Maleinsäure, und hier wird sich, wenn die (nach van t' Hoff und Wislicenus dauernd nicht mögliche) Form I wirklich dauernd besteht, ein sehr erheblicher Unterschied in den Eigenschaften gegenüber II und III erwarten lassen. Die Configurationen dieser beiden letzteren Formen zeigen dagegen viel geringere Verschiedenheit, und, obwohl man sich am Modell leicht überzeugen kann, dass sie nicht identisch sind (nicht zur Deckung gebracht werden können), so ist doch die subtile Verschiedenheit von II und III keinesfalls von derselben Ordnung, wie die, welche zwischen I einerseits und II und III andererseits besteht. Es wäre daher wohl möglich, dass zwischen II und III überhaupt merkbare Unterschiede nicht bestehen, dass sie also als thatsächlich identisch erscheinen werden. Wir sind bei unsern langwierigen Untersuchungen über diese Körperklasse niemals einer Andeutung begegnet, welche auf die Existenz noch einer dritten Verbindung schliessen lässt, und es möge daher gestattet sein, von der Möglichkeit der Existenz einer solchen vorläufig abzusehen und die beiden thatsächlich existirenden und total verschiedenen Dioxime durch die abgekürzten Formeln:



auszudrücken. Ohne Weiteres leuchtet ein, dass I hier mit der oben als I bezeichneten Configuration zusammenfällt, während II die beiden, oben als II und III bezeichneten, sehr ähnlichen Configurationen zusammenfasst.

#### Experimenteller Theil.

Löst man Benzil in wenig heissem Methylalkohol auf — Aethylalkohol lässt sich mit annähernd gleichem Erfolge verwenden —, fügt etwas mehr als die zur Bildung eines Dioxims nothwendige Menge gepulverten salzsauren Hydroxylamins und ein paar Tropfen Salzsäure hinzu und digerirt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so beginnt nach 1—1½ Stunden die Ausscheidung eines schweren, weissen, krystallinischen Pulvers, dessen Menge rasch zunimmt. Dieser Körper ist das von V. Meyer und H. Goldschmidt<sup>1)</sup> 1883 beschriebene  $\alpha$ -Dioxim des Benzils; um dasselbe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1616.

in völlig reinem Zustande zu gewinnen, ist es nur nöthig, das ausgeschiedene Pulver mit Alkohol, in dem es fast unlöslich ist, auszukochen und auszuwaschen. Da die Bildung des Oxims sich nur allmählich vollzieht, muss die Digestion längere Zeit fortgesetzt werden; es empfiehlt sich bei Verarbeitung grösserer Mengen von Benzil je nach Verlauf von zwei Stunden das gebildete Dioxim abzufiltriren und das Filtrat von neuem mit einer kleinen Menge salzsauren Hydroxylamins zu versetzen und weiter zu erhitzen.

Dieses Oxim ist aber, wie wir gefunden haben, nicht das einzige Product der genannten Reaction. Dampft man, sobald nur noch wenig  $\alpha$ -Dioxim gebildet wird, die Mutterlauge stärker ein, so scheidet sich (neben etwas Monoxim) in erheblicher Menge noch ein zweites, in Alkohol erheblich leichter löslicher Körper von derselben Zusammensetzung aus, und es entsteht also bei der erheblich unter  $100^{\circ}$  C. verlaufenden Reaction das Dioxim des Benzils in zwei isomeren Modificationen. Die zweite Modification erwies sich identisch mit dem 1883 von H. Goldschmidt<sup>1)</sup> beschriebenen  $\beta$ -Dioxim, welches dieser Forscher erhielt, als er das erstgenannte, schwer lösliche Dioxim mit Alkohol auf  $170^{\circ}$  erhitze oder Benzil mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol längere Zeit auf dieser Temperatur erhielt. — Die Reindarstellung des auf dem neuen Wege gebildeten  $\beta$ -Dioxims ist indessen mit Schwierigkeiten und beträchtlichen Verlusten verknüpft, da neben demselben gleichzeitig etwas Monoxim entsteht, welches ähnliche Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse besitzt, wie das  $\beta$ -Dioxim. Die Gegenwart auch nur kleiner Mengen des Monoxims macht sich sofort dadurch bemerkbar, dass der Schmelzpunkt des  $\beta$ -Dioxims sehr stark erniedrigt wird. Eine einfache und glatte Trennung der beiden Verbindungen lässt sich überhaupt nicht bewerkstelligen, da weder häufiges Umkrystallisiren, noch Auflösen in Natronlauge und fractionirte Fällung mit Säuren zu erheblichen Mengen ganz reinen Dioxims führt.

Am besten verfährt man folgendermaassen: Nachdem durch einmaliges Umkrystallisiren oder einmalige fractionirte Fällung der grösste Theil des beigemengten, schwächer sauren Monoxims entfernt ist, digerirt man das Gemisch einige Zeit mit Alkohol und überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin. Krystallisirt man dann das erhaltene Product aus wenig heissem, starkem Alkohol um, so bleibt etwas gebildetes  $\alpha$ -Dioxim ungelöst zurück, und im Filtrat scheidet sich reines  $\beta$ -Dioxim aus. Man hätte erwarten sollen, dass bei der angegebenen Behandlung alles Monoxim in Dioxim übergeführt werden würde, dies gelingt jedoch nie vollständig. Der Grund davon liegt darin, dass das  $\alpha$ -Dioxim, und wahrscheinlich auch das  $\beta$ -Dioxim, bei an-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2177.



dauernder Digestion mit Alkohol auf dem Wasserbade, ohne sich im übrigen zu verändern, eine sehr geringe Zersetzung erleidet, bei der etwas Monoxim gebildet wird. — Was die Mengenverhältnisse betrifft, in denen die beiden Dioxime bei der oben beschriebenen Reaction entstehen, so erhält man aus 50 g Benzil 45 g  $\alpha$ -Dioxim, d. h. etwa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute, und 5–6 g reines  $\beta$ -Dioxim, d. h. etwa 10 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Für die Gewinnung des  $\beta$ -Dioxims erhitzt man am besten das ganz leicht darstellbare reine  $\alpha$ -Dioxim mit dem dreifachen Gewicht absoluten Alkohols mehrere Stunden im Rohr auf 170–190°. Die Umlagerung erfolgt so gut wie quantitativ, und das gebildete Product ist sofort fast völlig rein.

Die Eigenschaften der beiden Oxime sind folgende: Das  $\alpha$ -Dioxim ist ein weisses Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als Haufwerk rhombischer Blättchen erscheint und bei 237° unter Zersetzung schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, nahezu unlöslich in Eisessig, Aether und Alkohol. Von letzterem lösen 100 Theile bei 17° 0.05 Theile  $\alpha$ -Dioxim. Das  $\beta$ -Dioxim krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln, die beim Trocknen auf dem Wasserbade weiss und undurchsichtig werden. Die Verbindung schmilzt bei 206–207° unter Zersetzung. Sie ist etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Aether, Eisessig und Alkohol. Von letzterem lösen 100 Theile bei 17° 15.26 Theile  $\beta$ -Dioxim.

Von diesen beiden Oximen ist die  $\beta$ -Verbindung die stabilere Form, in welche die  $\alpha$ -Verbindung bei energischen Eingriffen sich umwandelt, um in ihr zu verharren, während es niemals gelingt, die  $\beta$ -Verbindung wieder in das  $\alpha$ -Oxim zurück zu verwandeln, es sei denn, dass gleichzeitig Verkettung der Oximgruppen durch Anhydridbildung oder Oxydation statt findet — Reactionen, die, wie die Bildung des Maleinsäureanhydrids, nur in der weniger begünstigten  $\alpha$ -Form möglich sind. In dieser Hinsicht möchte ein allerdings nur annähernd zutreffender Vergleich zwischen der  $\alpha$ -Verbindung und der monoklinen Form des Schwefels oder der gelben Modification des Jodquecksilbers zu ziehen sein; nur ist die  $\alpha$ -Verbindung bedeutend beständiger als jene labilen, anorganischen Körper, und zudem dauernd existenzfähig; denn während monokliner Schwefel und gelbes Jodquecksilber allmählich schon von selbst in die beständige Form der rhombischen, bezw. rothen Modification übergehen, bedarf das  $\alpha$ -Oxim dazu energischer Eingriffe, und von selbst oder durch Krystall-Einimpfung findet eine Umwandlung desselben niemals statt.

Folgende Umwandlungen der  $\alpha$ -Verbindung in die  $\beta$ -Form haben wir beobachtet:

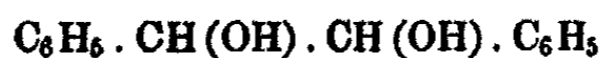
1. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Dioxim mit Alkohol auf 170° entsteht glatt das  $\beta$ -Dioxim (H. Goldschmidt).

2. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Dioxim mit Wasser auf  $200^{\circ}$  entsteht  $\beta$ -Dioxim, welches unter diesen Bedingungen zum Theil weitere Umwandlungen erleidet.

3. Lässt man die beiden Oxime in gepulvertem Zustande mit überschüssigem Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen, und kocht die erhaltenen Reactionsproducte nach dem Waschen mit Wasser ohne vorherige Reinigung einige Augenblicke mit verdünnter wässriger Natronlauge, so erhält man nach dem Ansäuern in beiden Fällen das  $\beta$ -Dioxim. Es findet also nicht, wie hätte erwartet werden können, die Beckmann'sche Umlagerung<sup>1)</sup> statt, ebensowenig eine Anhydridbildung, sondern das  $\alpha$ -Dioxim lagert sich unter dem Einfluss des Acetylchlorids in die  $\beta$ -Verbindung um, worauf in beiden Fällen die  $\beta$ -Acetylverbindung gebildet wird, welche dann durch die Natronlauge in  $\beta$ -Dioxim und Essigsäure gespalten wird.

4. Uebergiesst man 1 Theil gepulvertes  $\alpha$ -Dioxim mit einem Gemisch von 10 Theilen Eisessig und 2 Theilen Essigsäureanhydrid, wie es Beckmann anwendet, und leitet unter Abkühlung trocknes Salzsäuregas ein, so geht das Oxim allmählich in Lösung. Unterbricht man nun das Einleiten des Gases und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beginnen nach 1—2 Tagen an den Wänden des Gefässes weisse Krystallrosetten sich auszuscheiden. Die selben bestehen aus reinem  $\beta$ -Dioxim. Also auch in diesem Falle erfolgt gegen die sonstigen Analogien keine Beckmann'sche Umlagerung, sondern abermals Uebergang der  $\alpha$ -Verbindung in die  $\beta$ -Form.

Die Existenz zweier isomerer Benzildioxime ist sehr überraschend und kann nicht mit dem Vorliegen der beiden Hydrobenzoïne verglichen werden. Denn diese enthalten zwei unsymmetrische Kohlenstoffatome, und es ist vorauszusehen, dass für eine Verbindung von der Structur:



sogar noch mehr isomere Configurationen bestehen werden. Das Benzildioxim enthält indessen kein unsymmetrisches Kohlenstoffatom — und es ist schon eingangs erörtert worden, dass es auch nach der zweiten van t'Hoff'schen Hypothese verschiedener Configurationen bei gleicher Structur nicht fähig erscheint. —

Um die Frage nach der Structur der Dioxime zu entscheiden, war nun vor allem zu prüfen, ob beide noch nahe Verwandte des Benzils seien. Eine solche Annahme ist für eines der beiden Oxime wohl selbstverständlich zu machen, nicht aber ohne weiteres

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 988.

auch für das andere. Denn in der Reihe, um welche es sich hier handelt, finden bekanntlich mehrere sehr bemerkenswerthe Atom-Umlagerungen statt: die Umwandlung des Benzils in Benzilsäure, und die neuerdings von Beckmann<sup>1)</sup> entdeckte höchst merkwürdige Art von Umwandlungen, deren Prototypus die Umlagerung des Benzophenonoxims (Diphenylacetoxime) in das isomere Benzanilid ist. Tritt die eine oder andere dieser Reactionen beim Benzildioxim ein, so ist eine Isomerisirung auf Grund längst bekannter Analogien zu erwarten. Bei der Umwandlung des Benzils in Benzilsäure verwandelt sich  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$  unter Wasseraufnahme in  $C_6H_5 > C(OH) - COOH$ ; fände eine ähnliche Reaction bei dem Dioxim des Benzils statt, so müsste in der einen der beiden Verbindungen die Atomgruppierung  $C_6H_5 > C - C$  vorhanden sein, an welche sich die stickstoffhaltigen Reste in verschiedener Form anlagern könnten. — Nahm man für das  $\alpha$ -Oxim die normale Structur an, und verlief die Umwandlung des  $\alpha$ -Oxims in die  $\beta$ -Form im Sinne der Beckmann'schen Umlagerung, so wäre für das  $\beta$ -Oxim an mehrere Formeln zu denken. Verwandelt sich Benzophenonoxim  $C_6H_5 > C : NOH$  in Benzanilid  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , so wechseln — und das ist das Charakteristische der Beckmann'schen Reaction — ein Stickstoffatom und eine Phenylgruppe ihre Plätze, und es schiebt sich Stickstoff zwischen ein Kohlenstoffatom und eine Phenylgruppe, die früher direct mit einander verbunden waren. Eine solche Umwandlung kann nun offenbar bei einem Dioxim ein oder mehrere Male vorkommen, und es könnte demnach die Reaction zur Bildung von Oxanilid:

$$OC \cdot NHC_6H_5$$

(analog der Bildung des Benzanilids) oder zu einer Verbindung von der Formel  $C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot NHC_6H_5$  führen.

$$N \cdot OH$$

Die Bildung des Oxanilids entspräche einem zweimaligen, die der zweiten Verbindung einem nur einmaligen Eintritte der Beckmann'schen Reaction; aber es leuchtet ein, dass noch andere Verbindungen, als die beiden genannten, auf diese Weise entstehen können. In der That finden ja auch, wie Beckmann schon kurz angedeutet hat<sup>2)</sup> solche Umlagerungen beim Benzildioxim, z. B. bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, statt. — Allein die so entstehenden Verbindungen haben nichts mit den von uns untersuchten Dioximen gemein. Weder eine der Benzilsäurebildung

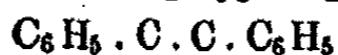
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 988.

<sup>2)</sup> Ibidem XX, 1510.

entsprechende Umgruppierung, noch die Beckmann'sche Umlagerung findet bei der von uns studirten Reaction statt.

#### Spaltung der Dioxime durch Salzsäure.

Um zunächst auf diese größeren Isomeren zu prüfen, genügte es nachzuweisen, dass in den beiden Oximen noch die Kohlenstoffgruppierung des Benzils vorhanden ist. Dass dies in der That der Fall ist, ergibt sich aus unserer Beobachtung, dass beide Isomere, wenn man sie mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, langsam, aber glatt und fast quantitativ in salzsaures Hydroxylamin und Benzil gespalten werden. Die Spaltung erfolgt beim  $\beta$ -Dioxim schwieriger als bei der  $\alpha$ -Verbindung, denn während von der letzteren 0.3 g nach 9—10 Stunden vollkommen gespalten waren, erwies sich von der gleichen Menge  $\beta$ -Oxims selbst nach fast zwölfstündiger Einwirkung der Säure ein kleiner Theil als noch nicht angegriffen. Es unterliegt nach diesen Versuchen keinem Zweifel, dass die beiden Oxime, die Kohlenstoffgruppierung:



enthalten.

Nach diesem Ergebnisse blieben, ausser der Annahme einer verschiedenen Configuration bei gleicher Structur, noch mehrere Möglichkeiten für die Ursache der Isomerie beider Oxime. Man konnte an physikalische Isomerie denken, welche wir indessen dadurch vollkommen ausgeschlossen haben, dass wir die Derivate der beiden Körper darstellten, welche sich als ebenso verschieden, wie die Oxime selbst, erwiesen, und von denen jedes bei Rückverwandlung in das Oxim wieder dasjenige lieferte, aus welchem es dargestellt worden war. — Es war die Annahme, dass sich neben den Isonitrosogruppen auch wahre Nitrosogruppen gebildet haben —

also Gruppierungen wie  $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{NO} & \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{CH} \cdot \text{NO}' & \text{CH} \cdot \text{NO} \end{matrix}$  etc. — zu prüfen. — Die Möglichkeit, dass eines der Oxime ein echtes Dioxim, das andere eine Molecularverbindung seines Anhydrides  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \end{matrix} > \text{O}$  mit 1 Mol.

Wasser sei, war in Erwägung zu ziehen. — Es mussten Formeln mit ganz anderer Gruppierung der Stickstoff-Sauerstoffcomplexe

wie  $\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{matrix}$  — trotz ihrer inneren Unwahrscheinlichkeit — geprüft und widerlegt werden. Kurzum, es war nothwendig, die Structuridentität beider Substanzen sicher festzustellen und

schliesslich den Beweis zu liefern, dass auch beide die gleichen Moleculargewichte haben, Polymerie also ausgeschlossen sei.

Die Art, wie diese zahlreichen Aufgaben gelöst worden, wird aus dem Folgenden ersichtlich.

#### Prüfung auf etwa vorhandene wahre Nitrosogruppen.

Nachdem oben der Beweis erbracht worden, dass beide Verbindungen die Gruppierung  $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$  enthalten, bleiben, rein arithmetisch betrachtet, noch ausserordentlich viele Möglichkeiten für die Gruppierung der Atome  $N_2O_2H_2$  übrig, von denen natürlich nur die überhaupt Berücksichtigung verdienen, welche mit der Bildung der Körper, sowie ihrer zuvor besprochenen Spaltung in Benzil und Hydroxylamin vereinbar sind.

Wir prüften zunächst die Annahme, dass die eine der beiden Verbindungen keine Isonitrosoverbindung, sondern eine wahre Nitrosoverbindung sei — so wenig dies auch wahrscheinlich, da nach zahllosen Erfahrungen die Gruppe  $C \cdot NO$ , wenn überhaupt, so jedenfalls nur bei Abwesenheit von H existiren kann, während statt  $C \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ NO \end{smallmatrix}$  stets  $C:N \cdot OH$  erhalten wird. Freilich war die Annahme, dass etwa der eine Körper zwei Nitrosogruppen enthielte, also die Formel:  $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$  besässe, schon durch den Umstand sehr unwahrscheinlich gemacht, dass beide Substanzen sich mit der gleichen Leichtigkeit in verdünnten kalten Alkalien lösen; es blieb indessen die Annahme wenigstens möglich, dass die eine Verbindung halb Nitroso-, halb Isonitrosokörper sei. Um diese Frage zu entscheiden, wurde zunächst versucht, Alkyläther der beiden Oxime darzustellen. Es gelang auch, durch Behandlung derselben mit Methyljodid und Alkali, aus beiden Oximen geringe Mengen krystallisirter Körper zu erhalten, die sich nicht in Alkalien lösten und verschiedene Schmelzpunkte besaßen — die  $\alpha$ -Verbindung schmolz bei  $163^\circ$ , die  $\beta$ -Verbindung zwischen  $120$  und  $130^\circ$  —; da jedoch bei dieser Reaction hauptsächlich ölige Producte entstanden, die sich nicht zu näherer Untersuchung eigneten, so wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt — es sei daran erinnert, dass dieselbe Schwierigkeit der Aetherbildung bei analogen Verbindungen schon öfters beobachtet worden ist, speciell z. B. beim Nitrosophenol, den Naphtochinonoximen etc. —, sondern der Versuch gemacht, Säurederivate der Oxime zu gewinnen. Man stösst hierbei auf keine Schwierigkeiten.

NO NO

#### $\alpha$ -Diacetyl-diphenylglyoxim.

Kocht man das  $\alpha$ -Dioxim mit der zwei- bis dreifachen Menge Essigsäureanhydrid einige Augenblicke auf, so scheiden sich beim Er-

kalten kurze, dicke, rechtwinklige, glasglänzende Prismen aus, welche die Diacetylverbindung des  $\alpha$ -Dioxims darstellen. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Reaction vollzieht sich auch schon in der Kälte: lässt man gepulvertes  $\alpha$ -Dioxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid überschichtet 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hat sich die ganze Masse in Krystalle der Acetylverbindung verwandelt. Der Körper schmilzt bei 147—148°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig — 100 Th. des letzteren Lösungsmittels lösen bei 15° etwa 1.7 Th. Acetylverbindung — und kaum löslich in Aether.

Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass wirklich zwei Essigsäurereste in ein Molekül des  $\alpha$ -Dioxims eingetreten waren:

0.1618 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei  $t = 20^{\circ}.6$  und  $B = 756$  mm.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{16}H_{14}N_2O_3$ (Monoacetat)	für $C_{18}H_{16}N_2O_4$ (Diacetat)	
N	9.93	8.64	8.67 pCt.

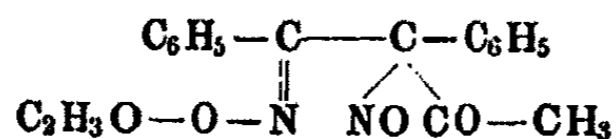
#### $\beta$ -Diacetyl-diphenylglyoxim.

In ähnlicher Weise erhält man aus dem  $\beta$ -Dioxim eine Acetylverbindung, wenn man dasselbe mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid aufkocht, oder einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur beide Substanzen zusammen stehen lässt. Die  $\beta$ -Verbindung unterscheidet sich scharf von der  $\alpha$ -Verbindung durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt, der bei 124—125° liegt, durch ihre leichte Löslichkeit in kaltem Alkohol und Eisessig, sowie durch die Form ihrer Krystalle, welche sich als feine Nadelchen in kugeligen Aggregaten aus heissen Lösungen ausscheiden, nur bei langsamer, freiwilliger Verdunstung erhält man auch von dieser Substanz derber ausgebildete Krystalle. Dass auch in diesem Falle eine Diacetylverbindung entstanden war, wurde durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen:

0.1818 g Substanz gaben 13.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $t = 18^{\circ}$  und  $B = 755$  mm.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{16}H_{14}N_2O_3$ (Monoacetat)	für $C_{18}H_{16}N_2O_4$ (Diacetat)	
N	9.93	8.64	8.64 pCt.

Hiermit war nachgewiesen, dass in beiden Oximen zwei durch Säureradicale vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind, was bei einer Verbindung, die neben einer Isonitrosogruppe eine Nitrosogruppe enthielte, nicht der Fall ist. Der Einwand nämlich, es könne sich eine Verbindung von der Formel



gebildet haben, kommt bei den Bedingungen, unter denen die Körper entstehen, nicht in Betracht. Während es natürlich ist, dass die Gruppe  $C : N \cdot OH$  durch Essigsäureanhydrid acetyliert wird, ist die Annahme, dass die Gruppe  $C \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ NO \end{smallmatrix}$  durch dieses Agens in  $C \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_3 \\ \diagdown \\ NO \end{smallmatrix}$  verwandelt werde, und dass (wie es thatsächlich der Fall ist — siehe weiter unten —) die Acetylgruppe aus dem so erhaltenen »Keton« durch Uebergiessen mit kalter Kalilauge wieder abgespalten wird, eine unmögliche. Grösseres Gewicht kommt indessen dem Einwurf zu, es könne bei der Reaction in dem einen der beiden Fälle gleichzeitig eine Beckmann'sche Umlagerung stattgefunden haben. In der That wurde in einem Falle, als eine sehr concentrirte Lösung des  $\alpha$ -Dioxims in Essigsäureanhydrid anhaltend gekocht wurde, neben beträchtlichen Mengen harziger Substanzen, sowie der beschriebenen Diacetylverbindung, auch das Auftreten eines weissen Körpers beobachtet, der bei  $112^\circ$  schmolz und weder von Essigsäureanhydrid, noch von Alkalien angegriffen wurde. Vermuthlich war dieser Körper, der nicht näher untersucht wurde, eines jener Umlagerungsproducte, wie sie Beckmann<sup>1)</sup> bei der Einwirkung einer grossen Reihe von Agentien, unter denen sich auch Essigsäureanhydrid befindet, aus den Oximen erhält. Für die in Rede stehenden Acetylverbindungen treffen dagegen solche Annahmen nicht zu. Dieselben regeneriren nämlich bei der Behandlung mit Alkalien mit der grössten Leichtigkeit die Oxime, und zwar jedes Acetat dasjenige Oxim, aus welchem es entstanden ist. Es ist dazu nur nöthig, die Verbindungen wenige Augenblicke mit verdünntem, wässrigem Alkali zu erhitzen, oder dieselben mit mässig concentrirtem wässrigem Alkali einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen; die rückgebildeten Oxime, durch Ansäuern gewonnen, wurden an ihren Schmelzpunkten und ihrer Unlöslichkeit bezw. Löslichkeit in Alkohol erkannt.

Eine Erscheinung, die bei der  $\beta$ -Diacetylverbindung beobachtet wurde, möge hier noch angeführt werden, da wir in derselben anfangs einen Uebergang aus der  $\beta$ -Reihe in die  $\alpha$ -Reihe zu finden glaubten, während in allen übrigen Fällen stets das Umgekehrte stattfindet. Hält man nämlich die  $\beta$ -Diacetylverbindung einige Minuten bei einer Temperatur, die wenig höher als ihr Schmelzpunkt liegt, im Schmelzen, so beginnt die Substanz allmählich wieder zu erstarren und schmilzt nunmehr erst gegen  $150^\circ$ , also etwa bei der Schmelztemperatur der  $\alpha$ -Diacetylverbindung. Die Annahme, dass die letztere in der That entstanden sei, erwies sich jedoch als irrig, denn nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte das Product wieder den alten Schmelzpunkt von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2583.



124—125°, und auch wenn die rohe Schmelze direct mit Natronlauge behandelt wurde, entstand nicht das  $\alpha$ -Dioxim, sondern die  $\beta$ -Verbindung. Der Vorgang beruht daher wahrscheinlich darauf, dass das  $\beta$ -Diacetyldioxim beim Schmelzen eine theilweise Dissociation erleidet, und das dabei gebildete Gemenge von freiem  $\beta$ -Dioxim und unzeretzter Acetylverbindung bei der erwähnten Temperatur, die zufällig mit dem Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Acetylverbindung übereinstimmt, schmilzt.

#### Nachweis der Existenz einer Reihe isomerer Derivate.

Zum weiteren Beweise, dass die beiden Oxime nicht nur selbst verschieden von einander sind, sondern auch zwei verschiedene Reihen von Derivaten liefern, die sich je in die beiden ursprünglichen Oxime zurückverwandeln lassen, — um also die Annahme physikalischer Isomerie auszuschliessen<sup>1)</sup> — war es nothwendig, noch einige weitere Ester derselben darzustellen. Es wurden zu diesem Zwecke die Propionsäure- und Isobuttersäureester gewählt. Die Darstellung der einzelnen Verbindungen war in allen Fällen dieselbe: das betreffende Oxim wurde mit der doppelten bis dreifachen Menge des betreffenden Säureanhydrids einen Augenblick aufgeköcht; aus der erkalteten Lösung schied sich dann freiwillig oder beim Reiben mit einem Glasstab die gesuchte Verbindung aus, nur bei der Isobutyrylverbindung des  $\beta$ -Dioxims musste die Reaktionsmasse erst einige Zeit in eine Kältemischung gestellt werden, um die Krystallisation einzuleiten. Zumal bei den Isobutyrylverbindungen ist bei der Darstellung jedes längere Kochen zu vermeiden, da sonst Verharzung eintritt. Die Substanzen wurden sämmtlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; ihre Eigenschaften, die im Folgenden kurz zusammengestellt sind, zeigen deutlich die Verschiedenheit der einzelnen Körper, während andererseits die Stickstoffbestimmungen beweisen, dass jede Verbindung zwei Säurereste enthält.

#### $\alpha$ -Dipropionyl-diphenylglyoxim.

Glänzende, dünne Blättchen; ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Eisessig. Schmelzpunkt: 103—104°.

#### Stickstoffbestimmung:

0.2575 g Substanz gaben 17.9 ccm feuchten Stickstoff bei  $t = 15^\circ$  und  $B = 742$  mm.

	Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
N	7.96	7.95 pCt.

<sup>1)</sup> Die Annahme, dass auch unter solchen Umständen physikalische Isomerie vorliegen könne, hebt jeden greifbaren Unterschied zwischen chemischer und physikalischer Isomerie auf und kann unter keinen Umständen adoptirt werden; vergl. übrigens Ann. Chem. Pharm. CXCI, 198.



$\beta$ -Dipropionyl-diphenylglyoxim.

Weisse, derbe, schiefwinklige Prismen; wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether, mässig löslich in Eisessig. Schmelzpunkt: 121°.

Stickstoffbestimmung:

0.3044 g Substanz gaben 21.2 ccm feuchten Stickstoff bei  $t = 15^\circ$  und  $B = 742$  mm.

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
N 7.96	7.96 pCt.

 $\alpha$ -Diisobutyryl-diphenylglyoxim.

Glänzende, flache Nadeln; leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmelzpunkt: 121—122°.

Stickstoffbestimmung:

0.2223 g Substanz gaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $t = 12^\circ$  und  $B = 738$  mm.

Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_4$	Gefunden
N 7.37	7.41 pCt.

 $\beta$ -Diisobutyryl-diphenylglyoxim.

Kleine, dicke Prismen von quadratischer Form; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmelzpunkt: 88—89°; bereits einige Grade unter diesem beginnt die Substanz zu erweichen.

Stickstoffbestimmung:

0.1468 g Substanz gaben 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $t = 12^\circ$  und  $B = 738$  mm.

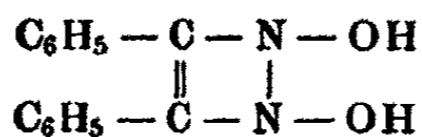
Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_4$	Gefunden
N 7.37	7.30 pCt.

Nachdem, wie eingangs mitgeteilt ist, das Vorkommen der Gruppe  $C_6H_5.C.C.C_6H_5$  festgestellt, und durch die Bildung der Diacetate und ihrer Homologen das Vorhandensein von zwei esterbildenden Gruppen — also 2 OH, oder 2 NH, oder OH mit NH — nachgewiesen worden war, liessen sich zwar, rein arithmetisch, nicht weniger als 66 Formeln<sup>1)</sup> construiren, welche diesen Anforderungen genügen; zieht man aber weiter in Erwägung, dass die Körper aus

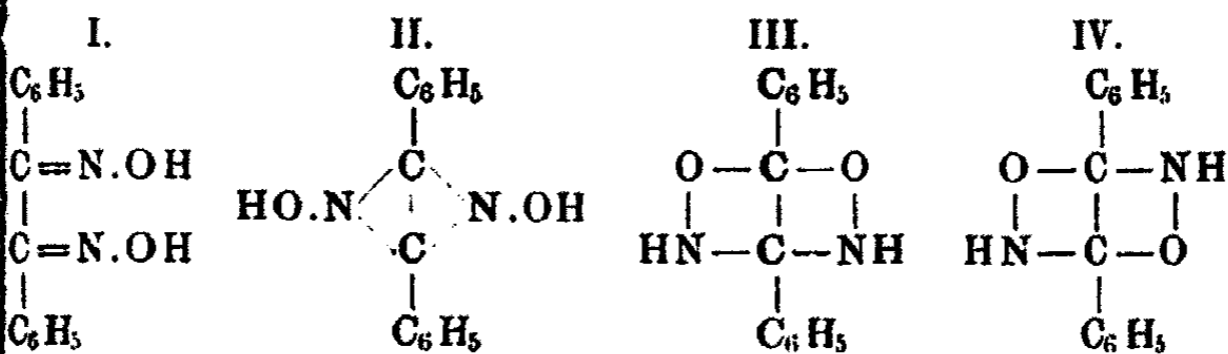
<sup>1)</sup> Die Zusammenstellung sämtlicher denkbarer Combinationen der Gruppen  $C_6H_5.C.C.C_6H_5$  und  $C_6H_5.C:C.C_6H_5$  mit den Atomen  $N_2H_2O_4$ , unter der Einschränkung, dass jede Combination 2 OH, oder 2 NH, oder OH und NH enthalten muss, verdanke ich der Güte meiner mathematischen Collegen, der HH. Privatdocenten Dr. Hölder und Dr. Schönflies. Combinationen mit Stickstoffatomen bleiben dabei ausser Betracht, da solche der Bildungsweise und dem chemischen Verhalten der Oxime widersprechen.

V. Meyer.

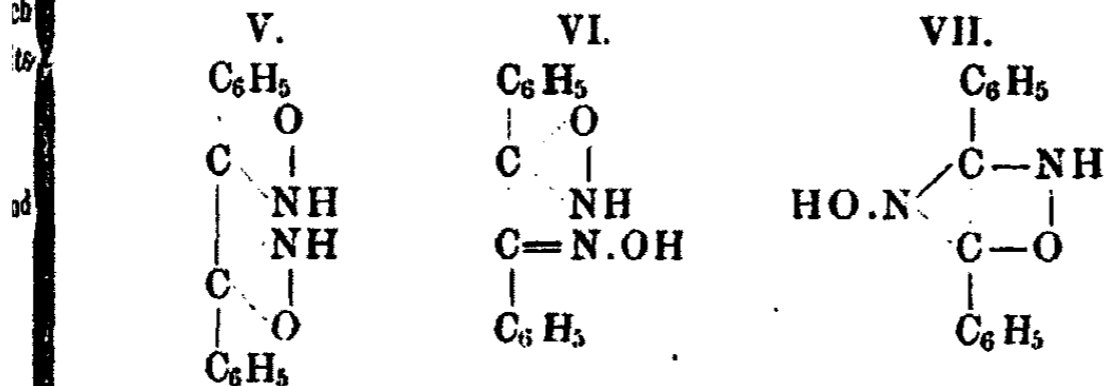
Benzil und Hydroxylamin entstehen und andererseits auch wieder in diese Bestandtheile gespalten werden, so können fast alle diese Formeln, z. B. alle diejenigen, in denen eine doppelte Bindung der mittleren Kohlenstoffatome angenommen wird, wie etwa Combinationen mit Azo-, bezw. Azingruppen:



und ähnliche von vornherein als jeder Begründung entbehrend ausgeschlossen werden, und es bleiben nur etwa folgende Formeln übrig, die eine ernsthaftere Betrachtung verdienen:



Nächst diesen könnten allenfalls noch Combinationen wie:



und einige ähnliche in Betracht gezogen werden.

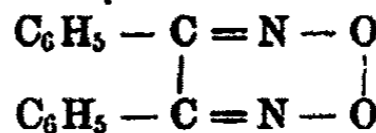
Unter diesen Formeln ist I. die sich natürlich und ungezwungen ergebende, aber auch die übrigen, obwohl von vornherein höchst unwahrscheinlich, entsprechen den eben genannten Bedingungen.

Um zwischen diesen Formeln zu entscheiden, wurde das

#### Verhalten der Dioxime gegen Kaliumferricyanid

untersucht. Bei Einwirkung dieses Agens auf das  $\beta$ -Dioxim hatte

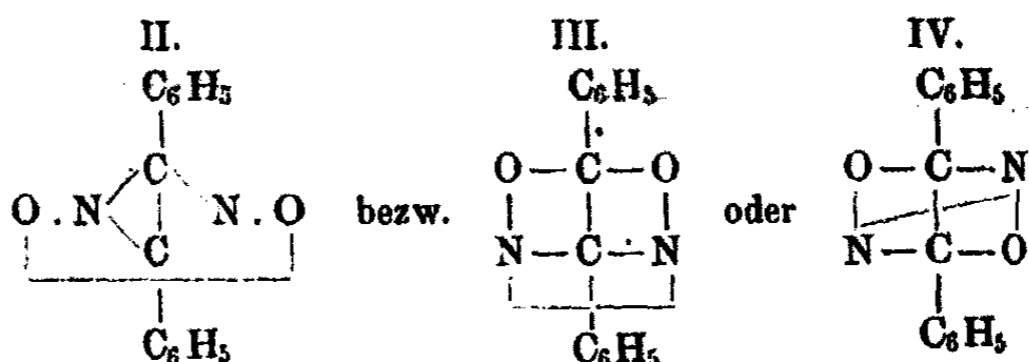
nämlich Koreff<sup>1)</sup> einen Körper von der Formel



erhalten. Um die Structurgleichheit beider Oxime zu beweisen, erschien die Oxydation auch des isomeren Oxims als ein geeignetes Mittel. Da ein solches Oxydationsproduct — analog dem Malein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 183.

säureanhydrid — vermuthlich nur in einer, und zwar der centrisch-unsymmetrischen, (weniger begünstigten) Configuration existiren kann, so war zu erwarten, dass beide Oxime, falls sie von gleicher Structur sind, dasselbe Oxydationsproduct geben würden — gerade wie aus der Fumarsäure bei der Anhydridbildung stets das Anhydrid der isomeren Maleinsäure hervorgeht. Wären aber die Formeln II, III oder IV richtig, so hätte aus dem zweiten Oxim ein anders constituirtes Oxydationsproduct hervorgehen müssen von der Formel:



und ebenso mussten V, VI, VII u. s. w. durchaus andere, leicht zu formulirende Oxydationsproducte liefern.

Der Versuch hat indessen die Identität der beiden Oxydationsproducte ergeben, deren Structur und Moleculargrösse dann noch durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde.

Der Koreff'sche Körper ist in Alkalien unlöslich, schmilzt bei  $114^\circ$  und unterscheidet sich vom Dioxim durch einen Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen. Koreff drückte ihn daher schon durch die oben

erwähnte Formel  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{N} - \text{O} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{N} - \text{O} \end{array}$  aus. Später wurde derselbe Körper

von Gabriel<sup>1)</sup> bei der Behandlung des Natriumnitrobenzalphtalids  $\text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{CNa}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5$

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \diagdown \text{O} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array}$  mit Jod erhalten. Gabriel be-

merkte überdies, dass der Körper sich bei der Destillation glatt in Phenylcyanat verwandelt.

Der Oxydationsversuch wurde in der Weise angestellt, dass man zu einer sehr verdünnten kalten Lösung des  $\alpha$ -Dioxims in Natronlauge eine wässrige Lösung von Kaliumferricyanid, die mit ein paar Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht war, langsam unter Umschütteln hinzufügte. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde nach dem Absitzen, welches längere Zeit in Anspruch nahm — mit heissen Lösungen arbeitet man schneller, doch verschlechtert sich dann die Ausbeute etwas —, filtrirt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht, wobei der bei weitem grösste Theil in Lösung ging; ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1146.

geringer unlöslicher Rückstand blieb übrig. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten glänzende Krystalle aus, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. So erhält man den Körper in glasglänzenden, derben, flachen Nadeln, die bei  $114^{\circ}$  schmelzen. Als die Verbindung vorsichtig erhitzt wurde, sublimirte sie fast unzersetzt, doch trat hierbei bereits der Geruch nach Phenylcyanat auf, bei stärkerem Erhitzen wurde reichlich Phenylcyanat gebildet. Alle angeführten Eigenschaften erweisen die Identität dieses Körpers mit dem Oxydationsproduct des  $\beta$ -Dioxims. Hierdurch ist die Structurgleichheit der beiden Oxime erwiesen, wenn die Constitution der Oxydationsproducte erwiesen, bezw. das Vorkommen der unveränderten Gruppe  $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$  in ihnen festgestellt war.

Um diesen

#### Beweis für die Structur des Oxydationsproductes

zu erbringen, haben wir, da es durch Salzsäure sehr schwierig angegriffen wird, die Reduction mit Jodwasserstoff vorgenommen.

Der Körper wurde mit dem gleichen Gewicht rothen Phosphors und der drei- bis vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $127^{\circ} 9-10$  Stunden im Rohr auf  $190-210^{\circ}$  erhitzt, der Rohrinhalt nach Zusatz von etwas Natriumhyposulfit mit Aether ausgezogen, und der Aether verdunstet. Es hinterblieb ein Oel von angenehm aromatischem Geruch, welches bald zu langen Nadeln erstarrte. Aus absolutem Alkohol wurde das Reactionsproduct beim langsamen Verdunsten in glänzenden, starken Nadeln gewonnen, die bei  $51.5-52^{\circ}.5$  schmolzen: der Körper ist reines Dibenzyl. Zur weiteren Identificirung wurde ein Theil des Dibenzyls nitriert: hierbei wurde das in feinen Nadelchen krystallisirende Dinitrodibenzyl erhalten, dessen Schmelzpunkt bei  $177-178^{\circ}$  gefunden wurde. Die Reduction des Oxydationsproductes zu Dibenzyl beweist, dass jener Körper noch dieselbe Kohlenstoffkette enthält, wie das Benzil und die beiden Oxime, und damit gleichzeitig, dass derselbe nicht, wie Gabriel annahm, mit dem Phenylcyanat isomer, sondern polymer ist.

#### Nebenproduct der Oxydation.

Beiläufig sei hier bemerkt, dass aus dem in Alkohol unlöslichen Theil des Rohproductes der Oxydation ein Körper gewonnen werden kann, der sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig reinigen lässt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Verbindung in kleinen, glänzenden Nadeln aus. Dieselben enthalten Krystallessigsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, auf dem Wasserbade rasch entweicht, wobei die Substanz eine hellgelbe Farbe annimmt. Der Schmelzpunkt des Productes liegt über  $360^{\circ}$ .

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gewonnen:

0.1739 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5140 g Kohlensäure und 0.0797 g Wasser.

0.15815 g Substanz gaben 9.4 ccm feuchten Stickstoff bei  $t = 13^{\circ}$  und  $B = 754$  mm.

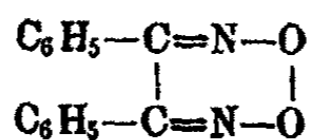
Hieraus berechnen sich Zahlen, welche auf die (ohne Verdoppelung unmögliche) Formel  $C_{14}H_{10}NO = C_{28}H_{20}N_2O_2$  stimmen.

Ber. für $C_{28}H_{20}N_2O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	80.76	80.61	— pCt.
H	4.81	5.09	— „
N	6.73	—	6.97 „

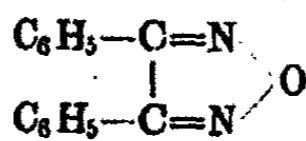
Die Verbindung ist also durch Abspaltung der Hälfte des in den Oximen enthaltenen Stickstoffs entstanden und enthält zwei Benzilreste  $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$ , welche durch zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatome verkettet sind. Näheres über die Art dieser Verkettung kann nicht angegeben werden, da die zur Verfügung stehenden Mengen des Körpers geringe waren, und eine eingehende Untersuchung der Substanz für die uns beschäftigende Frage ganz ohne Belang erschien. Der hohe Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit und alle Eigenschaften des Körpers lassen keinen Zweifel, dass er ein höheres Moleculargewicht als das für uns wichtige Hauptproduct der Oxydation besitzt. —

#### Versuche zur Reduction des Oxydationsproductes.

Kaum weniger interessant als die Thatsache, dass bei der Oxydation der beiden Oxime das nämliche Product erhalten wird, musste die Frage erscheinen, ob sich das letztere durch Reduction wieder in ein Oxim zurückverwandeln lassen, und welches der beiden Oxime hierbei entstehen würde. Leider haben die dahin zielenden Versuche keinen Erfolg gehabt. Erhitzt man die Verbindung



anhaltend mit Zinn und Salzsäure, so addirt sie nicht Wasserstoff, sondern ein Sauerstoffatom wird herausgenommen, und es entsteht das später zu beschreibende Dioximanhydrid:

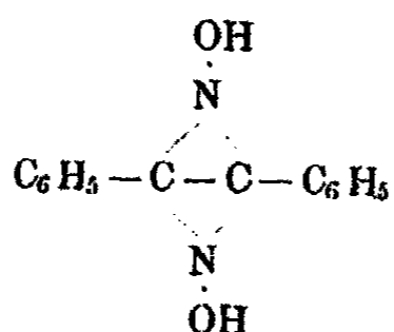


vom Schmelzpunkt  $94^{\circ}$ . Ebenso wirken Jodwasserstoffsäure und Phosphor, wenn nicht so lange und nicht so hoch erhitzt wird als zur glatten Bildung von Dibenzyl erforderlich ist; erhitzt man z. B.

das Oxydationsproduct 4 Stunden mit den genannten Agentien im Rohr auf 190°, so wird in überwiegender Menge Anhydrid gebildet neben wenig Dibenzyl. — Ebensowenig gelangt man zum Ziel, wenn man Natrium auf eine kochende alkoholische Lösung des Körpers einwirken lässt, da die Reaction in diesem Falle zu weit geht und zu einer Base führt, auf deren Untersuchung verzichtet wurde, da H. Goldschmidt und N. Polonowska bereits angekündigt haben, dass sie aus dem  $\beta$ -Diphenylglyoxim eine Base erhielten und mit deren Studium beschäftigt seien. — Endlich wurde noch versucht, mit Hilfe von schwefliger Säure das Oxydationsproduct in ein Dioxim zu verwandeln, da ja das erstere eine chinonartige Structur besitzt, und die Chinone sich bekanntlich leicht durch schweflige Säure reduciren lassen. Indessen erwies sich die Säure dem Oxydationsproduct gegenüber als wirkungslos.

#### Versuche mit Stilbenbromid.

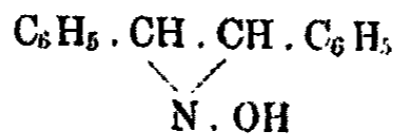
Unter den oben erwähnten, aber durch das Studium des Oxydationsproductes widerlegten Formeln ist, ausser der eigentlichen Oximformel, als relativ am wenigsten unwahrscheinlich die Formel



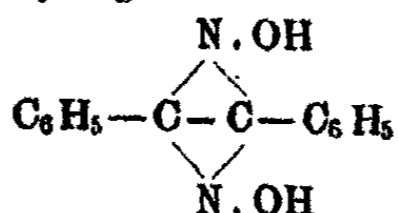
zu bezeichnen, obwohl auch diese von vornherein sehr wenig plausibel ist, da man einen Ersatz eines Sauerstoffatoms durch die Isonitroso-Gruppe bis jetzt immer nur dann beobachtet hat, wenn das Sauerstoffatom mit seinen beiden Affinitäten an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist. Um die Existenzfähigkeit eines solchen Körpers zu prüfen, wurden einige Versuche angestellt, zu denen sich das Stilbenbromid als passendes Ausgangsmaterial darbot. War nämlich irgend welche Neigung zur Bildung einer die Gruppe C—C



enthaltenden Verbindung vorhanden, so hätte nach Analogien eine solche aus Stilbenbromid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{CH} \text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , erhalten werden können. Durch Behandlung mit Hydroxylamin könnte dies zunächst in



und letzteres mittelst salpetriger Säure in



übergeführt werden. Oder umgekehrt könnte aus Stilbenbromid mit salpetriger Säure zuerst  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  entstehen, in welchem

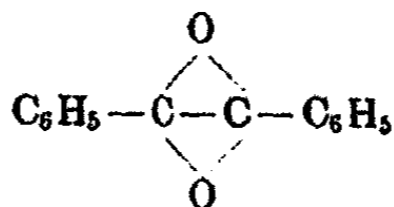


dann mittelst Hydroxylamin die beiden Bromatome durch ein zweites OH

—N— ersetzt werden könnten. — Allein weder als Stilbenbromid in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin mit oder ohne Zusatz von Soda auf dem Wasserbade digerirt wurde, noch als dasselbe im Rohr mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol mehrere Stunden auf  $160^\circ$  erhitzt wurde, bildete sich ein oximartiger Körper; in den ersteren Fällen blieb das Stilbenbromid unverändert, im letzteren entstand Stilben. Ebenso wenig trat irgend welche Reaction ein, als — gemäss Claisen's Methode der Nitrosirung — Stilbenbromid und Amylnitrit in Gegenwart von alkoholischem Natriumalkoholat zusammengebracht wurden.

#### Versuche mit Isobenzil.

Von erheblichem Interesse war es, auch mit dem Isobenzil einige Versuche in gedachter Richtung anzustellen, da demselben möglicherweise die Constitution



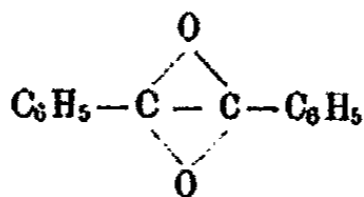
zukommt. Eine kleine Probe Isobenzil, für deren gütige Ueberlassung wir Hrn. Klinger in Bonn auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen, wurde 9–10 Stunden auf dem Wasserbade mit salzsaurem Hydroxylamin und Methylalkohol unter Rückfluss gekocht. Hierbei trat indessen keine Oximbildung ein, sondern das Isobenzil blieb unverändert, während unter diesen Bedingungen das Benzil glatt eine Isosnitrosoverbindung liefert. Auch als die Verbindung im Rohr 4 Stunden mit salzsaurem Hydroxylamin und absolutem Alkohol auf  $130-140^\circ$  erhitzt wurde, war das Resultat kein anderes. Als jedoch das Isobenzil mit denselben Substanzen 11 Stunden im Rohr auf  $140-150^\circ$  erhitzt worden war, fand sich in dem Reactionsproduct, neben viel unverändertem Isobenzil, eine kleine Menge stickstoffhaltiger, alkalischer Substanz. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in rein weissen Krystallen gewonnen.

die bei 205—206° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt stimmt auffallend mit dem entsprechenden für das  $\beta$ -Dioxim des gewöhnlichen Benzils überein, und da die Substanz auch in Bezug auf Krystallform, Löslichkeit u. s. w. die grösste Aehnlichkeit mit dem  $\beta$ -Dioxim besitzt, so sind höchst wahrscheinlich beide Verbindungen in der That identisch, wenn dies auch bei der geringen Menge des zu Gebote stehenden Materials nicht mit völliger Sicherheit bewiesen werden konnte. Man würde dann anzunehmen haben, dass das Isobenzil bei der Versuchstemperatur unter den herrschenden Bedingungen langsam in gewöhnliches Benzil übergeht, welches ja bei dieser Temperatur das  $\beta$ -Dioxim bildet, während das Isobenzil als solches nicht der Oximbildung fähig ist <sup>1)</sup>.

#### Anhydrid der Dioxime.

Unter den oben als denkbar erwähnten Isomeren war auch die Möglichkeit erwähnt, dass die eine der beiden Verbindungen ein Oxim-anhydrid sei, welches ein Molekül Krystallwasser fest gebunden hielte. Nun war zwar dieser Einwand schon durch die Thatsache widerlegt, dass die beiden Oxime zwei verschiedene Reihen von Säureestern geben, während im gedachten Falle beide dieselben Ester liefern müssten. Zur weiteren Entkräftung dieses Einwurfes erschien es aber

<sup>1)</sup> Von dem so äusserst schwer zu gewinnenden Isobenzil besaßen wir im Ganzen 0.2 g. Mit dieser kleinen Menge konnten wir uns immerhin überzeugen, dass das Isobenzil unverändert destillirt und dass der Siedepunkt desselben dem des gewöhnlichen Benzils sehr nahe liegt, Polymerie der beiden Verbindungen also ausgeschlossen ist. Bedenkt man ferner, dass das Isobenzil blendend weiss ist, während das Benzil, wie die Orthodiketone, eine intensiv gelbe Farbe besitzt, und nimmt man hinzu, dass, wie oben gezeigt, Isobenzil als solches sich nicht mit Hydroxylamin verbindet, so wird man wohl als sehr wahrscheinlich annehmen dürfen, dass dasselbe die Formel



besitzt. Keinenfalls darf es als ein geometrisches Isomeres des Benzils angesehen werden. — Nachdem v. Pechmann und Fittig die interessante Entdeckung gemacht haben, dass auch das einfachste Orthodiketon der Fettreihe, das Diacetyl, intensiv gelb ist, können wohl das sogenannte Dibutyryl von Freund und das Divaleryl von Brühl nicht mehr als Diketone aufgefasst werden. Auch der Umstand, dass das Verhalten des Dibutyryls gegen Hydroxylamin von dem des Diacetyls ganz verschieden ist, spricht für diese Ansicht. Dagegen kann ich nicht, wie v. Pechmann, das Glyoxal für polymer halten; dagegen spricht das normale Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Es ist eben kein Diketon, sondern ein Dialdehyd, und als solcher dem Diacetyl nicht direct vergleichbar. V. Meyer.



wünschenswerth, die betreffenden Anhydride selbst darzustellen und auf ihre eventuelle Fähigkeit, mit Wasser zusammentreten, zu untersuchen. Die Methoden, nach denen es gelingt, andere Dioxime, z. B. das  $\beta$ -Naphtochinondioxim, in Anhydride überzuführen, sind in unserem Falle nicht anwendbar, da bei denselben die Diphenylglyoxime entweder tiefergehende (Beckmann'sche) Umlagerungen erfahren oder aber unverändert bleiben. Während z. B. das  $\beta$ -Naphtochinondioxim beim Erwärmen seiner alkalischen Lösung mit der allergrössten Leichtigkeit in sein Anhydrid übergeht, können die beiden Benzildioxime stundenlang mit concentrirter Lauge im Wasserbade erwärmt auch gekocht werden, ohne dass sie angegriffen werden. Der beste Weg, um zu Anhydriden der Benzildioxime zu gelangen, besteht darin, dass man letztere mit Wasser im Rohr mehrere Stunden auf hohe Temperatur, über  $200^{\circ}$ , erhitzt. Hat man lange und hoch genug erhitzt, so ist bei Anwendung von  $\alpha$ -Dioxim wie von  $\beta$ -Dioxim das Reactionsproduct eine bräunliche Krystallmasse oder ein dickes, braunes Oel, welches beim Öffnen des Rohres oder beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrt. Krystallisirt man die Producte mehrfach aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um, so erhält man aus beiden Dioximen derbe, flache, federförmig verwachsene Nudeln, welche sich durch ihren gleichen Schmelzpunkt  $94^{\circ}$ , durch ihr Aussehen, sowie durch ihre Löslichkeitsverhältnisse — mässig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Eisessig — unzweifelhaft als ein und derselbe Körper zu erkennen geben.

Die Analyse ergab, dass dieser Körper aus den Dioximen durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden war.

0.2025 g Substanz gaben 0.5641 g Kohlensäure und 0.0892 g Wasser.

0.1618 g Substanz gaben 17.25 ccm feuchten Stickstoffs bei  $t = 9^{\circ}$  und  $B = 763$  mm.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{14}H_{10}N_2O$	I.	II.
C	75.67	75.93	— pCt.
H	4.50	4.89	— „
N	12.61	—	12.87 „

Die Ausbeute bleibt wenig hinter der theoretischen zurück.

Es war somit erwiesen, dass beide Dioxime unter den betreffenden Umständen dasselbe Anhydrid liefern; ein Verhalten, das dem der Fumar- und Maleïnsäure bei der Anhydridbildung völlig analog ist.

Eine genauere Untersuchung über den Verlauf der Reaction machte es jedoch höchst wahrscheinlich, dass in diesem Falle nur das  $\beta$ -Dioxim direct durch Wasserabspaltung in das Anhydrid übergeht, während das  $\alpha$ -Dioxim unter den Bedingungen der Anhydridbildung sich zunächst

immer in die  $\beta$ -Verbindung umlagert. Dies geht aus folgenden Versuchen hervor:

Eine Probe  $\alpha$ -Dioxim wurde 10 Stunden im Rohr mit Wasser auf 170—185° erhitzt: der grösste Theil war unangegriffen, eine geringe Menge in  $\beta$ -Dioxim verwandelt; Anhydrid konnte höchstens spurenweise entstanden sein.  $\beta$ -Dioxim blieb unter denselben Umständen gleichfalls zum grössten Theil unverändert, nur eine sehr geringe Menge war in Anhydrid übergegangen.

$\alpha$ -Dioxim wurde 10 Stunden mit Wasser im Rohr auf 195—215° erhitzt: wiederum hatte sich der grösste Theil nicht verändert, ein Theil hatte sich in  $\beta$ -Dioxim umgelagert, während nur ein kleiner Theil Wasser abgespalten hatte.  $\beta$ -Dioxim ging unter gleichen Verhältnissen fast quantitativ in Anhydrid über.

$\alpha$ -Dioxim wurde 8 Stunden mit Wasser im Rohr auf 220 bis 240° erhitzt und war nunmehr gleichfalls vollständig in Anhydrid verwandelt.

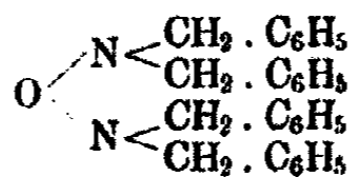
Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Anhydridbildung bei dem  $\alpha$ -Dioxim bei einer Temperatur eintritt, welche höher ist, als die seiner Umwandlung in die  $\beta$ -Form; eine directe Anhydrisirung der  $\alpha$ -Form ist daher, wenigstens bis jetzt, nicht durchführbar.

Der beschriebene Weg ist nicht der einzige, der zu dem Anhydrid führt, auch wenn man die Oxime mit Alkohol auf etwa 230° erhitzt, bildet es sich, obwohl schwieriger als durch Wasser bei derselben Temperatur. Erwähnt wurde bereits seine Bildung bei der unvollkommenen Reduction des Oxydationsproductes der Dioxime mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Besonders leicht bildet es sich, wenn man die Säurederivate der Dioxime mit Alkohol im Rohr erhitzt, man braucht z. B.  $\alpha$ -Diacetyldioxim nur einige Stunden mit Alkohol auf 170—190° zu erhitzen, so erhält man nicht das erwartete  $\beta$ -Diacetyldioxim, sondern das Anhydrid.

Das Anhydrid ist, wie schon aus seinen mannigfachen Bildungsweisen hervorgeht, ein sehr beständiger Körper. Es kann mit Alkalien stundenlang gekocht, mit Salzsäure im Rohr erhitzt, ja selbst mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure 3—4 Stunden bis auf 220° erhitzt werden, ohne wesentlich angegriffen zu werden.

Dieses Verhalten erinnert an eine dem Anhydrid analog constituirte Base; das Anhydrid des Dibenzylhydroxylamins:



welches F. Walder<sup>1)</sup> kürzlich im hiesigen Laboratorium dargestellt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3292.

hat, lässt sich ebenfalls unter keinen Umständen wieder mit Wasser verbinden und in das, doch so beständige, Dibenzylhydroxylamin zurückverwandeln.

Erst beim andauernden Erhitzen — wenigstens 10 Stunden — mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 230° gelingt die

Reduction unseres Anhydrids zu Dibenzyl,

womit bewiesen ist, dass es ein normaler Abkömmling des Benzils ist. — Das Dibenzyl wurde auch bei diesem Versuche — wie oben — sicher identifiziert.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass der Körper bei vorsichtigem Erhitzen anscheinend ohne Zersetzung sublimiert, während bei raschem Erhitzen, gerade wie bei dem Oxydationsproduct der Oxime, der Geruch nach Phenylcyanat in überwältigender Weise auftritt.

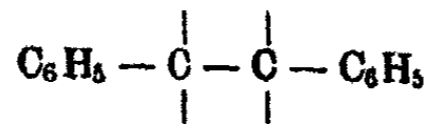
Product einer Beckmann'schen Umlagerung.

Um über die Frage der Anhydridbildung der beiden Oxime völlig im Klaren zu sein, war es nöthig noch einen Punkt zu untersuchen. Vor nicht sehr langer Zeit hat Beckmann<sup>1)</sup> in einer vorläufigen Mittheilung angezeigt, dass Stud. Günther aus dem Benzildioxim — welches der beiden, ob  $\alpha$  oder  $\beta$ , gemeint ist, geht aus der Notiz nicht hervor<sup>2)</sup> — durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure einen alkalilöslichen Körper vom Schmelzpunkt 110° erhalten habe, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid dagegen eine gleichfalls in Alkalien unlösliche Substanz, die bei 121—122° schmolz. Allerdings war es nach den bekannten Untersuchungen von Beckmann sehr wahrscheinlich, dass die Unlöslichkeit dieser Substanzen in Alkalien auf einer intramolecularen Umlagerung der Atome beruhe, da aber andererseits, wie oben erwähnt, bei der Einwirkung von Essigsäure und Salzsäure, sowie von Acetylchlorid auf das  $\alpha$ -Dioxim keine derartigen Umlagerungen, wie man sie etwa erwarten könnte, eintreten, sondern das  $\alpha$ -Dioxim unter diesen Umständen in das gleich constituirte  $\beta$ -Dioxim übergeht, so war es immerhin denkbar, dass auch in den von Beckmann und Günther beobachteten Fällen die Alkalilöslichkeit der Substanz nicht durch Umlagerung der Atome, sondern durch Anhydridbildung ohne Aenderung der ursprünglichen Structur zu Stande komme. Bei der Wichtigkeit dieser Frage war es für uns nothwendig — ohne selbstverständlich im übrigen in das Arbeitsgebiet der genannten

<sup>1)</sup> Ibid. XX, 1510.

<sup>2)</sup> Soeben (Berichte XXI, 517) ist noch eine Notiz von E. Günther erschienen, aus welcher hervorgeht, dass das  $\alpha$ -Oxim gemeint ist.

Forscher einzugreifen — zum mindesten für einen der fraglichen Körper festzustellen, ob in ihm noch die Kette



vorhanden sei oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde etwas von dem bei 110° schmelzenden Körper aus  $\alpha$ -Dioxim und Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur hergestellt. Da sich auch dieser Körper der Spaltung durch Salzsäure schwer zugänglich erwies, so wurde er mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 9—10 Stunden im Rohr auf 190—210° erhitzt. Hierbei entstand kein Dibenzyl, sondern als Hauptproduct Benzoesäure.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure hatte also in der That eine Atomumlagerung stattgefunden. Dass übrigens gleichzeitig Anhydridbildung erfolgt war, ging aus einer Stickstoffbestimmung hervor, die denselben Stickstoffgehalt, wie für unser total anders constituirtes Anhydrid, ergab.

0.1768 g Substanz gaben 19.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $t = 17^\circ$  und  $B = 743$  mm.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 12.61	12.64 pCt.

Bemerkt sei noch, dass auch dieser Körper bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt, bei raschem Erhitzen jedoch den Geruch von Phenylecyanat entwickelt.

Auffälligerweise entsteht der Körper vom Schmelzpunkt 110° unter den eingehaltenen Bedingungen nur aus dem  $\alpha$ -Dioxim. Obwohl der Versuch mit dem  $\beta$ -Dioxim unter genau den gleichen Bedingungen mehrfach wiederholt wurde, gelang es doch nie die Bildung des fraglichen Körpers zu beobachten, vielmehr wurde das  $\beta$ -Dioxim je nach der Zeitdauer, während deren es der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt war, mehr oder weniger vollständig in wasserlösliche Producte verwandelt.

#### Bestimmung der Moleculargrösse der beiden Dioxime.

Nachdem durch die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche für die beiden Dioxime eine Isomerie im gewöhnlichen Sinne ausgeschlossen worden war, lag noch die Möglichkeit vor, dass die beiden Körper polymer seien, eine Annahme, die, obwohl a priori höchst unwahrscheinlich, immerhin geprüft werden musste. Leider sind weder die Dioxime selbst, noch irgend welche Derivate derselben flüchtig, so dass auf eine Dampfdichtebestimmung verzichtet werden musste. Bei dieser Sachlage wandten wir uns zu der Raoult'schen Methode der Moleculargewichtsbestimmung. Dieselbe wurde zunächst an einigen Substanzen von bekanntem Moleculargewicht geprüft, und nachdem

sich bei diesen Versuchen, über die vor kurzem berichtet worden ist<sup>1)</sup>, die Brauchbarkeit der Methode für die uns beschäftigenden Körper ergeben hatte, konnten wir an die Entscheidung der vorliegenden Frage herantreten. Mit den Dioximen selbst konnte allerdings die Untersuchung nicht vorgenommen werden, da das  $\alpha$ -Dioxim in Wasser, Benzol und Eisessig — den drei Lösungsmitteln, welche für die Anwendung der Raoult'schen Methode in erster Linie zu Gebote stehen — so gut wie unlöslich ist; dagegen erwiesen sich die beiden Diacetylverbindungen als brauchbar für unsere Zwecke. Die Einzelheiten dieser Bestimmungen sind bereits am citirten Orte gegeben worden, es genügt hier, nochmals die Resultate zusammenzustellen. Bei der Untersuchung der  $\alpha$ -Verbindung wurde in drei Bestimmungen der Werth für das Moleculargewicht zu

. 348    328    328,

im Mittel also zu

333

gefunden, während vier Bestimmungen, die mit der  $\beta$ -Verbindung an- gestellt wurden, die Werthe

324    324    313    313,

im Mittel also

320

lieferten.

Die Zusammenstellung der gefundenen Werthe mit dem der Formel  $C_{16}H_{16}N_2O_4$  entsprechenden:

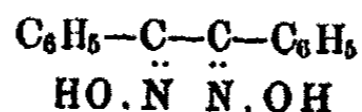
Theorie	$\alpha$	$\beta$
324	333	320

zeigt unzweifelhaft, dass die beiden Körper der einfachen Formel entsprechen, und die Annahme einer Polymerie beider Substanzen gänzlich unzulässig ist<sup>2)</sup>.

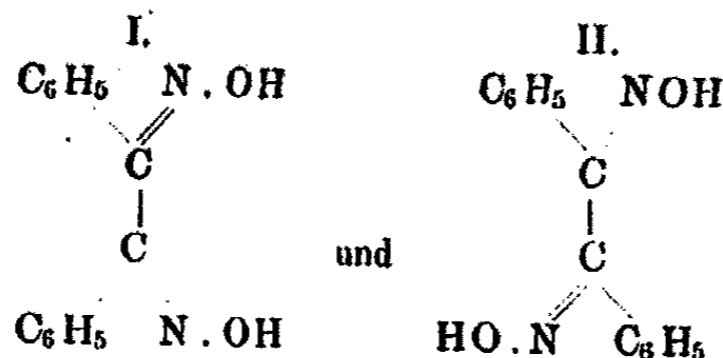
<sup>1)</sup> V. Meyer, diese Berichte XXI, 536; Auwers, ibid. 701. In diesen Abhandlungen ist leider versäumt, die Versuche von Paternò und Nasini (diese Berichte XIX, 2527, und Gazz. chim. 1886) über die Raoult'sche Methode zu citiren; als mildernder Umstand für diese Unterlassung möge gelten, dass die Arbeit im Sachregister des Jahrgangs XIX der »Berichte« fehlt.

<sup>2)</sup> Dass die Raoult'sche Methode auch für Oxime vollkommen normale Werthe liefert, haben wir — in Beantwortung der gegentheiligen Mittheilung E. Beckmann's (diese Berichte XXI, 767) — experimentell festgestellt. Unsere bezügliche Publication ist der Redaction gemäss den Bestimmungen ihrer Geschäftsordnung rechtzeitig für No. 5 der »Berichte« eingesandt worden, musste aber, nach gütiger Mittheilung vom 17. März, in Folge besonderer Umstände für No. 6 zurückgelegt werden.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen beweisen, dass die Verbindung



in zwei Modificationen von gleicher Structur und Moleculargrösse besteht, die auch in ihren Derivaten verschieden, also nicht physikalisch isomer sind, und deren Verschiedenheit somit nur durch abweichende Configuration erklärt werden kann. Die schon eingangs aufgestellten Structurformeln für die beiden Modificationen

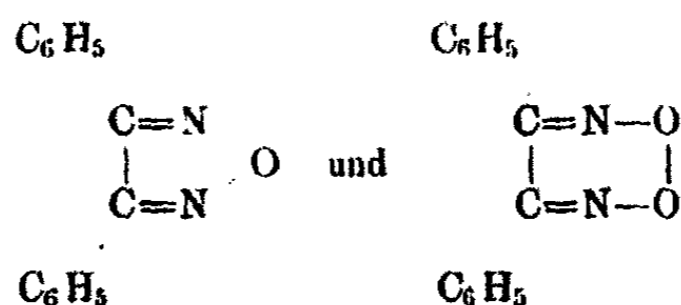


betrachten wir nunmehr als erwiesen, und wir schliessen demgemäss, dass die zweite van t' Hoff'sche Hypothese eine Modification erleiden muss. Während allerdings in einer grosser Anzahl von Fällen mit hoher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen ist, dass einfach gebundene Kohlenstoffatome um eine Axe, die in der Richtung der verbindenden Valenz liegt, frei und in beliebiger (auch entgegengesetzter) Richtung rotiren, und während demgemäss in der That meistens, wie van t' Hoff es annimmt, nur solche Körper dieser Gruppe als isomer anzusehen sind, welche durch Rotation nicht in einander übergeführt werden können, liegt in den von uns untersuchten Verbindungen eine Reihe von Körpern vor, welche sich durchaus anders verhalten. Trotzdem ihre Configuration den Bedingungen der zweiten van t' Hoff'schen Hypothese entspricht, bestehen sie in zwei dauernd existenzfähigen Modificationen, und es findet also freie Rotation der verbindenden Kohlenstoffatome in verschiedenartigem Sinne bei ihnen nicht statt. Für die Natur der Kohlenstoffvalenz folgt hieraus, dass zwei einfach verkettete Kohlenstoffatome in zwei verschiedenen Arten gebunden sein können: in einer solchen, welche entgegengesetzte Rotation gestattet, und in einer andern, bei welcher solche nicht stattfindet. Die Schlüsse, welche aus diesem unerwarteten Resultate auf die Gestalt des Kohlenstoffatoms und die Natur der Valenz gezogen werden können, sollen in einer andern Abhandlung ausführlich discutirt werden.

Von den beiden oben formulirten Verbindungen ist I diejenige Modification, welche wir, mit Wislicenus, als die weniger begünstigte bezeichnen, und welche nach der Ansicht dieses Forschers

bei einfacher Bindung dauernd nicht eine selbständige chemische Art bilden kann; nur bei Anwesenheit doppelter Bindungen, wie sie in der Maleinsäure vorkommen, soll nach Wislicenus eine solche Verbindung dauernd beständig sein. Die Configuration II ist als die begünstigtere zu bezeichnen. Welcher der beiden Verbindungen die Formeln I beziehungsweise II zukommen, kann nicht bezweifelt werden. Die beständigere Form ist die  $\beta$ -Verbindung, in welche die  $\alpha$ -Verbindung bei jedem energischen Eingriff übergeht, während die  $\beta$ -Verbindung, wenn einmal gebildet, nicht mehr in die  $\alpha$ -Form zurückgeführt werden kann. Ohne Zweifel kommt also der  $\beta$ -Verbindung die begünstigtere Configuration II zu, während die  $\alpha$ -Verbindung durch die Form I auszudrücken ist. In Bezug auf ihre Configuration entspricht I der Maleinsäure, II der Fumarsäure, und diese Analogie wird bei der Discussion der Formeln des Oxydationsproductes und des Anhydrids zu berücksichtigen sein. Es wurde eben gesagt, dass die Verbindung  $\alpha$  leicht in  $\beta$ ,  $\beta$  aber nicht wieder in  $\alpha$  zu verwandeln sei. Das ist für die unveränderten Verbindungen völlig richtig; findet aber Anhydridbildung oder Oxydation unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff statt, so wird aus beiden Formen dieselbe Verbindung gebildet, und ohne Zweifel wird sich hier diejenige Configuration herstellen, welche dem Maleinsäureanhydrid entspricht, die einzige, bei welcher Bildung des Anhydrids und des Oxydationsproductes möglich ist: die weniger begünstigte.

Dem Anhydride und Oxydationsproducte kommen demgemäss die Configurationen



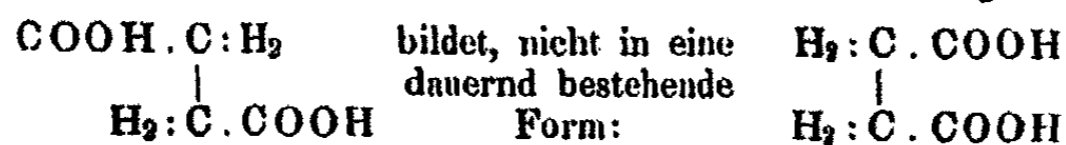
zu; bei ihrer Bildung wird — infolge der Nothwendigkeit, die Stickstoff-Sauerstoff-Gruppen in solche Nähe zu bringen, dass sie sich mit einander verbinden können — auch aus der begünstigteren Lage die sonst weniger begünstigte entstehen und dauernd beständig bleiben, genau so, wie bei der Anhydridbildung in der Fumar-Maleinreihe aus der sonst begünstigteren Fumarsäure-Configuration die im anhydridischen Zustande nicht umwandelbare, sonst weniger begünstigte Maleinsäure-Configuration entsteht.

Hiernach findet beim Erhitzen der  $\alpha$ -Verbindung mit Wasser auf 200—240° eine mehrfache Verschiebung statt. Zunächst — bei

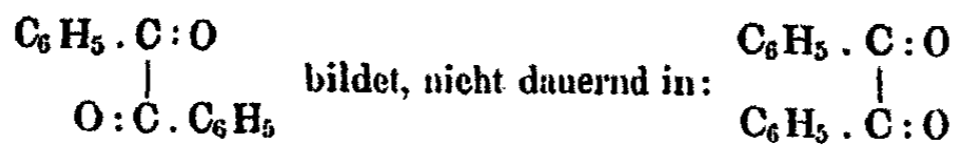
etwa 200° — geht die  $\alpha$ -Form in die begünstigtere  $\beta$ -Form über, welche ihrerseits bei weiterem Erhitzen — auf etwa 240° — Anhydrid bildet und damit wieder in die centrisch-unsymmetrische  $\alpha$ -Form zurückzukehren gezwungen ist.

Für das Bestehen der von uns studirten neuen Art der Isomerie liegen nun bisher zwei Reihen von je vier Gliedern vor: die beiden Dioxime, deren Acetyl-, Propionyl- und Isobutyrylester. Die Zahl der Isomeren in dieser Richtung zu vermehren, würde natürlich leicht, aber ohne sonderliches Interesse sein. Dagegen scheint es geboten, die beobachteten Erscheinungen auch in andern Reihen aufzusuchen. Ein Weg, der die Wahrscheinlichkeit des Erfolges bietet, ist die Darstellung der Dioxime anderer »Benzile«, wie solche aus anderen aromatischen Aldehyden [zu welchen wir auch den Thiophenaldehyd zählen<sup>1)</sup>], ferner aus Furfurol u. s. w. zu erhalten sind. Hier müssen analoge Untersuchungen, wie sie in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilt sind, vorgenommen und damit die beobachteten Erscheinungen auf ihre Allgemeinheit geprüft werden.

Für das Benzil selbst folgt aus unseren Untersuchungen, dass die weniger begünstigte Configuration als dauernd selbständige Art entweder gar nicht besteht, oder jedenfalls sehr leicht in die begünstigte übergeht; denn wir erhielten aus beiden Dioximen dasselbe Benzil. Wie die Bernsteinsäure, die vorwiegend die Configuration



übergeführt werden kann, es sei denn, dass sie anhydrificirt wird, so geht auch das gewöhnliche Benzil, welches vorwiegend die Form:



über, während bei seinem Dioxim beide Formen, wenn auch in ungleicher Beständigkeit, dauernd existiren.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Ueber die jetzt gebotene Definition der »aromatischen Substanzen« vergleiche man: V. Meyer, Die Thiophengruppe. Braunschweig 1888. Fr. Vieweg & Sohn. S. 276.



186. H. Baurath: Ueber  $\alpha$ -Stilbazol ( $\alpha$ -Styryl-Pyridin) und seine Reductionsproducte.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Kiel.]

(Eingegangen am 2. März.)

In einer vorläufigen Notiz<sup>1)</sup> habe ich bereits mitgetheilt, dass ich durch Einwirkung von Benzaldehyd auf  $\alpha$ -Picolin eine Base von der Formel  $C_{13}H_{11}N$  erhalten habe, welche ich vorläufig als  $\alpha$ -Styryl-Pyridin bezeichnete, und für welche ich jetzt der Kürze halber den Namen  $\alpha$ -Stilbazol vorschlagen möchte, um so an ein stickstoffhaltiges Stilben zu erinnern.

Zur Darstellung des  $\alpha$ -Stilbazols wurde in der angegebenen Weise verfahren, wobei es sich zeigte, dass man nicht von chemisch reinem  $\alpha$ -Picolin auszugehen braucht. Ich habe das meiste Material dargestellt aus den bei  $128-34^{\circ}$  siedenden Antheilen des von Kahlebaum bezogenen Rohpicolins und jene direct der Einwirkung von Benzaldehyd unterworfen. Das so gewonnene Product enthält nach dem Isoliren aus der Reactionsmasse noch geringe Mengen von Kohlenwasserstoff, welche bei der Destillation mit Wasserdampf mit übergegangen sind, den Lösungen der Base in Säuren eine grünliche Färbung ertheilen und sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol nur unter ziemlichem Verlust entfernen lassen. Es ist deshalb vortheilhaft, die Base in der Weise weiter zu verarbeiten, dass man sie in Salzsäure löst und nun längere Zeit Wasserdampf hindurch treibt. Nach dem Abscheiden des  $\alpha$ -Stilbazols durch Zusatz von Alkali wird dasselbe auf dem Wasserbade getrocknet und schliesslich der Destillation unterworfen. Aus dem so erhaltenen Producte lässt sich nun durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht ein rein weisser Körper erhalten, welcher sich in Säuren ohne Färbung löst.

Aus chemisch reinem  $\alpha$ -Picolin, welches nach der von Lange<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt war, und bei  $128-29^{\circ}$  siedete, wurde mittelst Benzaldehyd eine Base erhalten, mit welcher die aus Rohpicolin dargestellte und dann weiter gereinigte in allen Eigenschaften genau übereinstimmte.

Der corrigirte Siedepunkt des  $\alpha$ -Stilbazols (Thermometer ganz in Dampf) liegt bei  $324-25^{\circ}$  unter einem Druck von 750 mm. Gegen Lackmus reagirt die Base in alkoholischer Lösung neutral. Die übrigen Eigenschaften sind bereits früher mitgetheilt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2719.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3436.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten, wie folgende Analysen zeigen:

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N.HCl + 4H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Cl	12.23	12.25	— pCt.
H <sub>2</sub> O	24.88	—	24.68 »

Das wasserfreie Chlorhydrat, dessen Schmelzpunkt bei 177° liegt, ergab bei der Analyse:

	Ber. für $C_{13}H_{11}N.HCl$	Gefunden	
		I.	II.
C	71.76	71.47	— pCt.
H	5.52	5.72	— »
Cl	16.28	—	16.16 »

Jod- und Bromhydrat krystallisiren dem salzsauren Salze ähnlich, das Sulfat ebenfalls in Nadeln, welche in reinem Wasser leicht löslich sind, aus schwefelsäurehaltigem Wasser sich aber gut umkrystallisiren lassen.

Das Platinsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und wird aus viel kochendem Wasser in kleinen rothgelben Krystallnadeln erhalten, welche bei langsamem Erhitzen bei 181° zu schmelzen beginnen unter geringer Gasentwicklung. Bei 188° sind sie vollständig geschmolzen ohne Verkohlung. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte den in meiner vorläufigen Mittheilung bereits angegebenen Gehalt von 2 Molekülen Wasser:

	Berechnet für $(C_{13}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	38.69	38.64	—	— pCt.
H	3.47	3.65	—	— »
Pt	24.06	—	24.07	24.09 »

Das Golddoppelsalz des  $\alpha$ -Stilbazols ist ebenfalls schwer löslich und wird in ziegelrothen Krystallen erhalten, welche sich zu lang gestreckten Aggregaten an einander lagern. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 185°. Die Analysen ergaben einen Gehalt von 37.81 und 37.84 pCt. Gold: berechnet für  $C_{13}H_{11}N.HCl.AuCl_3$ : 37.79 pCt. Gold.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das salzsaure Salz zu einer Doppelverbindung, welche sich aus heissem, besonders aus salzsäurehaltigem Wasser gut umkrystallisiren lässt. Die so erhaltenen, schön glänzenden Nadeln schmelzen bei 181–83° und sind zusammengesetzt:  $C_{13}H_{11}N.HCl.HgCl_2 + H_2O$ . Die Krystalle geben das Wasser schon an der Luft ab und zerfallen dabei zu einem feinen

Pulver. Gefunden: 39.49 pCt. Quecksilber und 3.41 pCt. Wasser, während sich berechnet: 39.51 pCt. Quecksilber und 3.55 pCt. Wasser.

Das Perjodid des  $\alpha$ -Stilbazols ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem, heissem Alkohol in schönen, bläulich schimmernden Säulen, welche in ganz dünnen Schichten rothviolette Licht durchlassen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $159^{\circ}$ , nachdem bei  $156^{\circ}$  bereits ein Zusammensintern erfolgt ist. Das Perjodid ist sehr beständig und dunstet kein Jod ab, weder beim Aufbewahren noch auf dem Wasserbade. Da nach der Methode von Carius beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure auf  $180^{\circ}$  keine constanten Werthe für den Jodgehalt der Substanz erhalten werden konnten, so wurde das Perjodid durch schweflige Säure reducirt und dann mit Silberlösung das Jod bestimmt. Ein Gehalt von 67.71 pCt. Jod ergiebt als Formel:  $C_{13}H_{11}N \cdot HJ \cdot J_2$ , für welche sich berechnet: 67.67 pCt. Jod.

Durch Einwirkung von 1 Molekül Brom auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste  $\alpha$ -Stilbazol entsteht, wie bereits früher erwähnt, ohne Ausscheidung von Bromwasserstoff ein in schönen, derben Nadeln krystallisirendes Bromadditionsproduct, für welches folgende analytische Daten erhalten wurden:

	Berechnet	Gefunden			pCt.
	für $C_{13}H_{11}N \cdot Br_2$	I.	II.	III.	
C	45.81	45.79	—	—	
H	3.23	3.51	—	—	›
N	4.11	—	4.37	—	›
Br	46.84	—	—	46.78	›

Nach den Versuchen von Limpricht und Schwanert<sup>1)</sup> geht die Einwirkung von Brom auf Stilben in Schwefelkohlenstofflösung unter Ausscheidung einer bedeutenden Menge Bromwasserstoffsäure vor sich, während in dem hier vorliegenden Falle das gesammte Reactionsproduct aus einem einheitlichen Körper ohne Nebenproducte besteht. Mit dieser Beobachtung stimmen auch die Resultate von Wallach und Wüsten<sup>2)</sup> überein, welche bei der Darstellung des Benzylidenchinaldindibromids ebenfalls keine Bromwasserstoffsäure erhielten.

Aus dem so gewonnenen  $\alpha$ -Stilbazoldibromid glaubte ich anfangs mit Hilfe von alkoholischem Kali eine neue Base erhalten zu können durch Entziehung von 2 Molekülen Bromwasserstoff, analog der Bildung von Tolan aus Stilbendibromid; allein es zeigte sich bald, dass diese Reaction, die Bildung des »Tolazols« hier nicht so leicht vor sich geht. Trotz wiederholter Versuche bei sehr verschiedenen Temperaturen ist es mir bis jetzt nicht gelungen eine Base von der Formel  $C_{13}H_9N$  zu erhalten.

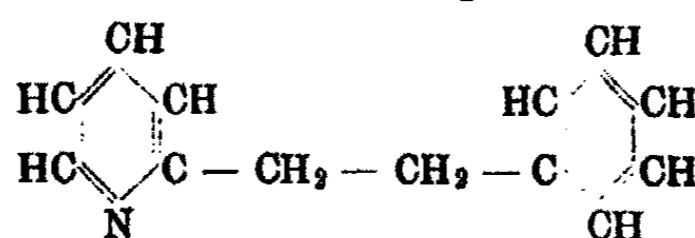
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 145, 336.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2009.

Dihydro- $\alpha$ -Stilbazol.

In derselben Weise wie Stilben durch Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure in Dibenzyl übergeht, lässt sich auch aus dem  $\alpha$ -Stilbazol eine um 2 Atome Wasserstoff reichere Base erhalten, und zwar genügt ein einstündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure zur vollständigen Umwandlung. Nach dem Erkalten enthalten die Röhren zwei Schichten, eine obere schwach gelblich gefärbte und eine untere tief schwarze, welche meist nach einigem Stehen zu grünlich schimmernden Krytallblättchen, dem Perjodid der neuen Base erstarrt. Nach dem Zerlegen des letzteren mit Natronlauge wurde die freie, auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Base mit Aether extrahirt und darauf zur weiteren Reinigung dem Aether durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure wieder entzogen, um etwa gebildeten Kohlenwasserstoff im Aether zurückzuhalten. Die salzsaure Lösung wurde dann wieder alkalisch gemacht und die Base von Neuem mit Aether isolirt. Nach dem Trocknen der Lösung durch Kali und Abdestilliren des Aethers wurde die zurückbleibende Flüssigkeit aus einem kleinen Kölbchen der Destillation unterworfen, wobei sie von  $278-282^{\circ}$  übergieng. Nach einmaligem Fractioniren zeigte sie einen constanten Siedepunkt von  $280-281^{\circ}$  (uncorr.).

Dem Dihydro- $\alpha$ -Stilbazol kommt folgende Constitutionsformel zu:



Die Reinheit der Substanz beweisen folgende Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	85.25	85.22	85.10	— pCt.
H	7.10	7.40	7.40	— „
N	7.65	—	—	7.85 „

Das Dihydro- $\alpha$ -Stilbazol ist eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Base, welche bei längerem Verweilen in niedriger Temperatur erstarrt und dann erst bei  $-3^{\circ}$  schmilzt. Unter einem Druck von 766 mm liegt der corrigirte Siedepunkt bei  $289.5^{\circ}$ . Der Geruch ist angenehm süßlich, an Blumen erinnernd; in Wasser ist es schwer löslich, mit Alkohol, Aether, Benzol, wie es scheint, in jedem Verhältniss mischbar, mit Wasserdampf flüchtig. Es reagirt weder im trocknen noch im feuchten Zustande auf Lackmuspapier. Das specifische Gewicht, bezogen auf Wasser von grösster Dichtigkeit, beträgt bei  $0^{\circ}$  1.0465.

Chlorhydrat und Sulfat sind leicht lösliche Salze, welche in kleinen Nadeln krystallisiren.

Das Platinsalz ist in Wasser schwer löslich und wird durch Umkrystallisiren in kleinen rothgelben Nadeln erhalten vom Schmelzpunkte 185—186°. Die Analyse ergab einen Gehalt von 25.08 pCt. Platin, während sich berechnet für  $(C_{13}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ : 25.05 pCt. Platin.

Das Goldsalz ist das am besten charakterisirte von allen Salzen des Dihydro- $\alpha$ -Stilbazols und wird aus heissem salzsäurehaltigem Wasser in schön glänzenden, mehrere Centimeter langen gelben Nadeln erhalten, welche bei 145° zusammensintern und dann bei 149—150° schmelzen.

Berechnet		Gefunden		
für $C_{13}H_{13}N \cdot HCl AuCl_3$		I.	II.	III.
C	29.87	30.11	—	—
H	2.68	2.87	—	—
Au	37.65	—	37.53	37.69

Mit Quecksilberchlorid erhält man ein schwer lösliches, gut krystallisirendes Doppelsalz vom Schmelzpunkt 149°. Berechnet für  $C_{13}H_{13}N \cdot HCl \cdot HgCl_2$ : 40.79 pCt. Quecksilber, gefunden 40.84 pCt. Quecksilber.

An das eben besprochene Dihydro- $\alpha$ -Stilbazol mussten sich nun weitere sechs Atome Wasserstoff addiren lassen, indem die Pyridinbase in das entsprechende Piperidinderivat übergeht. Man braucht hierbei nicht vom Dihydro- $\alpha$ -Stilbazol auszugehen, sondern kann direct das  $\alpha$ -Stilbazol der Reduction nach der Ladenburg'schen Methode unterwerfen, wobei es leicht gelingt, demselben acht Atome Wasserstoff einzuverleiben. Das so entstandene Piperidinderivat möchte ich als

#### $\alpha$ -Stilbazolin

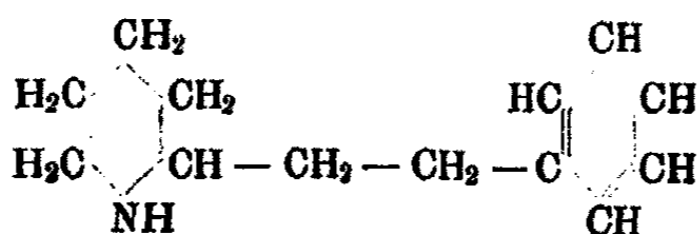
bezeichnen. Zu seiner Darstellung wurden je 6 g  $\alpha$ -Stilbazol in absolut alkoholischer Lösung bei höherer Temperatur der Einwirkung metallischen Natriums unterworfen, das mit Wasser zersetzte Reactionproduct angesäuert, der Alkohol abdestillirt und die wässrige Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Dabei scheiden sich ziemliche Mengen von flüssigem Kohlenwasserstoff ab, welche bei der Reaction als Nebenproduct entstanden sind, und von denen man die wässrige Lösung mittelst Scheidetrichter möglichst befreit. Zur Trennung der entstandenen secundären Base von unverändertem Ausgangsmaterial wurde die stark concentrirte, schwach saure Lösung längere Zeit mit salpetersaurem Natron in der Wärme behandelt, wobei sich die Nitroverbindung des  $\alpha$ -Stilbazolins in grossen röthlichen Oeltropfen abschied. Diese wurden von der wässrigen Flüssigkeit durch Ausziehen mit Aether getrennt, die ätherische Lösung mittelst Chlorcalcium ge-

trocknet und das Lösungsmittel abdestillirt, wobei das Nitrosamin als ein rothes Oel vom charakteristischen Geruch der Nitrosoverbindungen zurückbleibt. Ein Versuch, dasselbe durch Destillation zu reinigen, war erfolglos, da es bei beginnendem Sieden heftig zersetzt wird und sich dabei in theerige Producte verwandelt; auch im Vacuum war eine Destillation nicht möglich. Es wurde deshalb das Nitrosamin, ohne vorher getrocknet zu sein, sogleich durch Salzsäuregas zerlegt, wobei man die anfangs heftige Reaction durch Abkühlung etwas mässigen, später aber durch Erwärmen unterstützen muss. Nach einigen Stunden ist die Einwirkung beendet; man schüttelt die vorher stark verdünnte salzsaure Lösung einige Male mit Aether aus, um geringe Mengen unveränderter Nitrosoverbindung zu entfernen, dampft etwas ein, macht alkalisch und zieht nun die freie Base mit Aether aus. Nach dem Trocknen der Lösung durch Kali und Abdestilliren des Aethers bleibt die neue Base als schwach ölige Flüssigkeit zurück, welche nach einmaligem Fractioniren bei 278—279° (uncorr.) siedet.

Die Reinheit der Base wird durch folgende Zahlen erwiesen:

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	82.54	82.48	82.39	— pCt.
H	10.05	10.19	10.04	— „
N	7.41	—	—	7.77 „

Das  $\alpha$ -Stilbazolin, dem folgende Formel



zukommt, ist eine Flüssigkeit von ausgesprochenem Piperidingeruch, in Wasser schwer löslich, mit Alkohol, Aether, Benzol in jedem Verhältniss mischbar. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether konnte es nicht fest erhalten werden. Mit Säuren bildet es unter Erwärmung Salze, mit flüchtigen Säuren unter schwacher Nebelbildung. Der corrigirte Siedepunkt liegt bei 288° unter einem Druck von 760 mm Baryum; Lacmuspapier wird von der trocknen Base nicht verändert, während bei Gegenwart von Wasser starke Bläuung eintritt. Das specifische Gewicht der Base beträgt 0.9874 bei 0°, bezogen auf Wasser von + 4°.

Das Molecularvolumen des  $\alpha$ -Stilbazolins berechnet sich daraus zu 191.4, das des Dihydro- $\alpha$ -Stilbazols, welches 6 Atome Wasserstoff weniger enthält, zu 174.9. Einer Differenz von H<sub>2</sub> entspricht daher ein Unterschied der Molecularvolumen von 5.5. Diese Zahl

stimmt annähernd mit der von Horstmann<sup>1)</sup> für die Pyridinreihe angegebenen Zahl, sowie auch mit dem von Ladenburg<sup>2)</sup> aus viel umfangreicherem Material erhaltenen Werthe von 6.0.

Das salzsaure Salz des  $\alpha$ -Stilbazolins ist in Wasser sehr leicht löslich und wird beim Eindampfen der Lösung als ein Syrup erhalten, welcher beim Erkalten zu einer braungefärbten Krystallmasse erstarrt. Durch Kochen seiner Lösung mit Thierkohle wird es nicht entfärbt; man erhält es jedoch farblos, wenn man das feste Salz in siedendem Benzol löst und die filtrirte, noch warme Lösung mit etwas Ligroin versetzt. Alsdann krystallisirt es in feinen farblosen Nadelchen aus, welche bei 155° schmelzen. Eine Chlorbestimmung in 0.3638 g Substanz ergab 0.2312 g Chlorsilber, entsprechend 15.69 pCt. Chlor; berechnet für  $C_{13}H_{19}N \cdot HCl$ : 15.70 pCt. Chlor.

Das Platinsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird beim Versuche es umzukrystallisiren als Oel erhalten. Das gelbe durch Fällung erhaltene Pulver war nach dem Waschen mit Alkoholäther analysenrein.

0.1870 g Substanz gaben 0.0461 g Platin.

Ber. für $(C_{13}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.67	24.65 pCt.

Es schmilzt bei 187—189°; bei 190° tritt Gasentwicklung ein.

Das Golddoppelsalz ist ebenfalls schwer löslich und erleidet theilweise Zersetzung, wenn man versucht es umzukrystallisiren; sein Schmelzpunkt liegt bei 133—134°. Von dem durch Fällung aus ganz reinem  $\alpha$ -Stilbazolinchlorhydrat mit Goldchlorid erhaltenen gelben Pulver ergaben 0.2927 g einen Rückstand von 0.1086 g, entsprechend 37.10 pCt. Gold, während sich berechnet für die Formel  $C_{13}H_{19}N \cdot HCl \cdot AuCl_3 = 37.22$  pCt. Gold.

Das Quecksilberdoppelsalz und das Perjodid werden stets als Oele erhalten, welche auch nach längerem Stehen nicht krystallisiren.

Da das  $\alpha$ -Stilbazolin in seiner Constitution dem Coniin sehr ähnlich ist, so war es von besonderem Interesse die physiologische Wirksamkeit des Körpers festzustellen. Hr. Prof. Falck hatte die Güte, die hierauf bezüglichen Untersuchungen auszuführen, wofür ich genanntem Herrn auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Das Resultat war in kurzem folgendes:

»Das  $\alpha$ -Stilbazolinchlorhydrat hat Coniin-ähnliche Wirkung und unterscheidet sich vom letzterem wesentlich nur in der Wirkung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 776.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 288.

intensität. Bei Versuchen mit weissen Mäusen beträgt die letale Dosis, auf 1 Kilo Körpergewicht berechnet:

für Coniin . . . 0.07578 g,

für  $\alpha$ -Stilbazolin 0.09614 g,

oder die Wirkungsintensität des  $\alpha$ -Stilbazolins ist 78.8 pCt. von der des Coniins.«

Wenn dem  $\alpha$ -Stilbazol wirklich die angegebene Constitutionsformel zukommt, so musste es von Oxydationsmitteln in der Weise angegriffen werden, dass eine Sprengung an Stelle der doppelten Bindung erfolgt. Bei der Einwirkung berechneter Mengen von Kaliumpermanganat in 2 procentiger Lösung ging die Reaction in der Richtung vor sich, dass Benzoësäure einerseits, Picolinsäure andererseits erhalten wurden. Erstere wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 123°<sup>1)</sup> erhalten, letztere mit Hilfe ihres blau-violetten, in schönen Täfelchen krystallisirenden Kupfersalzes isolirt, welches für die Picolinsäure äusserst charakteristisch ist. Durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und Reinigung mit Thierkohle wurde die bei 134—135° schmelzende Picolinsäure erhalten, von der 0.0908 g bei der Analyse ergaben: 0,0359 g Wasser und 0.1943 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_8H_5NO_2$	Gefunden
C	58.54	58.36 pCt.
H	4.06	4.39 »

Durch vorliegende Veröffentlichung möchte ich mir weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete reserviren.

### 137. Felix B. Ahrens<sup>2)</sup>: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 2. März.)

Da es nicht gelungen war, durch Reduction und Oxydation des Sparteïns<sup>3)</sup> zu Verbindungen zu gelangen, die irgend welche Schlüsse auf die Structur dieses Alkaloïds gestatteten, so wurde der Versuch gemacht, tiefer greifende Zersetzungen herbeizuführen und auf diesem Wege dem Ziele näher zu kommen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1972. Schmelzpunkt der Benzoësäure im Roth'schen Apparate = 123°.

<sup>2)</sup> Um in Zukunft Verwechslungen mit F. Ahrens vorzubeugen, werde ich fortan meine Abhandlungen Felix B. Ahrens zeichnen.

<sup>3)</sup> Cfr. Felix Ahrens, diese Berichte XX, 2218.



## Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Spartein.

Sparteïn wurde mit dem 7—8fachen Gewichte 57 procentiger Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren 5 Stunden lang auf 200° erhitzt. Der Röhreninhalt stellte darnach eine braungefärbte, zum Theil krystallinische Masse dar; beim Oeffnen zeigten die Röhren bedeutenden Druck. Der Inhalt wurde mit Wasser ausgespült und durch Filtriren von geringen Mengen brauner, amorpher Flocken getrennt; alsdann wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei gingen gleich zu Anfang mit den Dämpfen schwerere Tropfen von deutlichem Halogenalkylgeruch über und sammelten sich, schwach violett gefärbt, unter dem Wasser an — freilich in nicht gerade bedeutender Menge. Dieselben wurden mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und durch eine Jodbestimmung identificirt.

0.12 g Substanz gaben 0.198 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_4\text{H}_5\text{J}$
J	89.17	89,43 pCt.

Die Bildung von Jodmethyl konnte natürlich nur erklärt werden durch Abspaltung von Methylgruppen vom Sparteïnmolekül. Es wurde nun versucht, die entmethylirte Base zu isoliren. Zu dem Zwecke wurde die vom Jodmethyl befreite Salzlösung mit Natronlauge übersättigt und die Basen durch überhitzten Wasserdampf übergetrieben, aus dem Destillat mit Kali abgeschieden und über Kali getrocknet. Das so erhaltene Basengemisch zeigte — ganz im Gegensatz zum Sparteïn — einen sehr starken, eigenthümlichen Geruch. Bei der fractionirten Destillation ging eine geringe Menge bei 276° über, dann stieg das Thermometer langsam und stetig bis 310°. Die Fraction 276° wurde analysirt.

0.1734 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.4858 cem Kohlensäure und 0.177 cem Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$
C	76.41	76.36 pCt.
H	11.3	10.96 »

Es war also durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Sparteïn bei höherer Temperatur unter Druck eine Methylgruppe abgespalten worden.

Von den Doppelsalzen dieser neuen Base seien gleich hier erwähnt das Chlorplatinat, das in kleinen, oberflächlich wie Platinsalmiak aussehenden Kryställchen krystallisirt. Beim Erhitzen wird es bei 230° schwarz und zersetzt sich gleich darauf vollständig.

Das Golddoppelsalz fällt ölig, erstarrt aber bald. Nicht umkrystallisirt schmilzt es bei 157°.

Quecksilberchlorid giebt mit der Lösung des salzsauren Salzes der Base sofort einen weissen Niederschlag.

Zur Entscheidung der Frage, an welcher Stelle im Sparteinmolekül die abgespaltene Methylgruppe gesessen, wurde der über  $276^{\circ}$  übergegangene Antheil in Hydrochlorat verwandelt und mit Natriumnitrit behandelt. Sehr bald erhob sich ein dunkel gelbbraunes Oel an die Oberfläche, und der charakteristische Geruch der Nitrosoverbindungen wurde bemerkt. Es war dadurch constatirt, dass das entmethylirte Spartein secundärer Natur war, dass also die abgespaltene Methylgruppe an Stickstoff gebunden gewesen.

Zur Trennung vom Spartein war dieser Weg indessen auch nicht geeignet, denn die Nitrosoverbindung liess sich sowohl durch Aether als durch Benzol nur sehr schwer und unvollkommen ausschütteln.

Die Nitrosoverbindung wurde in gewöhnlicher Weise zersetzt, die Base durch Natron in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen destillirt; das Destillat wurde mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und eingedampft; es hinterblieb ein krystallisirtes Hydrochlorat, welches an der Luft wohl feucht wurde, nicht aber zerfloss.

Die Entmethylirung des Sparteins gelang auch, als in eine zum Kochen erhitzte Lösung von salzsaurem Spartein in concentrirter Salzsäure Chlorwasserstoff eingeleitet wurde, bis die Lösung durch ausgeschiedene Kohle schwarz erschien. Die Masse wurde mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Natriumnitrit behandelt, wobei sich die Nitrosoverbindung sehr bald als ziemlich dickes, dunkles Oel an die Oberfläche hob.

#### Zersetzung des Sparteins durch Destillation mit Kalk.

Sparteinsulfat wurde gut gemischt mit dem 5fachen Gewichte Kalk aus Verbrennungsröhren destillirt; die Temperatur muss so gehalten werden, dass gerade eine geringe Verkohlung eintritt. Mit den Wasserdämpfen aus dem Kalk destillirte ein braungelbes Oel über, dass sich in der doppelt tubulirten Vorlage theils auf der wässrigen Flüssigkeit theils auf dem Grunde derselben ansammelte. Zur Fixirung gasförmiger Producte waren noch zwei Liebig'sche Kugelapparate vorgelegt, der erste mit verdünnter Salzsäure, der zweite mit Brom. Die Salzsäure nahm neben wenig Ammoniak eine geringe Menge von pyridinartig riechender Base auf. Vom Brom wurde eine mit hellleuchtender Flamme brennendes Gas absorbirt.

Die flüssigen Destillationsproducte, welche sich in der tubulirten Vorlage angesammelt hatten, wurden vereinigt mit der vorgelegten Salzsäure und durch Zusatz von Salzsäure stark sauer gemacht und zur Befreiung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdämpfen destillirt. Der Kolbeninhalt wurde darauf mit Natronlauge übersättigt und wiederum der Destillation unterworfen. Es gingen nun mit den Wasserdämpfen Oeltropfen von starkem Pyridinbasengeruch über, die sich grösstentheils in Wasser lösten. Um ein etwaiges Gemenge

secundärer und tertiärer Basen zu trennen, wurde die salzsaure Lösung des Destillates mit Natriumnitrit behandelt. In der That entstand eine Trübung und nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade schied sich eine geringe Menge rothgelben Oeles mit dem charakteristischen Geruch einer Nitrosoverbindung ab. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Die restirende Nitrosoverbindung erwies sich nun leider als zur weiteren Bearbeitung zu gering.

Nach Isolirung dieser secundären Base als Nitrosamine wurde die mit Aether extrahirte salzsaure Lösung mit Kali destillirt. Die übergehenden Basen waren fast völlig in Wasser löslich; diese Lösung wurde von wenigen in derselben schwimmenden gelben Tropfen durch Filtriren getrennt.

Die Basen wurden in salzsaures Salz verwandelt und ein Theil desselben mit Platinchlorid versetzt. Nach einigem Stehen über Schwefelsäure krystallisirte zuerst ein Doppelsalz in Nadeln, die bei 187° schmolzen. Aus der concentrirter gewordenen Lösung bildeten sich derbe Krystalle, die den Schmelzpunkt 126—127° zeigten.

Der grössere Theil des Hydrochloratgemenges wurde mit Goldchlorid versetzt. Es fiel sofort ein reichlicher Niederschlag. Derselbe wurde mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und schliesslich der Schmelzpunkt zu 202° festgestellt.

Aus dem Filtrate von diesem Niederschlage bildeten sich beim Stehen über Schwefelsäure sehr hübsche kleine Warzen, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 168° schmolzen. Die Analyse des bei 202° schmelzenden Golddoppelsalzes ergab folgende Resultate:

0.1017 g Aurat lieferte bei der Elementaranalyse 0.0644 g Kohlensäure und 0.018 g Wasser.

0.1554 g Aurat hinterliess nach dem Glühen 0.0708 g Au.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$
C	17.2	16.74 pCt.
H	1.96	1.83 >
Au	45.56	45.1 >

Analyse und Schmelzpunkte weisen mit Sicherheit auf  $\gamma$ -Picolin hin. Es ist somit hier zum ersten Male eine  $\gamma$ -Pyridinverbindung aus einem Alkaloide erhalten worden.

Die neben  $\gamma$ -Picolin in weit geringerer Menge entstandene zweite tertiäre Base konnte mit Sicherheit leider nicht identificirt werden.

Es wurde bereits oben angedeutet, dass von dem vorgelegten Brom ein mit helleuchtender Flamme brennendes Gas absorbirt wurde. Das überschüssige Brom wurde nach Zusatz von Wasser mittelst eines kräftigen Luftstroms verjagt, das restirende, unter Wasser lagernde, schwach röthliche Oel mit verdünnter Natronlauge völlig

entfärbt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das so in sehr reichlicher Menge erhaltene farblose, angenehm ätherisch riechende Oel wurde fractionirt und in drei Theilen aufgefangen.

Fraction I: 130—134° (die Hauptmenge),  
 > II: 134—140°,  
 > III: 140—144°.

Bei 145° trat im Fractionskölbchen Zersetzung unter stürmischer Bromwasserstoffentwicklung ein.

Analysirt wurde die erste und dritte Fraction:

0.2926 g der Fraction 130—134° lieferte bei der Brombestimmung nach Carius 0.5772 g AgBr = 84 pCt. Brom.

0.27 g der Fraction 140—144° lieferte 0.5156 g AgBr = 81.11 pCt. Brom.

Nun verlangt aber Aethylenbromid  $C_2H_4Br_2$  85.1 pCt. Brom und Propylenbromid 79.2 pCt. Brom; Aethylenbromid siedet bei 131.6°; das gewöhnliche Propylenbromid  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot Br$  bei 141.6°. Vergleicht man diese Daten mit den gefundenen, so muss man wohl die Fraction 130—134° als vorzugsweise aus Aethylenbromid, und die Fraction 140—144° als grösstentheils aus gewöhnlichem Propylenbromid bestehend anerkennen.

Das Entstehen von Aethylen als Zersetzungsproduct organischer Verbindungen hat ja nichts Auffälliges; dagegen glaube ich aus dem Auftreten von Propylen das Vorhandensein einer  $C_3$ -Gruppe im Sparteinmolekül folgern zu dürfen.

Zersetzung von Spartein durch Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr.

Um das Spartein in möglichst einfache Componenten zu zerlegen, wurde es durch Hitze zersetzt. Zu diesem Zwecke wurde ein Verbrennungsrohr, an der einen Seite etwas aufwärts gebogen, mit einem das Spartein enthaltenden Destillirkölbchen verbunden; die andere Seite des Rohres war ausgezogen und mündete in eine doppelt tubulirte Vorlage, die ihrerseits mit einer verdünnten Salzsäure und einem Brom enthaltenden Liebig'schen Kugelapparate verbunden war. Das Rohr wurde zur dunkeln Rothgluth erhitzt und dann langsam Tropfen für Tropfen überdestillirt. Das Gelingen der Operation hängt ausser von der Temperatur wesentlich auch von der Art der Destillation ab; wird dieselbe zu schnell geleitet, so erhält man ausser etwas unzersetztem Spartein von basischen Producten fast nur Ammoniak.

Das Verbrennungsrohr bedeckt sich an der innern Wandung während der Destillation mit einer glänzend schwarzen Kruste.

Nach Beendigung der Destillation zeigt der Inhalt der Vorlage starken Ammoniak- und daneben Blausäuregeruch, der namentlich nach Uebersättigung mit Salzsäure ausserordentlich stark hervortrat.

Aus der stark sauren Flüssigkeit wurden zunächst die Kohlenwasserstoffe durch Wasserdampf abgetrieben und dem Destillate durch Aether entzogen. Das restirende Wasser gab auch in geringster Menge sehr starke Blausäurereaction. Die ätherische Lösung der Kohlenwasserstoffe wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand destillirt. Bei etwa 120° begann die Destillation und ging bei stetem langsamem Steigen des Thermometers bis 225°, ohne dass irgend eine Fraction isolirt werden konnte. Es wurde daher die ganze Menge der Oxydation mit 2procentiger Chamäleonlösung auf dem Wasserbade unterworfen. Nach Beendigung derselben wurde das stark alkalische Filtrat vom Braunsteinniederschlage mit Salpetersäure neutralisirt, wobei grosse Mengen Kohlendioxid entweichen. Die neutrale Flüssigkeit wurde eingeengt und mit Silbernitratlösung gefällt. Es wurde ein weisses, amorphes, an der Luft sich bräunendes Silbersalz erhalten, das in Wasser nicht löslich war. Nach dem Auswaschen wurde dasselbe durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelsilber eingedampft. So wurde eine bräunlich gefärbte Säure in breiten, flachen, langen, spiessigen Nadeln erhalten, die in Wasser leicht löslich war. Die nach dem Kochen mit Thierkohle durch Verdunstenlassen des Wassers erhaltene, schwach gefärbte Säure verwitterte beim Trocknen auf dem Wasserbade und zeigt dann den Schmelzpunkt 126—127°. Da die vorhandene Menge zur Analyse nicht ausreichte — der grösste Theil der Kohlenwasserstoffe war offenbar zu Kohlensäure verbrannt — so wurde sie zu folgendem Versuche verwandt: Wäre die Säure, was nach ihrem ganzen Verhalten nicht anzunehmen war, aromatischer Natur gewesen, so wäre beim Glühen derselben mit Kalk sicher Benzol aufgetreten und das nicht wohl zu übersehen gewesen. In der That traten aber beim Glühen mit Kalk nur unangenehme, brenzliche nicht brennbare Producte auf. Es darf somit wohl Abwesenheit eines aromatischen Kernes im Sparteinmolekül angenommen werden.

Die Verarbeitung der Basen geschah in derselben Weise, wie sie oben ausführlich angegeben ist. Die Lösung der salzsauren Salze wurde zur Zerstörung des vielen Ammoniaks und Ueberführung etwaiger secundärer Basen in die Nitrosamine mit Natriumnitrit behandelt. Nachdem stark angesäuert war, wurde mit Aether stark ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und die in der That, wenn auch in geringer Menge, entstandene Nitrosoverbindung in concentrirter Salzsäure gelöst und durch einen starken Strom Chlorwasserstoff zerlegt. Dann wurde die Base durch Natron in Freiheit gesetzt und durch Wasserdämpfe übergetrieben. Sie lieferte ein festes Hydrochlorat, das in Platin- und Golddoppelsalz übergeführt wurde. Ersteres stellte ein Krystallpulver dar, das gegen Hitze sehr beständig war. Bis 290° erhitzt, war es noch völlig intact, bei noch höherer Temperatur schmolz es.

Das Goldsalz bildete verfilzte Nadeln, die bei  $172^{\circ}$  unter Aufschäumen schmolzen, nachdem sie einige Grade vorher zusammengesintert waren.

Die tertiären Basen erwiesen sich als ein Gemenge zweier Basen, die durch ihre Goldsalze getrennt und identificirt wurden. Das eine derselben zeigte den Schmelzpunkt  $205-206^{\circ}$  und war dadurch genügend als  $\gamma$ -Picolingold identificirt.

Das zweite Goldsalz zeigte ein sehr charakteristisches Verhalten beim Erhitzen. Bis  $285^{\circ}$  erhitzt, war es noch völlig unverändert, und erst bei noch höherer Temperatur schmolz es ohne Zersetzung. Das Platindoppelsalz schmolz bei  $234^{\circ}$ . Beide Daten, namentlich aber das eigenthümliche, seltene Verhalten des Aurats deuteten darauf hin<sup>1)</sup>, dass die den Salzen zu Grunde liegende Base Pyridin war. In der That wurde das durch die Analyse bestätigt:

0.1026 g Aurat lieferte bei der Elementaranalyse 0.0528 g Kohlensäure und 0.0164 g Wasser.

0.1136 g Aurat hinterliess nach dem Glühen 0.0528 g Gold.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5NHClAuCl_3$
C	14.03	14.42 pCt.
H	1.77	1.44 „
Au	46.48	46.4 „

Der Inhalt der Bromvorlage wurde in genau derselben Weise verarbeitet, wie oben angegeben. Wiederum wurden drei Fractionen gewonnen:

- Fraction I:  $130-133^{\circ}$  (Hauptmenge),
- Fraction II:  $133-140^{\circ}$ ,
- Fraction III:  $140-144^{\circ}$ .

Ueber  $144^{\circ}$  gingen nur noch wenige gefärbte Tropfen über, und es trat dann schnell Zersetzung unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Alle drei Fractionen wurden analysirt:

I. Fraction  $130-133^{\circ}$ : 0.2326 g ergaben bei der Brombestimmung nach Carius 0.4666 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4Br_2$
Br	85.34	85.1 pCt.

II. Fraction  $133-140^{\circ}$ : 0.1448 g lieferten 0.2828 g Bromsilber gleich 83.14 pCt. Brom.

III. Fraction  $140-144^{\circ}$ : 0.1436 g lieferten 0.277 g Bromsilber gleich 82.1 pCt. Brom.

Man sieht, die Fraction  $130-133^{\circ}$  stellte reines Aethylenbromid, die höheren Fractionen Gemenge von Aethylen- und -Propylenbromid dar, wobei der Gehalt an letzterem mit der Temperatur wächst.

<sup>1)</sup> Ladenburg, Privatmittheilung.

Fassen wir die Resultate dieses letzten Versuches kurz zusammen, so ergibt sich, dass beim Hindurchleiten von Spartein durch ein dunkelrothglühendes Rohr Pyridin,  $\gamma$ -Picolin, sowie in geringer Menge eine hydrirte Base, Aethylen, Propylen, nicht aromatische Kohlenwasserstoffe, Ammoniak und Blausäure auftreten.

Für die Constitution des Sparteins ergibt sich aus den vorliegenden Untersuchungen zunächst, dass dieses Alkaloid ebenfalls ein Pyridinabkömmling ist. Da nun bei den verschiedenartigen Zersetzungen nur ganz einfache Pyridinbasen entstanden sind, auch aromatische Verbindungen nicht aufzufinden waren, ist wohl der Schluss gerechtfertigt, dass dem Sparteinmolekül zwei Pyridinkerne zu Grunde liegen, die vielleicht ähnlich wie beim Nicotin verkettet sein mögen. Die Unmöglichkeit, durch Oxydation zu Pyridincarbonsäuren<sup>1)</sup> zu gelangen, sowie die Thatsache, dass es nur gelingt, noch zwei Wasserstoffatome<sup>1)</sup> an das Sparteinmolekül zu addiren, weisen weiter darauf hin, dass hydrirte Kerne vorliegen. Von Seitenketten ist ferner nachgewiesen eine an Stickstoff gebundene Methylgruppe; und eine Methylgruppe an einem Pyridinkerne in  $\gamma$ -Stellung. Eine Seitenkette mit drei Kohlenstoffatomen ist wahrscheinlich.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Kiel, im März 1888.

### 138. E. Dürkopf und M. Schlaugk: Ueber ein Parvolin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. März.)

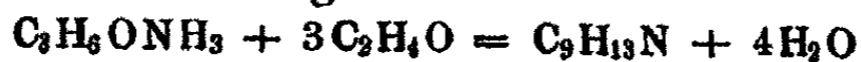
Die von dem einen von uns<sup>2)</sup> aufgefundene Methode zur Darstellung von Pyridinbasen hat bisher nur zur Gewinnung des Aldehydcollidins Anwendung gefunden. Mit Leichtigkeit liessen sich grössere Mengen dieser Base durch Erhitzen von Aldehydammoniak und Paraldehyd gewinnen. Es war anzunehmen, dass durch Anwendung eines höheren oder niederen Aldehyds entsprechende Homologe des Pyridins erhalten werden könnten. Zunächst wurde nun versucht, auf diese Weise das Parvolin darzustellen; statt Acetaldehydammoniak wurde

<sup>1)</sup> Felix Ahrens, diese Berichte XX, 2219.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 444.



also Propionaldehydammoniak angewendet und dasselbe mit Paraldehyd im Verhältniss der Gleichung:



in Einschmelzröhren etwa 10 Stunden lang auf  $210^\circ$  erhitzt. Beim Öffnen zeigen die Röhren keinen oder nur sehr geringen Druck. Das Reactionsproduct bildet eine dunkle, rothbraune, ölige Masse, welche auf dem bei der Reaction entstandenen Wasser als deutlich abgegrenzte Schicht schwimmt. Um aus demselben die Base zu erhalten, wurde der Röhreninhalt mit Wasserdampf destillirt, das wässerige Destillat mit Salzsäure stark sauer gemacht und bis zur Syrupsdicke eingeeengt. Das zurückbleibende salzsaure Salz wurde mit Kali zerlegt, die Base abgehoben und nach dem Trocknen mit Kali der fractionirten Destillation unterworfen. Aus 16 Röhren wurden auf diese Weise 75 g trockne Rohbase erhalten, die jedoch zum Theil aus Collidin und nicht näher untersuchten, niedriger siedenden Basen, sowie schwer zu entfernenden Kohlenwasserstoffen bestand.

Trotzdem nun die Destillation häufig wiederholt wurde, wollte es nicht gelingen, eine constant siedende Fraction abzuscheiden, welche den für das Parvolin vermutheten Siedepunkt von etwa  $190^\circ$  zeigte; der Versuch, das Parvolin durch Fractioniren aus dem Basengemisch zu isoliren, musste also aufgegeben werden. Es war daher von grossem Vortheil, dass in dem Quecksilberdoppelsalz eine Verbindung gefunden wurde, welche zur Reinigung der Base geeignet war.

Im Gegensatz zum Collidin bildet nämlich das Parvolin ein gut krystallisirendes, in kaltem Wasser beinahe unlösliches Quecksilberdoppelsalz.

Die Fractionen von  $180^\circ$  bis  $200^\circ$  wurden nun in dieses Salz übergeführt, nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war dasselbe vollständig rein, wie die wiederholten Schmelzpunktbestimmungen ergaben. Das so erhaltene Quecksilbersalz wurde durch Kali zerlegt und die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben; von dem wässerigen Destillat wurde die oben auf schwimmende Oelschicht abgehoben, mit Kali getrocknet und destillirt; dieselbe ging glatt bei  $188^\circ$  über.

Die Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung bestätigten die Reinheit der vorliegenden Base:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$		Gefunden	
		I.	II.
C	80.00	79.86	— pCt.
H	9.63	9.84	— „
N	10.37	—	10.33 „

Die Base bildet eine klare, wasserhelle, stark lichtbrechende, bewegliche Flüssigkeit, die auch nach längerem Stehen gänzlich unverändert bleibt; sie hat einen milden, angenehm süsslichen Geruch,



ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem; in vollständig trockenem Zustande reagirt sie nicht alkalisch, wohl aber in feuchtem.

Das spezifische Gewicht ist bei  $0^{\circ} = 0.94185$ ,  
bei  $16^{\circ} = 0.92894$ , bezogen auf  
Wasser von  $+4^{\circ}$ .

Das Quecksilberdoppelsalz, welches, wie schon erwähnt, zur Reinigung der Base benutzt wurde, hat die Formel:  $C_9H_{13}NHCl, 3HgCl_2$ ; durch Umkrystallisiren ist es leicht zu reinigen und hat, bei  $100^{\circ}$  getrocknet, den Schmelzpunkt  $116^{\circ}$ ; es bildet lange, glänzende, rein weisse, spiessige Nadeln, aus verdünnten Lösungen fällt es in kleinen, gut ausgebildeten Tafeln von rhombischem Typus. Elementaranalyse, Chlor- und Quecksilberbestimmung lieferten folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden		
für $C_9H_{13}NHCl, 3HgCl_2$		I.	II.	III.
C	10.96	11.10	—	— pCt.
H	1.42	1.66	—	— „
Cl	25.17	—	24.91	— „
Hg	60.97	—	—	60.73 „

Das Platindoppelsalz schmilzt bei  $184^{\circ}$ , ist leicht löslich in Wasser; aus concentrirter Lösung fällt es in spiessförmigen, blättrigen Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind, aus verdünnter Lösung in gut ausgebildeten, tafelförmigen, grossen Krystallen mit triklinem Typus, von der Farbe des Kaliumbichromates.

Elementaranalyse und Platinbestimmung ergaben:

Berechnet		Gefunden	
für $(C_9H_{13}NHCl)_2 PtCl_4$		I.	II.
C	31.83	31.61	— pCt.
H	4.12	4.24	— „
Pt	28.63	—	28.62 „

Das Goldsalz schmilzt, über Schwefelsäure getrocknet, bei  $86^{\circ}$  bis  $87^{\circ}$ , ist leicht löslich in Wasser; es fällt zuerst ölig aus, die Oeltropfen erstarren nach längerem Stehen krystallinisch. Ist die Lösung mässig concentrirt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Gewirr zarter, glänzender Nadeln aus, dagegen aus sehr verdünnter Lösung äusserst dünne, rhombenförmige Flittern mit lebhaftem Glanz und citronengelber Farbe.

Das Pikrat hat den Schmelzpunkt  $152^{\circ}$ , ist sehr leicht löslich in Wasser, bildet zarte rhombische Blättchen mit lebhaftem Glanz.

#### Oxydation des Parvolins.

Um einen Einblick in die Constitution des Parvolins zu erhalten, wurde dasselbe der Oxydation mittels Kaliumpermanganat unterworfen. Das Oxydationsmittel wurde in 2procentiger Lösung angewendet und

die Base bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen; es ist sofort eine wenn auch nur geringe Reaction zu bemerken. Zugleich tritt ein unangenehmer, brennender Geruch auf, der immer schwächer wird, je weiter die Oxydation fortschreitet. Die Oxydation wurde durch Erwärmen im Wasserbade beschleunigt; nach Verlauf von 4 bis 5 Tagen ist dieselbe beendet.

Nachdem das Manganhydroxyd entfernt war, wurde das Kalisalz der entstandenen Säure, welches in Alkohol unlöslich ist, durch Kupferacetat in das schwer lösliche Kupfersalz übergeführt. Dasselbe fällt erst beim Erwärmen vollständig aus und bildet ein schön himmelblaues, krystallinisches Pulver. Das Kupfersalz wurde mit Wasser aufgenommen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; die so erhaltene Säure ist in kaltem wie in warmem Wasser schwer löslich; sie scheidet sich beim Einengen ihrer Lösung auf der Oberfläche krystallinisch aus, bildet kleine, dünne, rhombische Schüppchen und hat das Aussehen eines äusserst zarten, rein weissen, seideglänzenden Krystallpulvers. Der Schmelzpunkt liegt bei  $225^{\circ}$ . Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche auf eine Methylpyridindicarbonsäure stimmten:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_5H_2NCH_3(COOH)_2$	I.	II.
C	52.45	52.28	52.39 pCt.
H	3.85	4.04	4.16 »

Demnach muss das vorliegende Parvolin ein Dimethyläthylpyridin, also ein Trisubstitutionsproduct des Pyridins sein.

Es wurde nun weiter versucht, die drei Alkylgruppen der Base zu oxydiren, und auf diese Weise zu der dem Parvolin entsprechenden Tricarbonsäure zu gelangen. Bei der Oxydation wurde ganz analog wie vorher verfahren, nur wurde entsprechend mehr Oxydationsmittel verwandt. Das Kalisalz der neu entstandenen Säure ist ebenfalls unlöslich in Alkohol. Es hatte sich jedoch in geringer Menge noch eine andere Säure gebildet, deren Natur aber noch nicht aufgeklärt ist; das Kalisalz dieser Säure löst sich leicht in Alkohol und konnte auf diese Weise bequem entfernt werden.

Das Kalisalz der Tricarbonsäure wurde ebenfalls in das Kupfersalz übergeführt, aus kalter Lösung fällt es allmählich als grüner, krystallinischer Niederschlag, durch Erwärmen wird die Fällung beschleunigt, und der Niederschlag bekommt ein flockiges Aussehen. In Wasser ist dieses Kupfersalz so gut wie unlöslich. Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff wurde daraus eine Säure erhalten, die in heissem Wasser leicht, in kaltem nicht schwer löslich ist; bei hinreichender Concentration ihrer wässrigen Lösung scheidet sie sich in harten, kugeligen Krystallaggregaten aus; sie schmilzt unter Aufschäumen bei  $318.7^{\circ}$  (corr.). Die über Schwefelsäure getrocknete

Substanz wurde der Elementaranalyse unterworfen, dieselbe führte zu einer Säure von der Formel:  $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$	I.	II.
C	38.87	38.69	38.82 pCt.
H	3.60	3.53	3.63 »

Schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt eine schön blutrothe Färbung, Eisenchlorid eine Gelbfärbung und schwefelsaures Kupfer giebt nach längerem Stehen einen blauen krystallinischen Niederschlag.

Die Resultate der Elementaranalysen entsprechen einer Pyridin-tricarbonensäure mit 2 Molekülen Krystallwasser; obgleich alle 6 möglichen Pyridin-tricarbonensäuren bekannt sind, ist es uns doch nicht gelungen, die neue Säure mit einer von diesen sicher zu identificiren. In ihrem ganzen Verhalten zeigt sie grosse Uebereinstimmung mit der Carbodinicotinsäure ( $\alpha$ - $\beta$ - $\beta'$ -Stellung der Carboxylgruppen), welche von Jul. Weber<sup>1)</sup> beschrieben ist. Diese Säure soll bei 323° schmelzen, mit 1½ Molekülen Wasser krystallisiren und in kaltem Wasser schwer löslich sein. Die oben erwähnten Unterschiede zwischen unserer und der Weber'schen Säure gestatten vorläufig noch nicht, eine Identität dieser Säuren anzunehmen. In späteren Arbeiten werden wir Gelegenheit nehmen, in dieser Hinsicht Aufklärung zu schaffen.

### 139. Eug. Bamberger und W. Lodter: Zur Charakteristik partiell hydrirter aromatischer Substanzen.

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

(Eingegangen am 2. März.)

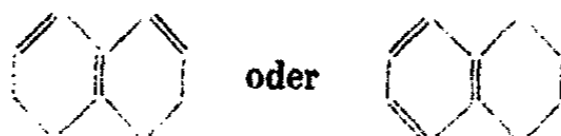
Es fehlt an Methoden, um den chemischen Ort additionaler Wasserstoffatome in aromatischen Substanzen zu ermitteln; wer sich z. B. vor die Frage gestellt sieht, welche Kohlenstoffatome von den beim Hydriren des Naphtalins eintretenden Wasserstoffatomen aufgesucht werden, wird um ein Mittel verlegen sein, dieses Problem auf experimentellem Wege zu lösen.

Der Eine von uns hat diesen Mangel gelegentlich seiner Untersuchungen über hydrirte Basen empfunden. Nachdem festgestellt worden war, dass die beiden Naphtylamine unter geeignet gewählten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 241, 11.

Bedingungen vier Atome Wasserstoff aufnehmen<sup>1)</sup>, stand man der Frage gegenüber: treten die letzteren in beide Benzolkerne des Naphthalinmoleküls ein, oder ist einer von ihnen — als der allein hydrirte — bevorzugt? mit andern Worten: gehören die entstandenen Hydrobasen der Klasse der partiell hydrirten oder derjenigen der erschöpfend hydrirten Substanzen an?

Die nachfolgenden Resultate — als nothwendige Vorarbeit den Untersuchungen über hydrirte Basen vorausgehend — sind die Frucht von Bemühungen, die oben berührte Frage, ob in den Hydronaphtylaminen ein gemischt secundär-tertiärer oder aber ein secundärer und ein tertiärer Ring



enthalten ist, auf möglichst allgemein gültigem und daher zuverlässigem Wege zu entscheiden.

Dass sich partiell und vollständig hydrirte Körper durch ihr Verhalten gegen Brom unterscheiden, ist durchaus nicht neu; wir erinnern nur an die Beobachtungen, welche erst vor kurzem von v. Baeyer<sup>2)</sup> über die an die ungesättigten Körper der Fettreihe erinnernde Bromadditionsfähigkeit der Tetrahydroterephthalsäure und der Hydrophthalsäure gemacht sind, Beobachtungen, denen sich das ähnliche Verhalten der Terpene, des Nicotins und mancher anderer partiell hydrirter Körper an die Seite stellen liesse.

So wichtig aber diese Reactionserscheinungen sind, so stehen sie doch bisher zu vereinzelt, um zur Diagnose partiell hydrirter Körper verwendet werden zu dürfen; die Beziehungen zwischen Hydrirungsstufe und Bromaddition mussten erst auf das breite Fundament eines umfassenderen Beobachtungsmaterials, welches womöglich in dieser Richtung noch nicht untersuchte Gebiete zu berühren hatte, gestellt werden, ehe sie zur Entscheidung der Constitutionsfrage hydrirter Basen herangezogen werden durften<sup>3)</sup>.

Wir haben unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise den partiell hydrirten, hochmolecularen Kohlenwasserstoffen zugewendet, einmal, weil sie durch die kürzlich mitgetheilte Methode ein mühelos zugängliches und daher verlockendes Material geworden sind, dann aber, weil sie — abgesehen von den Terpenen — in Bezug auf ihr Verhalten gegen Brom bisher nicht geprüft zu sein scheinen. Es kam

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte XX, 2915.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1807, 1810.

<sup>3)</sup> Letztere Frage kann — wie ich demnächst zeigen werde — auch auf dem Wege der Oxydation eindeutig gelöst werden. Bamberger.

hinzu, dass gerade diese Gruppe nach der Vermuthung G. Kraemer's<sup>1)</sup> unter den Kohlenwasserstoffen des Erdöls vertreten zu sein scheint und die Form der Bromadditionsproducte — welche zum grossen Theil durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind — ist vielleicht diejenige, welche es am ehesten gestattet, sie aus dem Gewirr verwandter Substanzen des Petroleums herauszuarbeiten.

Die von uns der Einwirkung des Broms ausgesetzten Substanzen waren die folgenden:

Naphtalindihydrür, Acenaphtentetrahydrür, Diphenyldihydrür, Bromdiphenyldihydrür, Diphenyltetrahydrür, Retentetrahydrür, Phenanthrentetrahydrür, Cantharsäure, Isonicotin und Dimethylpiperidäin.

Die Methode der Bromirung war in allen Fällen die gleiche; die Substanz wurde in Chloroform gelöst und bei 0° mit der berechneten Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, tropfenweise versetzt. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit in der Kältemischung gestanden hatte, liess man Chloroform und eventuell im Ueberschuss vorhandenes Brom abdunsten und isolirte das Reactionsproduct in nachher zu beschreibender Weise. Bei einem Theil der genannten Substanzen mussten wir uns, da für quantitative Versuche nicht genügende Materialmengen zur Verfügung standen, mit einer qualitativen Prüfung begnügen, welche jedoch — wie wir ausdrücklich betonen — die Bromadditionsfähigkeit mit voller Sicherheit zu entscheiden gestattet.

Es hat sich ergeben, dass die oben angeführten Körper schon bei 0° in Chloroformlösung momentan Brom absorbiren unter Erzeugung von Additionsproducten, welche sämmtlich dadurch charakterisirt sind, dass sie das aufgenommene Brom mit der grössten Leichtigkeit beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in Form von Bromwasserstoffsäure wieder entlassen.

Fügt man der Reihe der von uns geprüften Körper noch die in gleicher Richtung schon früher untersuchten hinzu: nämlich Tetrahydroterephthalsäure, Dihydrophthalsäure, Nicotin und endlich die Körper aus der Gruppe der Terpene und Campher, so ist die Anzahl der gleichartig reagirenden Substanzen stattlich genug, um die Aufnahmefähigkeit für Brom unter Bildung von Additionsproducten im Allgemeinen als eine Eigenschaft partiell hydrirter aromatischer Substanzen zu betrachten.

Um das auf die Zugehörigkeit zu dieser Körperklasse zu prüfen, wird man einfach in der Weise zu verfahren haben, dass man eine Probe des fraglichen Products in Chloroform löst und mit einer stark verdünnten Lösung von Brom in Chloroform unter Kühlung versetzt; verschwindet die Farbe des Halogens und scheidet der in absolutem Alkohol gelöste und zur Entfernung anhaftenden Broms zuvor mit schwefliger Säure behandelte Verdunstungsrückstand beim Erwärmen

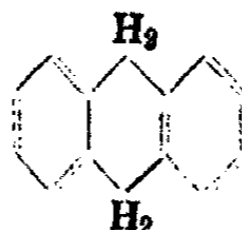
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 607.

mit alkoholischem Kali Kaliumbromid ab, so ist damit die geprüfte Substanz zwar nicht mit Sicherheit als partiell hydrirte erkannt — denn auch andere zeigen bisweilen das nämliche Verhalten — wohl aber macht das Ausbleiben der fraglichen Reaction die Zugehörigkeit zu jener Gruppe sehr unwahrscheinlich <sup>1)</sup>.

Ist die betreffende Substanz nicht in Chloroform löslich, so ist das Verfahren natürlich in geeigneter Weise zu modificiren <sup>2)</sup>.

Da der obige Satz vorzugsweise aus partiell hydrirten Kohlenwasserstoffen abgeleitet ist, so gilt er auch vorzugsweis für diese Körperklasse.

So ergibt z. B. die mit negativem Resultat ausgeführte Prüfung beim Anthracendihydriir, dass seine additionellen Wasserstoffatome dem mittleren Benzolring angehören, seine Constitution also durch das Schema



wiedergegeben ist.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass die Erscheinungen der Bromaddition häufig von gleichzeitig stattfindenden Substitutionprocessen begleitet werden, die indess in den von uns beobachteten Fällen — so besonders bei den Hydriiren des Diphenyls — quantitativ erheblich gegen jene zurücktreten, gleichwohl aber auch bei sorgfältigster Ueberwachung nicht verhindert werden können; man findet daher oft einen Theil des zugeführten Broms in dem Reactionsproduct in einer durch alkoholisches Kali nicht angreifbaren Form wieder.

Da aber diese accessorischen Substitutionsvorgänge die Erkenntniss der Additionsfähigkeit nicht beeinträchtigen, so ist der Werth der beschriebenen Reaction als diagnostisches Mittel durch sie nicht gefährdet.

<sup>1)</sup> Nach den Resultaten, welche die Oxydationsversuche des vierfach hydrirten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins ergeben haben, scheinen die molecularen Festigkeitsverhältnisse durch den Process der Wasserstoffaddition derart geändert zu werden, dass man ganz andere Oxydationsproducte fixiren kann, wie bei der Anwendung der wasserstoffärmeren Muttersubstanzen. Ich gedenke daher auch die hydrirten Kohlenwasserstoffe auf ihr Verhalten gegen oxydirende Agentien zu prüfen. Bamberger.

<sup>2)</sup> Hervorzuheben ist, dass die Bromadditionsfähigkeit bei partiell hydrirten Säuren zuweilen von der Form abhängig ist, in welcher sie der Einwirkung des Halogens ausgesetzt werden; so nimmt — nach freundlicher Privatmittheilung des Hrn. Prof. v. Baeyer — Dihydroterephthalsäure selbst kein Brom auf, wohl aber ihr Aether und ihr Chlorid.

*Naphtalindihydrärdibromid, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>.*

Das Verhalten des hydrirten Naphtalins gegen Brom ist schon früher von uns<sup>1)</sup> bei anderer Gelegenheit beschrieben worden. Es nimmt schon unter 0° ein Molekül auf unter Bildung des in prachtvollen Prismen vom Schmelzpunkt 73,5° krystallisirenden Dihydrönaphtalindibromids, welches durch alkoholisches Kali — ohne dass man zu erwärmen braucht — glatt in Naphtalin und Bromwasserstoff gespalten wird. — Experimentelles Detail und analytische Belege findet man an der bezeichneten Stelle.

*Dihydroacenaphtendibromid, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>.*

Tetrahydroacenaphten, ein erst kürzlich von uns dargestellter Kohlenwasserstoff<sup>2)</sup>, absorhirt Brom nicht minder leicht wie das zweifach hydrirte Naphtalin. Man lässt unter sorgfältiger Kühlung mit Eis und Kochsalz 4,5 g Brom (1 Molekül) zu 5 g (1 Molekül) desselben — beide sind in Chloroform gelöst — hinzutropfen; die Farbe des Broms verschwindet augenblicklich; die Flüssigkeit nimmt Anfangs eine rosenrothe Färbung an, um zum Schluss hellgelb zu werden. Während der ganzen Operation entweicht reichlich Bromwasserstoff.

In dem Masse, als das Chloroform verdunstet, scheiden sich rosettenförmig angeordnete Krystallnadeln ab, welche aus dem Oel, in welchem sie eingebettet sind, herausgenommen und durch poröses Porzellan gereinigt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus kochendem Benzol nehmen sie den constanten Schmelzpunkt 138° an. Sie werden in glasglänzenden dicken Tafeln oder kurzen, stark lichtbrechenden Prismen erhalten, welche sehr schwierig in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, sehr leicht in Benzol, Aether und Chloroform — schon in der Kälte — löslich sind.

Die Analyse führte zur Formel C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>:

0,2555 g lieferten 0,304 Bromsilber entsprechend 0,1294 g Brom.

3,2642 g lieferten 0,3127 Bromsilber entsprechend 0,1330 g Brom.

	Berechnet	Gefunden	
	für C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub>	I.	II.
Br	50,63	50,64	50,34 pCt.

Hr. Prof. Groth hatte die Güte, die Krystallform des Dihydroacenaphtendibromids in seinem Institut bestimmen zu lassen. Hr. H. Mayer theilte uns über die von ihm ausgeführten Messungen folgendes mit:

*Dihydroacenaphtendibromid.*

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0,9996 : 1 : 1,0837.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1705, 3075.

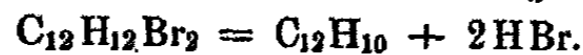
<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3077.

Beobachtete Formen: (001)  $\infty P$ , (101)  $\bar{P}\infty$ , (011)  $\bar{P}\infty$ , (110)  $\infty P$  untergeordnet und oft fehlend. Der Habitus der Krystalle ist derjenige quadratischer Tafeln mit herrschender Basis; die Randflächen (101) (011) weichen nur um 1' von den Winkeln einer tetragonalen Pyramide ab.

	Beobachtet	Berechnet
(001) (101) =	$47^{\circ} 19'$	—
(001) (011) =	$47^{\circ} 18'$	—
(011) (101) =	$62^{\circ} 37'$	$62^{\circ} 37\frac{1}{2}'$
(110) ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) =	$89^{\circ} 54'$ approx.	$89^{\circ} 59'$

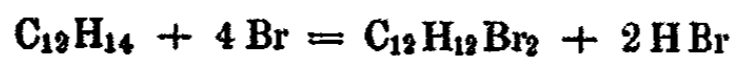
Optische Axenebene  $\parallel$  (100); durch (001) ist die stumpfe Mittel-  
linie sichtbar.

Dass das Einwirkungsproduct von Brom auf Tetrahydroacenaphten wirklich die in der Formel  $C_{12}H_{12}Br_2$  gegebene Zusammensetzung besitzt, geht nicht sowohl aus den Resultaten der Analyse, welche sich allenfalls auch mit einem um zwei Wasserstoffatome reicheren Product vereinigen liessen, als vielmehr aus der Spaltung des Körpers hervor. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali zerfällt er glatt in Acenaphten und Bromwasserstoff entsprechend der Gleichung:



Das gebildete Acenaphten scheidet sich aus der vom Bromkalium abfiltrirten Flüssigkeit nach hinreichendem Abdestilliren des Lösungsmittels in kleinen weissen Nadeln aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt  $94-95^{\circ}$  zeigen. Systematische Untersuchung der nachfolgenden Krystallanschüsse zeigte, dass das Acenaphten neben der Bromwasserstoffsäure das einzige Product der Reaction ist.

Die Bildung des schön krystallisirenden Bromids  $C_{12}H_{12}Br_2$ , welches jetzt als Dihydroacenaphtendibromid bezeichnet werden darf, erfolgt also im Sinne folgender Zeichen:



und erklärt sehr einfach die schon bei Beginn des Bromzusatzes bemerkbare Entwicklung von Bromwasserstoff.

#### Gebromtes Acenaphten, $C_{12}H_9Br$ .

Der Process der Bromaufnahme unter gleichzeitigem Verlust der Hälfte des additionellen Wasserstoffs ist indess nicht der einzige, welcher sich bei der Einwirkung von Brom auf vierfach hydrirtes Acenaphten abspielt. Schon oben wurde bemerkt, dass die Krystallnadeln des Dihydroacenaphtendibromids in einem Oel eingebettet sind. Dasselbe — zu reichlich gebildet, um vernachlässigt werden zu dürfen — dunstet über Schwefelsäure noch erhebliche Mengen Brom-



wasserstoff ab. Um ihm alles additionell eingeführte Brom zu entziehen, kochte man es mit alkoholischem Kali einige Zeit am Rückflusskühler; dann wurde der Alkohol abdestillirt, Wasser hinzugegeben, mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat der Aetherrückstand — ein gelbes Oel — fractionirt. Es geht nahezu vollständig zwischen 302 und 307° (710 mm) als zähflüssiges, schwach gelbes Liquidum über, welches sich bromhaltig erwies. Die Analyse ergab:

0.3506 g lieferten 0.27 g Bromsilber, entsprechend 0.1149 g Brom.

Ber. für $C_{12}H_9Br$	Gefunden
Br 34.3	32.8 pCt.

Es ist also sicher, dass neben der oben nachgewiesenen Addition ein Theil des Broms substituierend eingetreten ist, — wie es scheint, unter Bildung eines Monobromacenaphtens, dessen etwas zu niedrig gefundener Bromgehalt auf geringe — nach Obigem zu erwartende — Beimengungen von Acenaphten und seinem Tetrahydroderivat zurückzuführen sein dürfte.

*Tetrahydrodiphenyldibromid,  $C_{12}H_{10}$ , 4H, 2Br.*

Tetrahydrodiphenyl<sup>1)</sup> absorbirt Brom unter den beim Hydroacenaphten angegebenen Bedingungen mit grosser Begierde. Man wendete auf 7.5 g des Kohlenwasserstoffs 8 g Brom an, — Mengen, welche im Verhältniss der Moleculargewichte stehen. Die braune Farbe verschwindet anfangs sofort, zum Schluss etwas langsamer und unter schwacher Bromwasserstoffbildung, — ein Zeichen, dass auch hier die Erscheinung der Addition durch gleichzeitige Substitutionsvorgänge getrübt wird (s. unten). Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde das rückständige Oel in Aether aufgenommen, mit verdünntem Natriumcarbonat gewaschen, getrocknet und durch längeres Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure vom Aether befreit. Es stellt ein gelbes, in Alkohol schwer, in Aether und Chloroform leicht lösliches Liquidum dar, welches auch nach wochenlangem Stehen bei strenger Winterkälte keine Neigung zum Erstarren verrieth. Da eine Reinigung auf dem Wege der Destillation ausgeschlossen ist, — es spaltet schon bei gelindem Erwärmen Bromwasserstoff ab, — so wurde es direct analysirt:

0.4275 g gaben 0.5116 g Silberbrom, entsprechend 0.2177 g Brom.

Ber. für $C_{12}H_{14}Br_2$	Gefunden
Br 50.3	50.92 pCt.

<sup>1)</sup> Bambergcr und Lodter, diese Berichte XX, 3077.

*Dihydrodiphenyl, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>.*

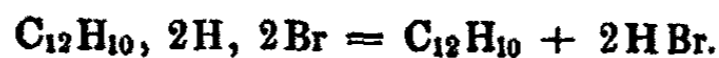
10 g Tetrahydrodiphenyldibromid wurden in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Kali erhitzt und nach beendigter Einwirkung ein Dampfstrom durch die mit Bromkalium reichlich durchsetzte Flüssigkeit gesendet, welcher den gebildeten Kohlenwasserstoff in schwach gelblichen Oeltropfen fortführt. Das zuerst übergehende, alkoholhaltige und daher klare Destillat wurde bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbad verdunstet, das rückständige Oel mit den später übergehenden, wässrigen Antheilen vereinigt und dem gesammten Destillat der suspendirte Kohlenwasserstoff mit Aether entzogen. Bei einem Destillationsversuch zeigte sich, dass neben öligem Dihydrodiphenyl auch etwas festes Diphenyl gebildet war, — deshalb, weil dem der Zersetzung mit alkoholischem Kali unterworfenen Tetrahydrodiphenyldibromid geringe Mengen gebromten Products (s. oben) beigemischt waren, deren Bildung sich durch die angedeutete Bromwasserstoffentwicklung erklärt und welche bei der Zersetzung mit Kali Veranlassung zur Entstehung des Diphenyls geben.

Das flüssige Dihydrodiphenyl, welches auch wie der um zwei Wasserstoffatome reichere Körper diphenylartig riecht, siedet bei etwa 247—249° und lässt sich vom starren Diphenyl auch durch die dem letzteren fehlende Fähigkeit der Bromaddition unterscheiden.

*Dihydrodiphenyldibromid, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>.*

Das als Rückstand der ätherischen Lösung hinterbleibende Dihydrodiphenyl wurde sofort weiter bromirt; es nimmt das Halogen in Chloroformlösung augenblicklich auf, ohne dass hier störende Substitutionsvorgänge bemerkbar wären.

Das Dihydrodiphenyldibromid, ein gelbes, schon bei gelindem Erwärmen Bromwasserstoff aushauchendes Oel, das keine Neigung zum Erstarren zeigte, wurde mit alkoholischem Kali zerlegt und die Bruchstücke in früher angegebener Weise isolirt. Man erhält so als Product der Dampfdestillation ein farbloses Oel, welches noch die geringe Menge gebromten Dihydrodiphenyls enthält, welche (s. oben) auch dem Dihydrodiphenyl beigemischt waren und aus diesem Grunde nicht fest wird. Man kann die letzteren aber leicht durch kurzes Sieden in Diphenyl und Bromwasserstoff zerlegen; destillirt man daher — nachdem dies geschehen — so geht das ganze Product der Zerlegung mit Kali als farbloses, bei 254° siedendes, sofort zu weissen Blättern reinen Diphenyls vom Schmelzpunkt 70° erstarrendes Oel über. Die Zersetzung des Dihydrodiphenyldibromids entspricht also folgender Gleichung:



*Monobromtetrahydrodiphenyldibromid, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br, 4H, 2Br.*

Die Einwirkung des Broms auf Tetrahydrodiphenyl ist mit der Aufnahme zweier Atome nicht erschöpft; die folgenden treten aber nicht additionell, sondern substituierend ein; daher verbleibt dem Molekül ein Theil des absorbirten Halogens in einer durch alkoholisches Kali nicht eliminirbaren Form.

4.5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in früher angegebener Weise mit 9 g Brom behandelt; während der Operation findet reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein dunkelrothes Oel, welches beim Verreiben mit etwas Aether reichliche Mengen weisser Krystallnadeln absetzt, die sich bei längerem Stehen so erheblich vermehren, dass sie zum Schluss nur mit geringen Mengen Oel durchtränkt sind. Nach dem Absaugen auf Porzellan werden sie mit kaltem Aether gewaschen und aus kochendem mit Benzol versetztem Alkohol umkrystallisirt. Sie schiessen in prachtvoll glasglänzenden, stark lichtbrechenden Tafeln vom constanten Schmelzpunkt 134° an, welche in Alkohol sehr schwer, schwierig auch in Aether, leichter in Chloroform und heissem Benzol löslich sind. Die Analyse ergab die Formel C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>3</sub>.

0.3875 g gaben 0.5462 g AgBr.

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>3</sub>	Gefunden
Br 60.4	59.98 pCt.

Die im Institut des Hrn. Prof. Groth ausgeführte krystallographische Untersuchung ergab folgende Resultate:

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.6998 : 1 : 0.5376.$$

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} b &= [010] \infty \check{P} \infty, & a &= [100] \infty \bar{P} \infty \\ p_1 &= [140] \infty \check{P} 4, & p_2 &= [160] \infty \check{P} 6 \\ q &= [101] \bar{P} \infty, & q &= [111] P \end{aligned}$$

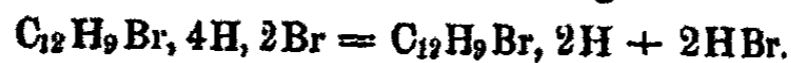
	Beobachtet	Berechnet
(100) : (101)	*52° 28'	—
(101) : (111)	22° 47'	23° 5'
(111) : ( $\bar{1}11$ )	68° 15'	68° 10'
(100) : (140)	*70° 20 $\frac{1}{2}$ '	—
(100) : (160)	77° 4 $\frac{1}{2}$ '	76° 36'

Die kleinen farblosen Krystalle bilden dünne Tafeln durch Vorwalten des Brachypinakoids. Spaltbarkeit (100) vollkommen. Optische Axenebene dieselbe Fläche.

Die Krystalle zeigen die seltene Erscheinung der anormalen Dispersion.

*Monobromdihydrodiphenyl, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br, 2H.*

Das gebromte Tetrahydrodiphenyldibromid zersetzt sich mit alkoholischem Kali entsprechend der Gleichung:



Die Isolirung des Monobromdihydrodiphenyls ergibt sich aus dem Vorhergehenden. Es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als gelbes Oel, welches durch Destillation nicht gereinigt werden kann, denn es zersetzt sich dabei vollständig in Diphenyl und Bromwasserstoff:



Bei einem Destillationsversuch entwichen Ströme von Bromwasserstoff und es destillirte bei 254° reines, vollkommen blättrig krystallinisch erstarrendes Diphenyl, welches direct den richtigen Schmelzpunkt 70° zeigte.

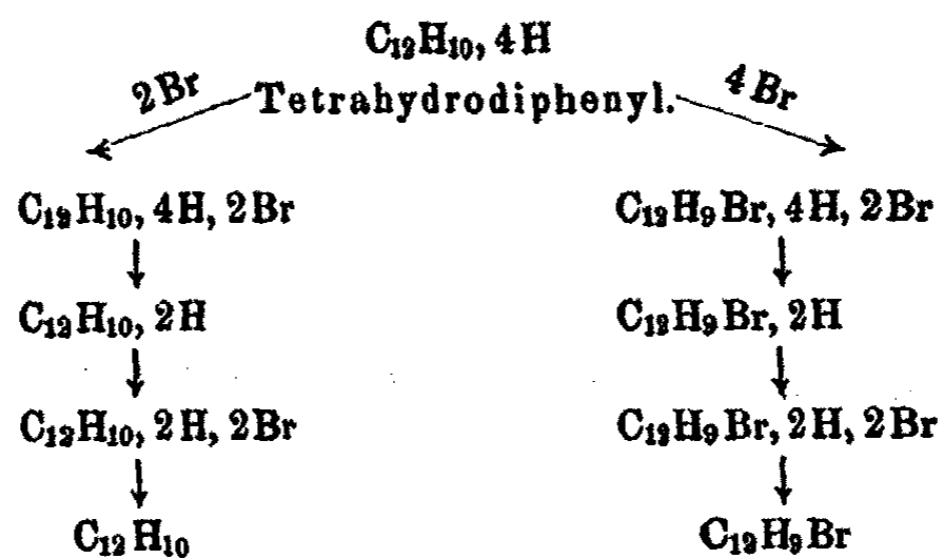
*Monobromdihydrodiphenyldibromid, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br, 2H, 2Br.*

Um zu zeigen, dass auch das gebromte Dihydrodiphenyl in seiner Eigenschaft als partiell hydrirter Körper der Bromaddition zugänglich ist, wurde es mit 2 Atomen des Halogens in Chloroformlösung bei 0° versetzt. Die Absorption findet auch hier momentan statt, ohne dass Entwicklung von Bromwasserstoff zu beobachten wäre; dieselbe entweicht erst nach dem Verdunsten des Chloroforms aus dem hinterbleibenden Oel. Also auch hier wird die Addition von Substitution begleitet. In Folge dessen ist auch das nach erfolgter Spaltung mit Kali als bei 282—286° siedendes, farbloses Oel erhaltene Product kein reines Monobromdiphenyl — es enthält nur 20 pCt. Brom statt statt der geforderten 34.3 — sondern ein Gemisch von ersterem mit Diphenyl.

Wir verfügten über zu wenig Material, um eine Trennung des gebromten Diphenyls von dem begleitenden Kohlenwasserstoff auch nur versuchen zu können; eine für unsere Zwecke auch unnöthige Arbeit, da es uns nur um den Nachweis zu thun war, dass das Monobromdihydrodiphenyl — als partiell hydrirte Substanz — Brom additionell aufnimmt; dieser Nachweis ist sicher erbracht.

Im Anschluss an das Vorhergehende stellen wir die aus Tetrahydrodiphenyl durch systematisch fortgesetzte Anlagerung von Brom und Entziehung von Bromwasserstoff erhaltenen Products tabellarisch

zusammen, um ihre genetischen Beziehungen klarer hervortreten zu lassen:



Obwohl nicht alle der hier angeführten Substanzen in reinem Zustande isolirt werden, lassen doch Bildung und Zersetzung über ihre Zusammensetzung und gegenseitigen Beziehungen keinen Zweifel.

Wir haben schliesslich noch einige partiell hydrirte Körper, deren Menge für quantitative Versuche zu gering war, nach der am Eingang erwähnten Methode auf ihre Bromadditionsfähigkeit geprüft und letztere auch in diesen Fällen mit Sicherheit constatiren können; Gegenstand des Versuchs waren Tetrahydrophenanthren, Tetrahydroreten<sup>1)</sup>, Dimethylpiperidin<sup>2)</sup>, Isonicotin<sup>2)</sup> und Cantharsäure.

Das Verhalten gegen Brom dürfte sich auch zur Entscheidung zwischen den Tropinformeln von Ladenburg und von Merling verwerthen lassen. Fehlende Additionsfähigkeit würde zu Ungunsten der ersteren sprechen.

<sup>1)</sup> Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 3076.

<sup>2)</sup> Für Ueberlassung der betr. Substanzproben sei auch an dieser Stelle den HH. Prof. Ladenburg, Piccard und Weidel herzlich gedankt.

140. Eug. Bamberger und Rud. Müller: Ueber  $\beta$ -Tetrahydrophthylamin.

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

(II. Mittheilung über Hydronaphtylamin.)

(Eingegangen am 2. März.)

$\beta$ -Naphtylamin nimmt bei Behandlung mit Natrium und Amylalkohol — wie bereits in einer kurzen Notiz<sup>1)</sup> mitgetheilt wurde — vier Atome Wasserstoff auf. Mit dieser Addition geht eine radicale Umwandlung seines chemischen Charakters Hand in Hand: keine einzige Eigenschaft der hydrirten Base erinnert mehr an ihre aromatische Abstammung.

Die Eigenschaften des  $\beta$ -Naphtylamins sind bekannt: eine Base von geringer Affinitätsgrösse, ohne ammoniakalischen Geruch, ohne alkalische Reaction, weder fähig Kohlensäure zu fixiren noch Schwefelkohlenstoff zur Bildung eines Sulfocarbaminats aufzunehmen, leicht — schon bei 0° — von salpetriger Säure angreifbar unter Erzeugung einer regulären Diazoverbindung und endlich der Combination mit Diazokörpern zugänglich unter Bildung von Farbstoffen.

Alle diese Eigenschaften hat das  $\beta$ -Naphtylamin durch Aufnahme der Wasserstoffatome eingebüsst: Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin ist eine der stärksten organischen Basen<sup>2)</sup>; es besitzt durchdringend ammoniakalischen, piperidinähnlichen Geruch und stark alkalische Reaction, absorbirt begierig und unter beträchtlicher Wärmetönung Kohlensäure, um damit krystallisirte neutrale und sogar saure Carbonate zu bilden, erzeugt mit Schwefelkohlenstoff schon bei 0° das entsprechende Sulfocarbaminat, welches erst durch Erwärmen — unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff — die Umwandlung in den davon abgeleiteten geschwefelten Harnstoff erleidet, bildet mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe und wirkt bei allen Reactionen, an welchen die basische Atomgruppe betheiligt ist, mit so explosionsartiger Heftigkeit, dass dem Experimentirenden beim Arbeiten damit sorgfältige Kühlung und starke Verdünnung anzuempfehlen ist.

Specielle Erwähnung verdient der Unterschied in der Art der Einwirkung von Diazoverbindungen: während  $\beta$ -Naphtylamin durch dieselben in Farbstoffe übergeführt wird, welche — wenn auch selbst keine echten Azokörper — zu diesen doch in naher Beziehung stehen, entsteht aus

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte XX, 2915.

<sup>2)</sup> Die quantitative Bestimmung der Affinitätsgrösse, die gewiss Interesse verdient, hat Herr Prof. Ostwald freundlichst übernommen; die Resultate werden später mitgetheilt werden.

der hydrirten Base ein gelbes, leicht zersetzbares, sogar explosives Oel, dessen Verhalten keinen Zweifel lässt, dass es jener Klasse aliphatischer Diazoamidverbindungen angehört, deren erste Repräsentanten Baeyer und Jäger<sup>1)</sup> im zweifach methyilirten und äthylirten Diazoamidobenzol kennen gelehrt haben.

Der Gesamtcharakter des  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamins schliesst sich, wie man aus dieser flüchtigen Skizze entnehmen kann, demjenigen aliphatischer Basen an — bis auf einen Punkt: das Verhalten gegen salpetrige Säure. Unter Umständen, bei welchen die Basen der Grubengasreihe in die Alkohole von gleicher Kohlenstoffzahl übergehen, zeigt sich das hydrirte Naphtylamin unangreifbar; ob man es den Operationsbedingungen aussetzt, welche in der aromatischen Reihe Diazotirung zur Folge haben oder aber seine Salze in neutraler Lösung mit äquimolekularen Mengen Natriumnitrit — selbst Tage lang bei Siedetemperatur — digerirt, es geht aus allen diesen Situationen unverändert wieder hervor — höchstens, dass kaum erkennbare Symptome bisweilen eine spurenweise Zersetzung anzeigen. Daher auch die überraschende Thatsache, dass das salpetrigsaure Salz des hydrirten  $\beta$ -Naphtylamins nicht nur in krystallisirter Form isolirbar ist, sondern sogar auskochendem Wasser ohne die geringste Stickstoffentwicklung umkrystallisirt werden kann; die wässrige Lösung wurde Stunden lang im Sieden erhalten und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft: der Rückstand erwies sich als salpetrigsaures  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin mit allen diesem Körper zukommenden Eigenschaften.

Derartiges Verhalten ist unseres Wissens ohne Analogie<sup>2)</sup>. Zwar hat Curtius<sup>3)</sup> durch Wechselwirkung von salzsaurem Benzylamin und salpetrigsaurem Silber in trockenem Aether das salpetrigsaure Salz des Benzylamins — also einer primären Base — in Substanz erhalten und der Eine<sup>4)</sup> von uns hat in Gemeinschaft mit W. Lodter das analoge Naphtobenzylaminnitrit  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2, HNO_2$  — sogar ohne Wasser ausschliessen zu müssen — einfach durch Vermischen der Lösungen von salzsaurem Base und salpetrigsaurem Natrium im Verhältniss gleicher Moleculzahl in schön krystallisirter Form isolirt; aber diese Salze sind von ausserordentlicher Unbeständigkeit; sie zerfallen schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser in den Alkohol gleichen Kohlenstoffgehalts, Stickstoff und Wasser und sind aus diesem Grunde dem hydrirten  $\beta$ -Naphtylamin nicht an die Seite zu stellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 148, 893.

<sup>2)</sup> In dem soeben erschienenen Heft 3 von Band 243 der Liebig'schen Annalen lese ich, dass Ikuta eine aus heissem Wasser umkrystallisirbare Diazo-Verbindung (vom Amidodiphenylamin) erhalten hat.

<sup>3)</sup> Diazoverbindungen der Fettreihe, München 1886.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 257.

Man wird also vergebens nach einer bekannten Kategorie organischer Basen suchen, in welche sich der letztgenannte Körper zwanglos einordnen lässt; die Analogie im Verhalten lässt sich nur bis zu einem gewissen Punkt verfolgen; von da ab hört sie auf.

Die ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit des salpetrigsauren Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamins war uns in einer Beziehung unbequem: sie versperrte den Weg, welcher zum hydrirten Naphtol hätte führen sollen. Zwar hat eine Zersetzung des Nitrits bewirkt werden können, deren Mechanismus klarzulegen, auch vollkommen gelang. Indess vollzieht sich dieselbe nicht in gewöhnlicher Weise, so dass sie zum Ersatz der Amid — durch die Hydroxylgruppe führt, sondern verläuft — auch dieses entbehrt wohl der Analogie — unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Die bezüglichen Versuche werden in einer späteren Abhandlung an geeigneter Stelle Erwähnung finden.

So scheiterte also der Versuch zur Darstellung des  $\beta$ -Tetrahydronaphtols, obwohl wir es nicht an mannigfachen Bemühungen fehlen liessen, dieses — vielleicht reizvollste — Problem der vorliegenden Untersuchung zu lösen; indess scheint dasselbe den bisher gesammelten Erfahrungen zufolge auf dem gewöhnlichen Wege — nämlich von der hydrirten Base aus — überhaupt nicht lösbar zu sein und man wird sich entschliessen müssen, die Darstellung des hydrirten  $\beta$ -Naphtols von einer anderen Seite in Angriff zu nehmen, welche der Eine von uns <sup>1)</sup> am Schluss der ersten Mittheilung bereits angedeutet hat.

Die Veränderung des  $\beta$ -Naphtylamins, welche durch den Process der Wasserstoffaufnahme bewirkt wird, tritt auch in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel hervor: während bei Oxydation des Naphtylamins mit der Aufspaltung des einen Benzolringes eine Auslösung zweier Atome Kohlenstoff — unter Bildung von Phtalsäure — Hand in Hand geht, ist durch die Hydrirung eine derartige Aenderung der molecularen Festigkeitsverhältnisse eingetreten, dass nun die Sprengung eines Benzolringes ohne gleichzeitige Entziehung von Kohlenstoffmaterial möglich ist: man erhält statt Phtalsäure aus hydrirtem  $\beta$ -Naphtylamin eine Säure, in welcher noch sämtliche zehn Kohlenstoffatome des Naphtalins angetroffen werden, die Orthocarbonhydrozimmtsäure

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$ . Ueber die Details dieser Oxydation wird

in einer zweiten Mittheilung Näheres berichtet werden.

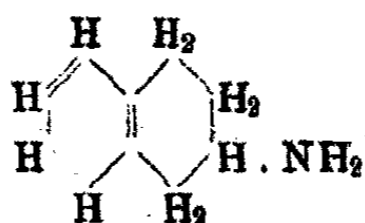
Auch in physiologischer Beziehung ist der Einfluss der additionellen Wasserstoffatome bemerkbar: die hydrirte Base zeigt stark mydriatische Wirkungen, die Hr. Prof. Filehne freundlichst constatirt hat.

<sup>1)</sup> Das Problem ist inzwischen auf dem früher von mir angedeuteten Weg gelöst worden; die betreffenden Resultate gedenke ich demnächst gemeinschaftlich mit W. Lodter mitzutheilen.

Bamberger.



Das ungewöhnliche Verhalten des hydrierten  $\beta$ -Naphtylamins findet seine Erklärung in der eigenartigen Atomgruppierung, welche diesen Körper auszeichnet. Wir werden später den Beweis liefern, dass die vier Wasserstoffatome, welche dem Naphtylamin durch die vermittelnde Wirkung des Natriums incorporirt werden, nur den einen der beiden Benzolkern und zwar den stickstoffführenden aufsuchen; die Constitution der Base ist daher durch das Schema



wiederzugeben, in welchem man die Configuration  $\boxed{\text{C} = \text{H} \cdot \text{NH}_2}$ ,

d. h. ein einem ringförmigen System angehörendes Kohlenstoffatom bemerkt, welches gleichzeitig mit dem Ammoniakrest und mit Wasserstoff beladen ist. Dass die Aufnahme der vier Wasserstoffatome von einer Steigerung der Affinitätsgrösse begleitet ist, kann nach bisherigen Erfahrungen nicht überraschen; denn man weiss, dass mit wachsender Wasserstoffzahl in der Regel — nicht immer — die Basicität zunimmt<sup>1)</sup>. Es war also vorauszusehen, dass das  $\beta$ -Naphtylamin in Folge der Hydrirung seinen Charakter dem der Grubengasbasen nähern würde; dass diese Assimilation sich aber nicht durchgängig vollzieht, dass die Hydrobase gewisse Eigenschaften der Fettkörper gleichwohl vermissen lässt, darf man wohl auf jene eigenartige Atomconfiguration zurückführen, die den letzteren fehlt.

*Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2$ .*

Zur Darstellung der Base haben wir eine lange Reihe vergleichender Versuche ausgeführt, deren Ergebniss in folgender Vorschrift zusammenzufassen ist:

Die kochende Lösung von 15 g käuflichem  $\beta$ -Naphtylamin in 170—180 g wasserfreiem Amylalkohol lässt man in continuirlichem Strahl durch einen Tropftrichter zu 12 g Natrium hinzufließen, welche sich in Scheibchenform in einem langhalsigen, mit gut wirkendem Kühler versehenen Rundkolben befinden; sobald sich das Metall mit hinreichender Flüssigkeitsmenge bedeckt hat, sorgt man durch Wärme-

<sup>1)</sup> Ich erinnere z. B. an das Basicitätsverhältniss von Allylamin zu Propylamin, von Pyrrol zu Pyrrolin und Pyrrolidin, von Indolen zu Hydroindolen, von Pyridinen zu Hydropyridinen etc., welchen dasjenige der Acridine und Hydroacridine widerspruchsvoll gegenübersteht. Bamberger.

zufuhr, dass die Temperatur nicht unter den Siedepunkt des Amylalkohols sinkt. Die anfangs dunkelgelbe bis rothbraune Farbe der Lösung hellt sich während des Kochens auf; Ammoniak entweicht in deutlich nachweisbarer Menge. Nachdem die letzte Natriumpartikel verschwunden ist — wozu etwa 30 Minuten erforderlich sind — wird die heisse Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallmagma von Natriumamylat erstarren würde, in Wasser gegossen und die obere Schicht abgehoben; die untere, eine wässrige Lösung von Natriumhydrat, welche nur geringe Mengen hydrirter Base aufgenommen hat, kann ohne Bedenken vernachlässigt werden; wir haben sie nur bei besonderen Versuchen quantitativer Ausbeutebestimmung berücksichtigt. Ausschütteln der amyalkoholischen Lösung mit verdünnter Salzsäure, wie wir es anfangs versuchten, ist hier nicht am Platz, da das Hydro-naphtylaminchlorhydrat in Amylalkohol ebenso, wenn nicht löslicher ist als in Wasser.

Die Flüssigkeit wird jetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und das Lösungsmittel abdestillirt, bis sich in der Hitze Krystallkrusten abzuscheiden beginnen; lässt man erkalten, so geseht der Kolbeninhalt zu einem Brei, welcher neben salzsaurem Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin noch unverändertes Ausgangsmaterial in Form des Chlorhydrats enthält. Derselbe wird abgesaugt und der dunkelbraun gefärbte Amylalkohol mit Aether ausgewaschen, bis derselbe farblos abläuft.

Die Methode der fractionirten Destillation versagt in diesem Falle ihren Dienst, wenn man die hydrirte Base im Zustande absoluter Reinheit zu haben wünscht; auch nach mehrfach wiederholter Destillation im Vacuum haften ihr — selbst wenn sie den richtigen constanten Siedepunkt zeigt — Spuren unveränderten  $\beta$ -Naphtylamins an, welche sich durch salpetrige Säure und nachherige Combination der entstandenen Diazoverbindung unzweideutig nachweisen lassen.

Leicht dagegen gelingt die Abscheidung der chemisch reinen Hydrobase, wenn man ihre stärkere Basicität als analytisches Hülfsmittel verwerthet und folgendermaassen verfährt:

Das Gemenge der Chlorhydrate wird in wenig heissem Wasser gelöst, mit viel überschüssigem Natron das Basengemisch als braunes Oel abgeschieden, nach dem Verdünnen mit Aether abgehoben und ein mit Wasserdampf gesättigter Kohlensäurestrom unter gleichzeitiger Kühlung mit Wasser — denn die Carbonatbildung ist von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet — durch die ätherische Lösung gesendet; nach 30—40 Minuten — früher ist kaum eine Wirkung bemerkbar — trübt sich die Flüssigkeit, und nun scheidet sich im Verlauf weniger Augenblicke das Carbonat des  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamins in weissen, voluminösen Flocken ab, welche sich beim Umschütteln fast momentan in einen aus glänzenden, weissen Nadelchen bestehenden,

fest an Boden und Wandung haftenden Krystallbrei verwandeln. Nach dem Absaugen und Waschen mit Aether ist das Salz nahezu rein, so dass es überflüssig ist, die Base abermals abzuscheiden und durch Destillation zu reinigen. Bei einem derartigen Versuch, welchen wir zur Prüfung der Methode anstellten, sahen wir die aus dem kohlen-sauren Salz in Freiheit gesetzte Base vom ersten bis zum letzten Tropfen bei der richtigen Temperatur übergehen.

Leitet man den Gasstrom hinreichend lange Zeit durch die ätherische Lösung, so wird eine fast quantitative Trennung beider Basen erreicht; die nicht hydrirte verbleibt als solche in der Flüssigkeit, die hydrirte ist vollständig als Carbonat abgeschieden; um dessen gewiss zu sein, fractionirten wir den Rückstand des ätherischen Filtrats: es ging nahezu reines, in der Vorlage vollständig erstarrendes  $\beta$ -Naphthylamin über, das die Anwesenheit von Spuren des Hydrokörpers, der in Substanz nicht isolirbar war, nur durch seinen eigenthümlichen Geruch verrieth.

Gilt es, chemisch und physikalisch reines  $\beta$ -Tetrahydronaphthylamin darzustellen, so ist eine Destillation nach vorausgegangenem Trocknen über festem Kali, zuletzt über Baryumoxyd unter stark vermindertem Druck — bei circa 30 mm — nicht zu umgehen; bei gewöhnlichem Barometerstand siedet die Base unter partieller Zersetzung, welche sich durch Ammoniak- und Fluorescenzbildung ankündigt; dieselbe ist aber so minimal, dass die Constanz des Siedepunkts dadurch nicht beeinträchtigt wird und daher im Allgemeinen nicht zu berücksichtigen.

Die amyalkoholische Mutterlauge des Gemenges der salzsauren Basen enthält noch so viel Material, dass dasselbe nicht vernachlässigt werden darf; man treibt — um dasselbe zu gewinnen — einen Dampfstrom hindurch, welcher zugleich mit dem Amylalkohol Kohlenwasserstoffe mit sich führt, Producte secundärer Reaction, welche später Erwähnung finden werden; im Rückstande verbleibt das Basengemenge, das wieder durch Kohlensäure getrennt wird.

Die Ausbeute an chemisch reiner Hydrobase beträgt etwa 30 bis 40 pCt. des angewandten Naphtylamins; die fehlende Menge findet man zum grössten Theil in Form eines fadenziehenden, schwarzen Pechs, zum kleineren Theil in Form von intaktem Ausgangsmaterial und später zu besprechenden Nebenproducten wieder. Aendert man die Methode der Darstellung wesentlich ab, indem man z. B. den Amylalkohol durch Aethylalkohol ersetzt oder indem man das Natrium allmählich zur Wirkung bringt, so verringert sich die Ausbeute, im ersteren Falle sogar erheblich.

$\beta$ -Tetrahydronaphthylamin ist eine farblose, wasserhelle, in reinem Zustand fluorescenzfreie Flüssigkeit von verhältnismässig geringer Viscosität, welche bei 16° ein spec. Gewicht von 1.031 zeigt und durch einen intensiv ammoniakalischen, an Pflanzenbasen — speciell Piperidin —

erinnernden Geruch charakterisirt ist, der namentlich beim Verreiben zwischen den Fingern unangenehm stark hervortritt; ihr Dampf verursacht starkes Kratzen im Schlunde. Sie siedet unter einem Druck von 36 mm bei  $162^{\circ}$ , von 710 mm bei  $249.5^{\circ}$  (Therm. i. D.); in letzterem Fall nicht ganz ohne Zersetzung und in Folge dessen mit etwas blauvioletter Fluorescenz und unter geringer Ammoniakentwicklung übergehend. An der Luft färbt sie sich mit der Zeit bräunlich. Sie ist in den organischen Solventien leicht, in heissem Wasser schwieriger, in kaltem noch weniger löslich; Natronlauge scheidet sie aus der wässrigen Lösung fast vollständig ab.

Sie zieht mit ausserordentlicher Begierde Kohlensäure an; ein Tropfen, auf einem Uhrglas ausgebreitet, ist in kürzester Zeit zu einem Krystallbrei des Carbonats erstarrt. Gegen Pflanzenfarbstoffe zeigt sie stark alkalische Reaction; Ammoniak wird — schon in der Kälte — momentan aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt; umgekehrt vermag es, die Base theilweise zu displaciren.

Reducirende Eigenschaften kommen der hydrirten  $\beta$ -Base nicht zu; Gold- und Platinsalze, ebenso Fehling'sche Lösung werden auch beim Kochen nicht verändert; nur aus der alkoholischen Lösung von Silbernitrat wird bei andauerndem Sieden etwas Metall abgeschieden. Wir bemerken das ausdrücklich — im Hinblick auf die starke Reducionskraft der isomeren  $\alpha$ -Hydrobase. — Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz sofort nach der Destillation im Vacuum in Kügelchen eingeschmolzen.

Die Zusammensetzung ist durch die Formel  $C_{10}H_{11} \cdot NH_2$  wiederzugeben:

0.1717 g gaben 0.5114 g Kohlensäure und 0.1388 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N$	Gefunden
C	81.63	81.23 pCt.
H	8.84	8.89 „

#### *Die Salze des $\beta$ -Tetrahydronaphtylamins*

sind — soweit wir sie untersuchten — sämmtlich in Wasser mehr oder minder leicht löslich und durch besonderes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; ihre Bildung erfolgt unter starker Wärmetönung.

Das neutrale Carbonat <sup>1)</sup>,  $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2)_2, H_2CO_3$ , wird durch Einleiten feuchter Kohlensäure in die ätherische Lösung der Base oder durch Versetzen ihrer Salzlösung mit Soda erhalten; im letzteren Fall zunächst als Oel, welches in kurzer Zeit, namentlich schnell durch

<sup>1)</sup> Es ist nicht unmöglich, dass die durch Kohlensäure ausgeschiedenen Krystalle das carbaminsaure Salz darstellen, dessen Procentzahlen denjenigen des Carbonats sehr nahe stehen. Jenes enthält 13.01 Kohlenstoff und 8.28 Stickstoff, dieses 12.86 Kohlenstoff und 7.87 Stickstoff.

Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt; es ist in heissem Wasser wesentlich leichter löslich als in kaltem. Die Analyse — die dazu verwendete Substanz war nach erstgenannter Methode erhalten — lieferte Hrn. Müller zur Formel  $C_{21}H_{28}N_2O_2$  stimmende Zahlen:

0.291 g Substanz gaben 0.037 g Kohlensäure — lufttrocken, nach mehrfachem Pressen zwischen Filtrirpapier analysirt:

Ber. für $C_{21}H_{28}N_2O_2$	Gefunden
C 12.36	12.71 pCt.

Bei längerem Liegen im Exsiccator verliert das Salz unter oberflächlicher Rosafärbung Kohlensäure, deren Procentgehalt nach viermonatlichem Aufbewahren nur noch 5.62 betrug.

Das saure Carbonat,  $(C_{10}H_{11}.NH_2)HCO_3$ , scheidet sich beim Vermischen wässriger concentrirter Lösungen von salzsaurem Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin und saurem kohlensaurem Natrium — besonders schnell beim Schütteln — als weisser, körnig krystallinischer Niederschlag aus, welcher in kaltem Wasser schwierig löslich ist und von kochendem unter Kohlensäureentwicklung und Rückbildung der Base zersetzt wird. Seine Zusammensetzung entspricht obiger Formel. Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz zwischen Filtrirpapier gepresst und sofort die Kohlensäurebestimmung ausgeführt:

0.1975 g enthielten 0.042 g Kohlensäure.

Ber. für $CO \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} . NH_2 . C_{10}H_{11}$	Gefunden
$CO_2$ 21.24	21.26 pCt.

Beim Liegen an der Luft verliert das Salz Kohlensäure, wie analytisch festgestellt wurde.

Das Nitrit,  $(C_{10}H_{11}.NH_2)HNO_2$ , scheidet sich beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in eine gut gekühlte Lösung der Base in trockenem Aether als weisser Krystallbrei aus; man verdrängt überschüssige Säure durch einen Luftstrom, wäscht das Salz mit Aether und krystallisirt es unter Benutzung von Thierkohle aus kochendem Wasser um; beim Erkalten schießt es in büschelförmig vereinten, langen seideglänzenden weissen Nadeln, bei langsamem Verdunsten in kurzen, stark lichtbrechenden, wasserhellen Prismen an, welche bei etwa  $160^\circ$  unter Zersetzung schmelzen, aber schon vorher unter gleichzeitiger Braunfärbung erweichen.

Zur Analyse diente ein bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrocknetes Material, dessen wässrige Lösung mehrere Stunden — ohne dass die geringste Zersetzung bemerkbar war — im Sieden erhalten worden war:

0.1576 g gaben 20 ccm Stickstoff bei  $b = 702$  mm und  $t = 14^\circ$ .

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
N 14.32	13.78 pCt.

In Wasser ist es sehr leicht, in Aether garnicht löslich.

Das Chlorhydrat,  $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2)HCl$ , scheidet sich beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base — unter Kühlung — mit concentrirter Salzsäure als Krystallbrei aus, welcher aus Wasser in permutterglänzenden, silberweissen Tafeln ohne Krystallwasser anschiesst. Dieselben sind in Aethylalkohol, Amylalkohol und Wasser sehr leicht löslich und schmelzen bei  $237^\circ$ .

Die Analyse ergab:

0.1657 g lieferten 0.0129 g Chlorsilber (exsiccator-trocken):

Ber. für $C_{10}H_{14}NCl$	Gefunden
Cl 19.34	19.25 pCt.

Hr. Prof. Groth, welchem wir für diese und die folgenden krystallographischen Angaben zu bestem Dank verpflichtet sind, theilte uns folgendes mit:

»Sehr dünne, quadratische Täfelchen, welche im polarisirten Licht das Interferenzkreuz einaxiger Krystalle zeigen, dem quadratischen System angehören und nach der Basis tafelförmig ausgebildet sind. Randflächen nicht messbar.«

Das Sulfat  $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2) \frac{H_2SO_4}{2}$  krystallisirt in flachen, glänzenden, weissen Prismen ohne Krystallwasser und wird von Wasser wesentlich schwieriger aufgenommen als das Chlorhydrat. Die Analyse ergab obige Formel:

0.286 g gaben — exsiccator-trocken — 0.172 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{14}NS \frac{1}{2}O_3$	Gefunden
$SO_3$ 20.61	20.41 pCt.

Das Bichromat  $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2) \frac{H_2Cr_2O_7}{2}$  scheidet sich aus concentrirten Lösungen sofort, aus verdünnten nach einigen Minuten als eigelber Niederschlag aus, der — in kaltem Wasser schwierig löslich — aus heissem in orangegelben, flachen Prismen anschiesst, welche sich am Licht rasch tabaksbraun färben. Die mit exsiccator-trocknem Material ausgeführte Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.205 g enthielten 0.062 g  $Cr_2O_3$ .

Ber. für $C_{10}H_{11} \cdot NH_2 \cdot \frac{H_2Cr_2O_7}{2}$	Gefunden
$Cr_2O_3$ 29.7	30.24 pCt.

Das Chloroplatinat  $(C_{10}H_{11} \cdot NH_2, HCl)_2PtCl_4$  — in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich — krystallisirt in prachtvoll atlasglänzenden, orangegelben, platten Prismen, welche — bis zur Gewichtscantanz über Schwefelsäure getrocknet — mit folgendem Ergebniss analysirt wurden:

0.1912 g hinterliessen 0.0525 g Platin.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 27.59	27.45 pCt.

Das Chloraurat ( $C_{10}H_{11} \cdot NH_2, HCl$ ) $AuCl_3$  fällt in netzartig verzweigten, glänzenden, goldgelben Nadeln aus, welche in heissem Wasser leicht löslich sind und nach Hrn. Müllers Untersuchung die angegebene Zusammensetzung zeigen:

0.2514 g gaben — exsiccator trocken — 0.103 g Gold.

Ber. für $C_{10}H_{14}NAuCl_4$	Gefunden
Au 40.95	40.97 pCt.

Das Bromhydrat bildet perlmutterglänzende, silberweisse Tafeln.

Charakteristisch ist das Quecksilbersalz, welches sich auf Zusatz von Quecksilberchlorid in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln ausscheidet; aus kochendem Wasser — kaltes nimmt nur wenig auf — krystallisirt es in zolllangen, glasglänzenden Prismen vom F. P. 241.5°; wir haben es häufiger zur Identificirung der hydrirten Base verwerthet.

Das Pikrat scheidet sich in Oeltropfen ab, welche beim Schütteln schnell krystallinisch erstarren, sich in heissem Wasser sehr viel leichter als in kaltem lösen und in goldgelben, langen Nadeln anschliessen.

Das Ferrocyanat fällt in voluminösen, weissen Flocken aus, welche beim Erkalten der wässrigen Lösung — die in der Hitze sehr viel mehr Salz als in der Kälte enthält — die Form glänzender Nadeln annehmen.

#### Derivate des $\beta$ -Tetrahydronaphtylamins.

##### $\beta$ -Tetrahydroacetonaphtalid $C_{10}H_{11}NH(C_2H_3O)$

entsteht beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid; die beim Stehen mit Wasser sich ölig ausscheidende Verbindung erstarrt nach einiger Zeit, schneller beim Behandeln mit Benzol und Ligroin. Zweckmässiger wird sie folgendermaassen bereitet: die Benzollösung von 10 g hydrirtem Naphtylamin wird unter guter Kühlung tropfenweis mit einer stark verdünnten Benzollösung von 30 g Acetylchlorid versetzt; die unter starker Wärmeentwicklung erfolgende Reaction ist nach kurzem Stehen beendet. Man erwärmt, um alles Acetylproduct in Lösung zu bringen, filtrirt vom ausgeschiedenen salzsauren Hydro-naphtylamin ab und hat nun im Filtrat eine reine Benzollösung des hydrirten Acetonaphtalids, welches sich beim Verdunsten in zolllangen, glasglänzenden Prismen, häufig auch als allmählich zu sternförmig angeordneten Nadeln erstarrendes Oel abscheidet; es wird von Benzol und Chloroform sehr leicht, leicht auch von kochendem Wasser und Alkohol, schwieriger von Aether und garnicht von Ligroin und Natron-lauge aufgenommen; letztere scheidet es daher aus der wässrigen Lösung ab. Die Basicität ist durch die Acetylirung soweit erloschen,



dass Salze in wässriger Lösung nicht mehr erhältlich sind. Die Analyse der bei  $107.5^{\circ}$  schmelzenden Krystalle ist die folgende:

0.199 g gaben — exsiccator trocken — 14.3 ccm Stickstoff bei  $b = 720$  mm und  $t = 22.3^{\circ}$ .

0.1551 g gaben 0.4319 g Kohlensäure und 0.1093 g Wasser.

	Ber. für $C_{13}H_{15}NO$	Gefunden
N	7.41	7.68 pCt.
C	76.19	75.94 »
H	7.93	7.83 »

$\beta$ -Tetrahydroacetonaphthalid bildet — nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Prof. Groth — dünne Nadeln ohne ausgebildete Endflächen — Zwillinge des mono- oder asymmetrischen Systems, welche den Austritt einer optischen Axe doppelt im polarisirten Licht zeigen.

$\beta$ -Tetrahydrobenzoylnaphthalid  $C_{10}H_{11} \cdot NH(CO \cdot C_6H_5)$

wird auf die gleiche Weise wie das analoge Acetylproduct dargestellt; man hat dabei aber die etwas geringere Löslichkeit in Benzol zu berücksichtigen. Es krystallisirt aus erkaltendem Benzol in seideglänzenden, durcheinandergewachsenen, langen Nadeln vom F. P.  $150-151^{\circ}$ , welche in Wasser — selbst kochendem — sehr wenig, in heissem Benzol leicht, in kaltem sehr viel weniger löslich sind. Die angeführte Formel ergibt sich aus folgender Stickstoffbestimmung:

0.173 g gaben 9 ccm Stickstoff bei  $t = 10^{\circ}$  und  $b = 725$  mm.

	Ber. für $C_{17}H_{17}NO$	Gefunden
N	5.57	5.93 pCt.

$\beta$ -Tetrahydronaphthylsulfocarbaminsaures  $\beta$ -Tetrahydronaphthylamin  $CS \begin{matrix} \text{NH}(C_{10}H_{11}) \\ \text{SH}, \text{NH}_2(C_{10}H_{11}) \end{matrix}$

Stark verdünnte, ätherische Lösungen von Schwefelkohlenstoff und  $\beta$ -Tetrahydronaphthylamin werden im Verhältniss von ein zu zwei Molekülen — zweckmässig nimmt man dabei einen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff — unter sorgfältiger Eiskochsalzkühlung tropfenweis vermischt; unter den Erscheinungen äusserst heftiger Reaction trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung einer weissen, salbenartigen, fadenziehenden Materie, welche beim Umrühren mit einem Glasstab fast momentan zur glänzenden, nadtigen Krystallmasse erstarrt. Das Salz, welches in berechneter Menge gebildet wird, zeigt die in der Ueberschrift ausgedrückte Zusammensetzung:

0.1774 g gaben 13.2 ccm Stickstoff bei  $b = 721$  mm und  $t = 22.3^{\circ}$ .

	Ber. für $C_{21}H_{25}N_2S_2$	Gefunden
H	7.57	7.96 pCt.



Aus kaltem Wasser, das nur wenig aufnimmt, scheidet es sich beim Verdunsten in zolllangen, glänzenden Nadeln vom F. P. 142° ab, warmes Wasser, ebenso warmer Alkohol verwandeln es unter Schwefelwasserstoffabspaltung in den unten beschriebenen geschwefelten Harnstoff.

Das Blei-, Quecksilber- und Silbersalz stellen schwer lösliche, weisse Niederschläge dar; das letztgenannte schwärzt sich fast momentan nach der Ansäuerung. Beim Kochen mit Wasser erleiden sie die bekannte Zersetzung der aliphatischen Sulfo-carbamine: sie verwandeln sich in Schwefelmetall und das  $\beta$ -Tetrahydronaphtylsenföhl, ein stechend nach Senföhl, gleichzeitig aber auch nach Fenchel riechendes Liquidum, dessen genauere Untersuchung wir unterliessen, da es ohne besonderes Interesse schien.

Di- $\beta$ -Tetrahydronaphtylthioharnstoff,  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}) \\ \text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}) \end{matrix}$

Kocht man das oben beschriebene Sulfo-carbinat einige Zeit unter Rückfluss mit Alkohol, so verwandelt es sich — genau entsprechend dem Verhalten seiner aliphatischen Verwandten — unter Schwefelwasserstoffentwicklung in den in der Ueberschrift bezeichneten Thioharnstoff, welcher aus Alkohol in glänzenden, zu Rosetten vereinigten weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 166.5° auskrystallisirt und leicht von Alkohol, noch leichter von Aether und Benzol aufgenommen wird.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_{21}\text{N}_2\text{SH}_{24}$ .

0.2302 g gaben 18.2 ccm Stickstoff bei  $t = 22.3^\circ$  und  $b = 721$  mm.

Ber. für $\text{C}_{21}\text{N}_2\text{SH}_{24}$	Gefunden
N 8.33	8.45 pCt.

$\beta$ -Tetrahydronaphtylphenylthioharnstoff,  $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}) \\ \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}$

Stark verdünnte, ätherische Lösungen von 1 g  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin und 1.8 g Phenylsenföhl werden unter sorgfältiger Kühlung tropfenweis vermischt; die Ausscheidung des geschwefelten Harnstoffes findet augenblicklich statt. Er krystallisirt aus Alkohol — von diesem und Benzol wird er sehr leicht, etwas schwieriger von Aether aufgenommen — in wasserhellen, glasglänzenden Prismen, welche sich — hoch über die bei 161° liegende Schmelztemperatur erhitzt — unter Rückbildung von Phenylsenföhl zersetzen. Obige Formel ist aus einer Stickstoffbestimmung abgeleitet:

0.1924 g gaben — exsiccator-trocken — 17.8 ccm Stickstoff bei  $b = 710$  mm und  $t = 15^\circ$ .

Ber. für $\text{C}_{17}\text{N}_2\text{SH}_{18}$	Gefunden:
N 9.93	10.13 pCt.

$\beta$ -Tetrahydronaphtylphenylharnstoff,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}) \\ \text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}$

Wird auf analoge Weise erhalten; 1 g Base entspricht 1.2 g Phenylecyanat. Da die Vereinigung unter noch heftigerer Gewalt erfolgt, ist noch mehr für starke Verdünnung mit absolut trockenem Aether, gute Kühlung und langsames Zusetzen Sorge zu tragen. Die Krystalle, welche sehr leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether löslich sind, bilden concentrisch angeordnete, seideglänzende, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 165.5°. Die Analyse ergab:

0.125 g — exsiccator trocken — lieferten 12.2 ccm Stickstoff bei  $t = 8.5^\circ$  und  $h = 703$  mm.

Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{OS}$   
N 10.53

Gefunden:  
10.87 pCt.

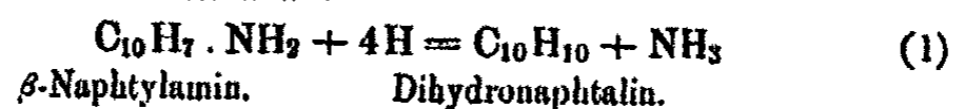
*Nebenproducte bei der Darstellung des Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamins.*

Oben ist kurz der Ammoniakentwicklung gedacht worden, einer bei der Einwirkung von Natrium auf kochende amylnalkoholische Lösungen aromatischer Basen niemals fehlenden Erscheinung. Als Symptom einer offenbar secundär auftretenden Reaction forderte sie dazu auf, die complementär zum Ammoniak gebildeten Producte aufzusuchen, welche das hydrirte Naphtylamin begleiten. Zu dem Ende wurde durch die amylnalkoholische, ätherhaltige Mutterlauge des Gemenges der salzsauren Basen (s. S. 852) ein Dampfstrom getrieben, wclener die neutralen Producte mit fortführte; dieselben blieben in der Vorlage in dem mit übergehenden Amylnalkohol und Aether gelöst. Man hob die leichtere Schicht ab, trocknete sie mit geglühtem Kaliumcarbonat und fractionirte mit Dephlegmator; nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels stieg das Thermometer schnell über 200° und es ging zwischen 210 und 220° ein stark nach Naphtalin riechendes, schwach gelbliches stickstofffreies Oel über, welches auch nach längerem Stehen nicht erstarrte und, durch nochmalige Rectification über Natrium gereinigt, direct der schon bei 0° und ohne bemerkenswerthe Entwicklung von Bromwasserstoff erfolgenden Bromirung — in Chloroform gelöst — unterworfen wurde. Der Rückstand erstarrte zu weissen glänzenden Prismen, die — aus Alkohol umkrystallisirt — genau den bei 73.5° liegenden Schmelzpunkt, den Krystallhabitus und die Löslichkeitsverhältnisse des unlängst von Bamberger und Lodter<sup>1)</sup> beschriebenen Dihydronaphtalindibromids zeigten. Der Identitätsnachweis wurde auch noch durch die dem genannten Bromid eigenthümliche, glatt verlaufende Spaltung in Naphtalin und Bromwasserstoffsäure geführt und damit das ursprünglich entstandene Oel als Dihydronaphtalin erkannt — eine Diagnose, die schon von vornherein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1706, 3075.

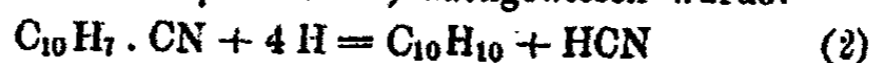
in dem bei etwa 211° liegenden Siedepunkt und dem sehr charakteristischen Geruch des Kohlenwasserstoffs gegeben war.

Neben dem Hauptprocess, welcher in der Anlagerung von vier Atomen Wasserstoff besteht, spielt sich also eine in folgender Gleichung dargestellte Nebenreaction ab:



und zwar in sehr untergeordnetem Maasse; denn die Menge des gebildeten Naphthalinhydrürs beträgt — bezogen auf das Gewicht des angewandten Naphthylamins — nicht mehr als etwa 0.6 pCt., so dass uns die sichere Identificirung nur durch Verarbeitung mehrerer hundert Gramme Ausgangsmaterial ermöglicht wurde.

Diese Wirkung des Natriums entspricht genau derjenigen, welche kürzlich für die beiden Naphtonitrile<sup>1)</sup> nachgewiesen wurde:



auch insofern, als in beiden Fällen zwei in verschiedenen Richtungen verlaufende Prozesse nebeneinander hergehen; dort ist das zweite Reactionsproduct vierfach hydrirtes Naph-tobenzylamin, hier vierfach hydrirtes Naphthylamin.

#### 141. A. F. Holleman: Einfaches Verfahren zur Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode.

(Eingegangen am 6. März.)

Als ich vor ungefähr anderthalb Jahren auf Veranlassung von Hrn. Prof. Franchimont die Raoult'sche Methode zu einer Moleculargewichtsbestimmung benutzen wollte, erschien es mir wünschenswerth, dies in einfacherer Weise vornehmen zu können, als von ihrem Erfinder beschrieben worden war. Es schien dies um so eher möglich, als sich beim Durchsehen des Raoult'schen Werthes für A (coefficient d'abaissement) bald herausstellte, dass kleine Schwankungen in der zweiten Decimale dieser Grösse nicht derartig das daraus zu berechnende Moleculargewicht beeinflussen, dass dadurch Unsicherheit in der Bestimmung der Moleculargrösse verursacht werden könnte. In der That liess sich das Verfahren von Raoult sehr vereinfachen, ohne die Genauigkeit der Resultate viel zu beeinträchtigen. In Anbetracht der Mittheilung von Hrn. Prof. V. Meyer, S. 536 dieses Jahrganges sei es mir erlaubt, meine damalige Arbeitsweise kurz zu skizziren.

Das Gefäss, worin sich die auf ihren Gefrierpunkt zu untersuchende Flüssigkeit befindet, ist ein weites Probirrohr (ca. 2 cm

<sup>1)</sup> Bamberger. diese Berichte XX. 1702.

Durchmesser); es wird durch die Klemmschraube eines Stativs festgehalten. Im Probirrohr hängt ein in  $\frac{1}{10}$  Grad getheiltes, empfindliches Thermometer; weiter ist noch ein Rührer (ein am unteren Ende umgebogener Glasstab) darin befindlich. Als Kühlgefäß wird ein mit Eiswasser gefülltes Becherglas benutzt, das am selben Stativ auf einem mit Drahtnetz versehenen Ring steht und während des Versuches auf- und abgehoben wird, wogegen die relative Lage von Probirrohr und Thermometer unverändert bleiben. Als Lösungsmittel wurde Eisessig benutzt.

Bei Ausführung eines Versuches kühlt man die zu untersuchende Flüssigkeit (wovon 30—40 g ausreichen) ungefähr ab bis  $0.5^{\circ}$  unter den Gefrierpunkt des Lösungsmittels; der Rührer wird dabei mit der Hand in Bewegung gehalten. Danach wird das Becherglas mit Eiswasser ganz vom Probirrohr weggenommen. Durch Reiben mit dem Rührer an die Glaswand, oder sicherer durch Einbringen eines minimalen Krystallfitterchens Eisessig wird jetzt die Krystallisation eingeleitet. Sobald diese eintritt, sieht man die Temperatur, die bis dahin noch stets sinkend geblieben ist, plötzlich steigen. Man wartet einige Augenblicke, rührt die Flüssigkeit nun um und liest die Temperatur ab mit einer kleinen Wollaston'schen Loupe, wie sie auch sonst im Laboratorium oft benutzt wird. Dies wird in kurzen Intervallen noch zwei- bis dreimal wiederholt, vor jeder Ablesung erst rührend, um sich zu überzeugen, dass Konstanz der Temperatur eingetreten ist.

Man thut jetzt die Kryställchen wieder auf, das Probirrohr mit der Hand oder mit ein wenig lauwarmem Wasser erwärmend, und wiederholt dann in derselben Weise die Gefrierpunktsbestimmung noch zweimal. Die drei so erhaltenen Gefrierpunktszahlen differiren dann höchstens um  $\frac{2}{100}$  Grad.

Als Beweis, dass dieses höchst einfache Verfahren für den Zweck ausreicht, gebe ich hier die folgenden Moleculargewichtsbestimmungen, die danach ausgeführt worden sind.

	Proc.-Geh. d. Lösung	Gefrierp.- Erniedrigung	A (Mittel)	Mol.-Gw. Gefund.	Mol.-Gw. Barochn.
1. Benzamid . . . .	1.96	0.62; 0.61; 0.61	0.31	126	121
2. Phtals. anhydrid .	1.57	0.35; 0.35; 0.35	0.23	169	148
3. Acetophenon . . .	1.82	0.55; 0.55; 0.55	0.30	130	120
4. Naphtalin . . . .	1.87	0.54; 0.55; 0.55	0.29	134	128
5. Verb. $C_{16}H_{10}N_2O_4$ <sup>1)</sup>	1.49	0.19; 0.19; 0.21	0.13	300	294
6. Angeb. $\beta$ -Nitrocymol	1.67	0.25; 0.23	0.14	278	322
7. Nitrobenzol . . .	1.03	0.30; 0.30	0.29	135	123
8. Harnstoff <sup>2)</sup> . . .	1.46	0.84; 0.85; 0.85	0.58	67	60

<sup>1)</sup> Aus Acetophenon und Salpetersäure; s. diese Berichte XX, 3359.

<sup>2)</sup> Hr. Stud. Boldingh war so freundlich diese Bestimmung zu machen.

Bei Versuch 1 bis 4 hatte der Eisessig einen Schmelzpunkt von  $16.07^{\circ}$ ; bei 5 von  $14.96^{\circ}$ ; bei 6 und 7 von  $12.50^{\circ}$ . Man braucht also zu diesen Versuchen nicht einmal einen ganz absoluten Eisessig.

Bei der Darstellung der Lösungen wurde die Substanz bis auf 1 mg, der Eisessig bis auf 1 dg genau abgewogen. Die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung nach diesem hier beschriebenen Verfahren dürfte, das Herstellen der Lösung, wie auch die Gefrierpunktsbestimmung des Eisessigs selber mitgerechnet, kaum mehr als  $\frac{3}{4}$  Stunde in Anspruch nehmen.

Amsterdam. Universitätslaboratorium.

#### 142. J. Ziegler: Ueber moleculare Umlagerungen in der Chinolinreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 6. März.)

Das Tetrahydrochinolin giebt, mit Nitrit behandelt, ein Tetrahydrochinolinnitrosamin, welches Königs und Hoffmann (diese Berichte XVI, 727) zuerst darstellten und von O. Fischer und E. Hepp in ein festes Tetrahydronitrosochinolin umgelagert und kurz beschrieben worden ist (diese Berichte XX, 1250).

Die Letzteren überliessen mir das weitere Studium des interessanten Körpers, und ich erlaube mir hiermit die gewonnenen Resultate in aller Kürze mitzuthellen.

Aus 100 g Tetrahydrochinolin in verdünnter schwefelsaurer Lösung und 50 g Natriumnitrit wurden 78 g Nitrosohydrochinolin erhalten. Es ist nicht rathsam, dasselbe mit Wasserdampf zu destilliren, da es äusserst schwer übergeht und sich dabei zum Theil auch zersetzt.

Wenn man es sofort bei seiner Bildung im Scheidetrichter mit darüberstehendem Aether ausschüttelt, erhält man es ganz rein.

Dieses Nitrosamin liefert, in der halben Menge Alkohol gelöst und mit der gleichen Menge alkoholischer Salzsäure versetzt, bei  $25^{\circ}$  in ausgezeichneter Weise das umgelagerte Nitrosohydrochinolin. Das letztere geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Amidotetrahydrochinolin über. Aus der alkalischen Lösung mit Aether aufgenommen, scheidet sich die Base daraus in weissen perlmutterglänzenden Blättchen ab. Aus Benzol krystallisirt der Körper in stark lichtbrechenden, durchsichtigen, allem Anschein nach dem hexagonalen System angehörenden Krystallen. Die Base lässt sich im

luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren. Der Schmelzpunkt liegt bei 97°.

Die wässrige oder schwach essigsaure Lösung dieser Hydrobase giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure in eine smaragdgrüne Farbe umschlägt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2$
C	72.86	72.97 pCt.
H	8.28	8.10 „
N	19.20	18.90 „

#### Constitution des Nitroso- und Amidohydrochinolins.

Welchen Platz die Nitrosogruppe bei der Umlagerung des Nitrosamins eingenommen, liess sich a priori nicht bestimmen, konnte vielmehr nur experimentell nachgewiesen werden.

Sulfanilsäure wurde nach der Skraup'schen Methode in Para-Chinolinsulfosäure, und diese durch Schmelzen mit Kalihydrat in Paraoxychinolin vom Schmelzpunkt 192° übergeführt. Das letztere wurde mit der dreifachen Menge Chlorzinkammoniak zehn Stunden lang auf 270–280° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Das Reactionsprodukt wurde mit salzsaurehaltigem Wasser ausgekocht, nach dem Erkalten von geringen Mengen Harz abfiltrirt, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der eingeengten ätherischen Lösung krystallisirte Paraamidochinolin vom Schmelzpunkt 115°. Es ist im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar und zeigt alle Eigenschaften des von W. La Coste (diese Berichte XVI, 1, 669) auf anderem Wege erhaltenen Paraamidochinolins. Durch Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure, Zersetzen mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether u. s. w. gelangt man schliesslich zu stark irisirenden, durchsichtigen rhomboëdrischen Krystallen, deren Schmelzpunkt 97° ist.

Die Base löst sich leicht in Wasser und giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Farbenreaction, die auf Zusatz von Salzsäure sogleich in eine smaragdgrüne umschlägt. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2$
C	73.03	72.97 pCt.
H	8.03	8.10 „

Damit ist der Beweis erbracht, dass beide auf verschiedenem Wege erhaltene Amidohydrochinoline identisch sind. Beide gehören der Parastellung an; also muss auch die Nitrosogruppe bei ihrer Wanderung die Parastellung eingenommen haben. Mithin ist das aus dem umgelagerten Nitrosamin entstehende grüne Product als Paranitrosohydrochinolin zu bezeichnen. Das Nachstehende bestätigt dies nur.

### Paradinitrosotetrahydrochinolin.

Löst man das Paranitrosohydrochinolin in der 20fachen Menge Eisessig und lässt unter gutem Kühlen die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser gelöst zufließen, so scheiden sich moosgrüne, lange Krystallnadeln aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol analysenrein erhalten werden.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 98°. Einige Grade über dem Schmelzpunkt verpufft der Körper explosionsartig. Die Krystalle geben in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaction. Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9N_2O_2$
N	21.70	21.98 pCt.

### Phenylhydrazin und Paranitrosotetrahydrochinolin.

Setzt man zu einer Lösung von Paranitrosohydrochinolin in Alkohol eine wässrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, so entfärbt sich nach und nach die grüne Lösung, und alsbald scheiden sich prächtig glänzende, gelbe Krystallschuppen ab.

Der analysenreine Körper schmilzt bei 126°, zersetzt sich dann aber explosionsartig.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{15}H_{15}N_4O$
N	20.89	20.70	20.74 pCt.

### Salzsaures Paraamidohydrochinolin.

Sowohl das aus Nitrosohydrochinolin, als auch das aus Oxychinolin gewonnene Amidohydrochinolin liefert, in Alkohol mit trockener Salzsäure behandelt ein Salz, welches leicht in schneeweissen Nadeln erhalten werden kann.

Es ist sehr hygroskopisch. Das eine schmolz bei 244, das andere bei 246° uncorr.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2 \cdot 2HCl$
Cl	31.49	31.81 pCt.

### Platinsalz.

Dasselbe fällt aus der concentrirten salzsauren Lösung auf Zusatz von überschüssiger Platinlösung als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Bei 110° getrocknet ergab sich:

	Gefunden	Berechnet
		für $C_9N_2H_{12} \cdot 2HCl + PtCl_4$
Platin	34.84	34.94 pCt.

### Pikrat.

Versetzt man die mässig warme alkoholische Lösung des Amidohydrochinolins mit einer wässrigen concentrirten Lösung von Pikrin-

säure im Ueberschuss, so scheiden sich prachtvoll atlasglänzende, zeisiggrüne Krystalle aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 176° schmelzen.

#### Oxalat.

Dasselbe krystallisirt in langen weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 168° liegt.

#### Diacetyl-Paraamidohydrochinolin.

Sowohl das auf die eine, als auch das auf die andere Art dargestellte Paraamidohydrochinolin wurde vermittelt Eisessig in eine Diacetylverbindung übergeführt. Beide krystallisirten in concentrisch gruppirten, weissen Nadeln, beide schmolzen bei 172°, in beiden lag ein und derselbe Körper vor.

Die Analyse stimmte für eine Di-Acetylverbindung:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}N_2H_{16}O_2$
C	67.32	67.24 pC.
H	7.20	6.90 „

#### Jodmethylat.

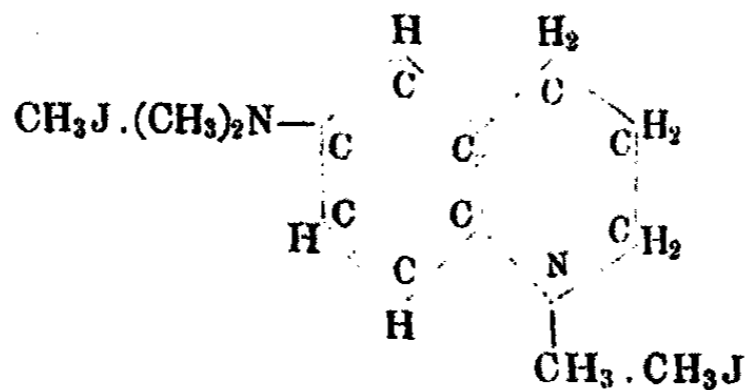
Paraamidochinolin wurde in Methylalkohol gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler mehrere Stunden lang gekocht.

Die sich reichlich ausscheidenden, gelblich gefärbten derben Krystalle konnten aus Methylalkohol leicht umkrystallisirt und rein erhalten werden. Man erhält nahezu weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 171° liegt.

Aus concentrirter wässriger Lösung fällt Potasche den Körper unverändert aus. Auch durch Alkalien wird der Körper in keiner Weise angegriffen. Die Analyse zeigte, dass ein Ammoniumjodid des Dimethylamidohydrochinolins vorliegt:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}N_2H_{24}J_2$
Jod	53.64	53.68 pCt.

Mithin würde der Körper, in folgender Weise formulirt, seinen Ausdruck finden:





**Nitrosotoluhydrochinolin, Umlagerung desselben und  
Reduction.**

Das aus Orthotoluidin gewonnene Toluchinolin wurde hydriert und ganz wie das Beschriebene in die entsprechende Nitrosoverbindung übergeführt. Man erhält ein gelblich gefärbtes, schweres Oel.

Löst man dieses in der gleichen Menge absoluten Alkohols und fügt ebenso viel alkoholische Salzsäure zu, wobei die Lösungen gut gekühlt werden müssen, so scheiden sich nach einigen Stunden Krystalle des umgelagerten salzsauren Nitrosokörpers ab. Mit Ammoniak in Freiheit gesetzt, stellt die Substanz in trockenem Zustande ein olivengrünes Krystallpulver dar, welches am besten aus Benzol umkrystallisirt wird. Man erhält schliesslich stahlblaue Krystalle von lebhaftem Metallglanz, deren Schmelzpunkt bei  $140^{\circ}$  liegt.

Die Stickstoffbestimmung stimmt für  $C_{10}H_{12}N_2O$ .

	Gefunden	Berechnet
N	15.55	15.90 pCt.

Durch Reduction gewinnt man daraus ein Paramidotoluhydrochinolin. Die wässrige Lösung desselben zeigt mit Eisenchlorid ebenfalls die charakteristische rothe, und auf Zusatz von Salzsäure smaragdgrüne Farbenreaction.

Das salzsaure Salz, durch Lösen der Base in absolutem Alkohol und Zusatz von alkoholischer Salzsäure erhalten, stellt weisse Kryställchen dar, die bei  $166^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2Cl_2$
Chlor	29.95	30.45 pCt.

**Umlagerung des Paranitroso-Tetrahydrochinolins in Para-  
amidochinolin.**

O. Fischer und E. Hepp beobachteten an einer längere Zeit an der Luft gelegenen Probe des umgelagerten Nitrosohydrochinolins eine Veränderung. Es liess sich aus dem Gemenge ein krystallisirbarer farbloser Körper isoliren. Da das aus Benzol umkrystallisirte Nitrosohydrochinolin sich in trockenem Zustande ganz unverändert hält, war die fragliche Probe offenbar nicht ganz rein.

Die Aufklärung dieser Veränderung wurde mir in freundlichster Weise überlassen. Ich fand nun, dass hier eine ebenso interessante, als merkwürdige Umlagerung stattfindet. Dieselbe geht sehr langsam vor sich, wenn man das Nitrosohydrochinolin, mit Salzsäure befeuchtet, sich selbst überlässt. Sofort vollzieht sich diese Reaction, wenn man das salzsaure Nitrosohydrochinolin auf  $105^{\circ}$  erhitzt; es treten dabei aber leicht Nebenreactionen, und theilweise Verharzungen ein. Am besten vollzieht sich die Umwandlung, wenn man geradezu die wässrige Lösung des salzsauren Nitrosohydrochinolins mehrere Tage

warm stehen lässt, oder endlich am Rückflusskühler wenige Stunden lang gekocht.

Versetzt man die Lösung alsdann mit Kalilauge, so scheiden sich perlmutterglänzende Blättchen ab, die mit Aether aufgenommen, schliesslich als weisse Krystalle hinterbleiben. Sie lösen sich ausnehmend leicht in Alkohol und Aether, leicht in Wasser. Aus letzterem krystallisirt der Körper, nach vorangehender Trübung, in langen flachen Nadeln. Die Substanz lässt sich unzersetzt destilliren und schmilzt bei 114°. Durch Reduction einer Probe gelangte man zu einer Hydrobase, die in wässriger Lösung mit Eisenchlorid roth, und auf Zusatz von Salzsäure sich grün färbte. Das salzsaure Salz der letzteren Base schmolz bei 245°. Das Reductionsproduct ist also Paramidohydrochinolin, die Base selbst Amidochinolin. Die Analyse der letzteren brachte dafür den endgültigen Beweis.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2$
C	75.11	75.00 pCt.
H	5.56	5.55 »
N	19.52	19.45 »

Die Umlagerung findet unter Austritt von Wasser statt. Zwei Atome der hydrirenden Wasserstoffe werden durch den Sauerstoff der Nitrosogruppe zu Wasser oxydirt und der Stickstoff gleichzeitig durch die 2 übrigen hydrirenden Wasserstoffatome zur Amidogruppe reducirt. Man erkennt die Aehnlichkeit des Vorganges bei dieser Reaction mit derjenigen, welche Ph. Greif (diese Berichte XIII, 288) fand, nämlich die Umlagerung des Orthonitrotoluols beim Bromiren in Dibrom-Anthranilsäure.

**143. B. Rathke: Ueber Monophenylisocyanursäure; über ein viertes Triphenylmelamin und seine Umwandlung in das normale.**

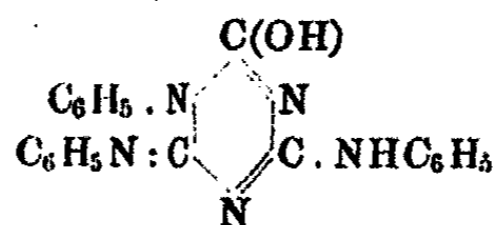
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 6. März.)

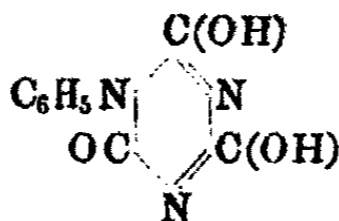
Vor einiger Zeit habe ich ein Triphenylthiummelin beschrieben, das unter Andern durch Vereinigung von Phenylsenföhl mit Phenylcyanatid erzeugt wird<sup>1)</sup>; ferner ein Triphenylammelin, welches

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1065. Ich habe untordess noch eine neue Bildungsweise desselben aufgefunden. Eine von R. Oppenheim im hiesigen Laboratorium dargestellte Verbindung, das Triphenylbiguanid,  $NH.C_6H_5.C(NC_6H_5).NH.C(NC_6H_5).NH_2$  mit Schwefelkohlenstoff auf 100° erhitzt geht glatt in

aus ihm durch Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff entsteht. Für letzteres leitete ich folgende Constitution ab:



Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—170° wird es unter Abspaltung von Anilin in eine Säure verwandelt, welche ich als Monophenylisocyanursäure



ansprach, ohne noch eine Analyse derselben mittheilen zu können. Nach Beschaffung des erforderlichen Materials komme ich der Verpflichtung nach, diese Lücke auszufüllen.

	Berechnet	Gefunden
C	52.65	52.31 pCt.
H	3.42	3.50 »
N	20.53	20.93 »

Der früher gegebenen Beschreibung habe ich nur wenig nachzutragen. Wird die Säure in der eben erforderlichen Menge reiner Natronlauge gelöst und salpetersaures Silber hinzugefügt, so fällt das Silbersalz zunächst amorph aus, nimmt aber allmählich die Form glänzender, quadratischer Blättchen an, welche zuweilen einem Briefcouvert ähnlich sehen. Es ist kaum lichtempfindlich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Salpetersäure wie in Ammoniak.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.57	34.58 pCt.

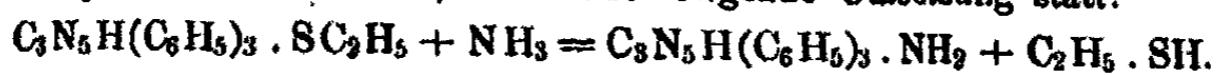
In meiner vorigen Mittheilung erwähnte ich bereits eines neuen Triphenylmelamins, welches rein zu erhalten mir indess noch nicht gelungen war. Das Folgende diene zur Ergänzung und theilweisen Berichtigung der früher gegebenen kurzen Notiz<sup>1)</sup>. Hinsichtlich der Formulierung muss ich auf meinen Aufsatz »Ueber die Constitution der Melamine« verweisen<sup>2)</sup>.

dasselbe über, unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Zur Darstellung eignet sich diese Reaction leider nicht, weil das genannte Biguanid nicht gut in grösseren Mengen zu beschaffen ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1071.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1056.

Phenylthiamelin wird zunächst mit Bromäthyl und absolutem Alkohol am Rückflusskühler erhitzt. Nach  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ist es als bromwasserstoffsäures Mercaptid,  $C_3N_5H(C_6H_5)_3 \cdot SC_2H_5$ , HBr, in Lösung gegangen. Die durch Uebersättigen mit Ammoniak und Wasserzusatz niedergeschlagene Base wird mit alkoholischem Ammoniak im verschlossenen Rohr einige Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt; (eine höhere Temperatur ist schädlich). Es findet folgende Umsetzung statt:



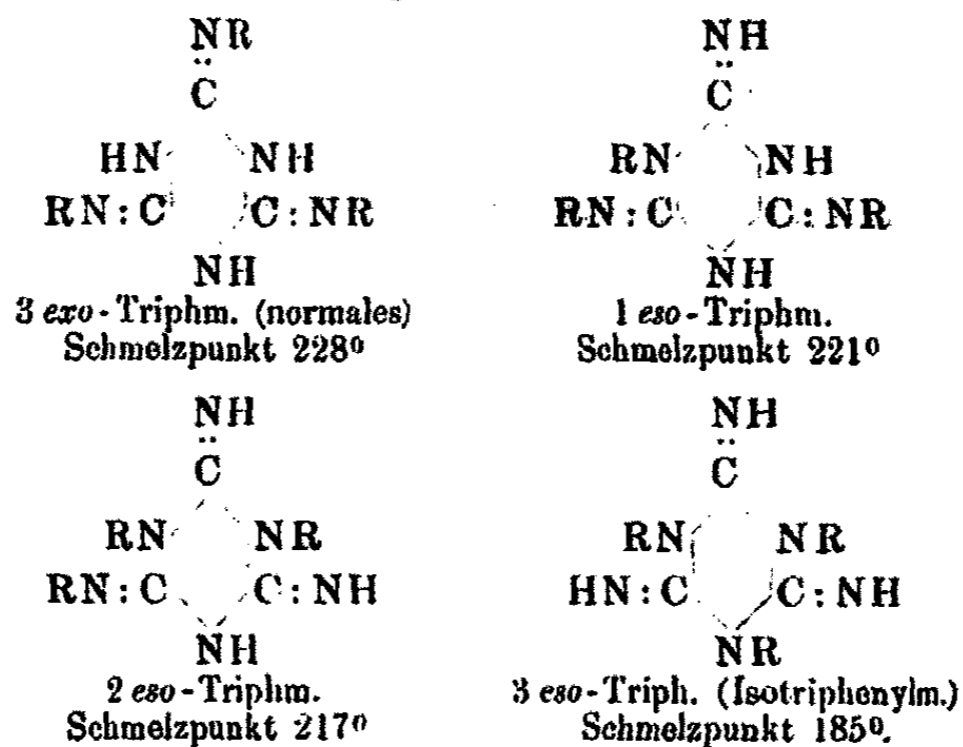
Die Flüssigkeit sammt den etwa ausgeschiedenen Kryställchen wird im Wasserbade abgedampft zur Entfernung von Ammoniak, Mercaptan und Alkohol und der Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelinde erwärmt, wodurch nur das neue Triphenylmelamin in Lösung geht. Längere Digestion muss vermieden werden, weil es gegen Säuren empfindlich ist. Man filtrirt von einem sehr erheblichen Rückstande (es soll von demselben später die Rede sein) und fällt mit kohlensaurem Natron. Die Base wird in kochendem Alkohol gelöst und krystallisirt aus demselben beim Erkalten in hübschen kleinen Prismen. In kaltem Alkohol löst sie sich nicht eben leicht, mit deutlich alkalischer Reaction. Sie zeigt den Schmelzpunkt  $221^\circ$ . Die Zusammensetzung ist die eines Triphenylmelamins,  $C_3N_5(NHC_6H_5)_3 = C_{21}H_{18}N_6$ .

	Berechnet	Gefunden
C	71.12	70.98 pCt.
H	5.09	5.35 „
N	23.79	24.14 „

Das Chlorwasserstoff- wie das Schwefelsäuresalz sind sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht das Salz der Salpetersäure, welches beim Erkalten in Blättchen krystallisirt. Wird die chlorwasserstoffsäure Lösung mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich sehr langsam ein Platinsalz in traubigen Massen aus, welches in kochendem Wasser und Alkohol ganz unlöslich ist, wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct.

Wird dieses salzsaure Lösung des Triphenylmelamins einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so beginnt sie, indem eine Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt wird, das fast unlösliche Salz des Triphenylmelamins abzuscheiden, welches an seinen sehr charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt wird; die Umwandlung ist vollständig, wenn mit rauchender Salzsäure auf  $125^\circ$  erhitzt wird. Da nun dieses Ammelin durch energischere Einwirkung der Säure ( $160^\circ$ ) in Monophenylisocyanursäure übergeführt wird, so ist erwiesen, dass auch das in Rede stehende Triphenylmelamin zu dieser Säure gehört, d. h., dass nur eines seiner 3 Phenyle innerhalb des Ringes steht. (Ich verweise auf die schon früher, diese Berichte XX, 1056 und 1073 gegebene Discussion dieser Verhältnisse.)

Es wird jetzt nothwendig, die Isomeren durch eine rationelle Bezeichnung zu unterscheiden. Ich schlage vor, so wie es schon in ähnlichen Fällen üblich, die innerhalb, beziehentlich ausserhalb des Ringes stehenden Phenylgruppen durch die Zusätze *eso-* resp. *exo-* zu kennzeichnen. Ich stelle hier die jetzt sämmtlich bekannten Triphenylmelamine nebst ihren Schmelzpunkten zusammen:



Mit jedem Phenyl, welches aus der Seitenkette in den Ring tritt, sinkt also der Schmelzpunkt.

Es wurde vorhin hervorgehoben, dass nach Ausziehen des Triphenylmelamins durch wässrige Salzsäure ein erheblicher Rückstand bleibt. Seine Menge wächst sichtlich auf Kosten des ersteren, wenn die Temperatur des Digestionsrohres von 100° auf 150° gesteigert wird. Ich habe seiner Untersuchung eine besondere Sorgfalt gewidmet, weil ich den Verdacht hegte, dass, im Widerspruch zu den bisher von mir vertretenen Ansichten<sup>1)</sup>, hier noch ein neues Isomeres vorliegen möchte, welches von dem Vorigen sich nur durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms unterscheidet, so dass eines die Gruppe  $-\text{C}(\text{NHR})=\text{N}-$ , das andere  $-\text{C}(\text{NR})-\text{NH}-$  enthalte. Es würde das der erste Fall gewesen sein, in welchem die Pseudoform neben der Urform eine selbstständige Existenz besässe. Dieser Verdacht wuchs, als die Analysen Zahlen ergaben, welche sich der Zusammensetzung des Triphenylmelamins näherten. Die weitere Verfolgung des Gegenstandes führte indess zu einem andern, freilich ebenfalls sehr unerwarteten Ergebniss. Ich hatte nämlich normales Triphenylmelamin in Händen, und es zeigte sich, dass das Isomere vom Schmelzpunkt 221° sich in dieses auch nachträglich noch umlagert, wenn es mit Alkohol und etwas Ammoniak auf 150° erhitzt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3110; XX, 1057.

wird. (Blosser Alkohol oder auch eine Lösung von Salmiak in verdünntem Weingeist ist wirkungslos.) Es wandert hier also Phenyl aus dem Ringe hinaus, gerade der entgegengesetzte Vorgang von dem, welchen wir sich vollziehen sehen, wenn die normalen Cyanursäureäther bei der Destillation in die Isoäther übergehen.

Es muss übrigens bemerkt werden, dass diese Umwandlung in unserm Falle wahrscheinlich durch zwei aufeinander folgende Reactionen (Wechselersetzungen) zu Stande kommt. Als Nebenproducte finden sich nämlich Anilin und Diphenylmelamin, welches anscheinend beide Phenylgruppen in den Seitenketten enthält. Durch Einwirkung des Ammoniaks ist also das dem Ringe angehörende NR gegen NH ausgetauscht, worauf dann das ausserhalb des Ringes stehende NH, mit dem Anilin reagirend, in NR umgewandelt wird. Das Ammoniak wirkt also in demselben Sinne, wie die meisten sogenannten Contactsubstanzen.

Neben den beiden Triphenylmelaminen und dem Diphenylmelamin wird aus dem Mercaptid noch ziemlich viel Triphenylammelin gebildet, indem das Ammoniak als blosses Alkali wirkend den Austausch von  $S.C_2H_5$  gegen OH veranlasst.

Die Verarbeitung des Röhreninhalts geschieht nun zweckmässig in folgender Weise. Nachdem im Wasserbade zur Trockne gedampft ist, wird mit verdünnter Salzsäure digerirt, welche das 1 *iso*-Triphenylmelamin aufnimmt, wie bereits angegeben. Die zurückbleibenden Chlorwasserstoffsalze werden in kochendem Alkohol gelöst, kohlensaures Natron und dann heisses Wasser zugesetzt. Nach dem Erkalten bleibt nur ein Theil des Diphenylmelamins in Lösung und kann durch Fortkochen des Alkohols gewonnen werden. Die ausgeschiedenen Basen dagegen werden mit siedendem Alkohol behandelt, welcher das fast unlösliche Triphenylammelin zurücklässt, die beiden Melamine leicht löst. — Um endlich diese letzteren zu trennen, bedient man sich des Umstandes, dass das Chlorwasserstoffsalz des Triphenylmelamins in kaltem verdünntem Alkohol schwer, das des Diphenylmelamins leicht löslich ist. Doch ist die Scheidung eine sehr unvollkommene, und das dreifach substituirte Melamin rein zu erhalten, ist mir ebenso wenig durch Krystallisationsscheidung der salpetersauren oder oxalsauren Salze, noch auch der freien Basen gelungen. Vielmehr bleibt darin (in isomorpher Mischung?) stets noch Diphenylmelamin zurück, was sich schon durch den Mangel eines bestimmten Schmelzpunkts verräth. Eine Probe, welche in hübschen rhombischen Blättchen krystallisirt war und unter dem Mikroskop ganz gleichartig erschien, hatte beispielsweise folgende Zusammensetzung:

	Triphenylmelamin	Gefunden	Diphenylmelamin
C	71.12	70.00	64.76 pCt.
H	5.09	5.23	5.03 »
N	23.79	24.73	30.22 »

Schliesslich gelang es mir, die Verbindung rein zu erhalten, indem ich sie mit rauchender Salzsäure mehrere Stunden auf 125° erhitzte, wobei der begleitende Körper früher zerstört wird. Dann wurde in Alkohol unter Zusatz von überschüssigem Natron gelöst (welches etwa vorhandenes Triphenylmelamin in Lösung erhält) und ein gleiches Volum kochendes Wasser hinzugegossen. Die so wiedergewonnene Base bildete jetzt nicht mehr Blättchen, wie bei gleichem Verfahren vor der Reinigung, sondern feine Nadeln, schmolz scharf bei 228° und gab bei der Analyse genau die richtigen Zahlen.

C	71.06 pCt.
H	5.33 „
N	23.85 „

Sehr viel leichter erhält man die Platinsalze der beiden Basen. Giesst man zur gemeinsamen alkoholischen Lösung derselben in der Wärme einen starken Ueberschuss von Platinchlorid, so fällt das schwerlösliche Salz des Triphenylmelamins in Nadeln nieder. Aus dem Filtrat gewinnt man durch freiwillige Verdunstung das in Alkohol leichtlösliche Platinsalz des Diphenylmelamins in kuglig krystallinischen Massen. Hier die Analysen der bei 120° getrockneten Salze.

Triphenylmelamin — Platinchlorid			Diphenylmelamin — Platinchlorid		
$C_{27}H_{18}N_6, HCl, \frac{Pt}{2}Cl_2$	Gefunden		$C_{15}H_{14}N_6, HCl, \frac{Pt}{2}Cl_2$	Gefunden	
C	45.07	44.53 pCt.	C	37.27	38.44 pCt.
H	3.41	3.36 „	H	3.11	3.52 „
N	15.08	14.95 „	N	17.45	17.32 „
Pt	17.43	17.62 „	Pt	20.16	19.44 „

Das letztere Salz war wohl noch durch etwas des ersteren verunreinigt.

Das Triphenylmelamin kann, wenngleich schwieriger, auch direct aus dem Triphenylthiamelin (statt aus dessen Mercaptid) erhalten werden durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160°. Ein in solcher Weise dargestelltes Platinsalz enthielt 17.75 Pt. (ber. 17.43).

Ein Versuch, die Base aus dem Platinsalz zu regeneriren, indem es in alkoholischer Flüssigkeit mit Zinkstaub reducirt wurde, führte nicht zu derselben, sondern zu einer neuen Base vom Schmelzpunkt 146°, welche aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von heissem Wasser in silberglänzenden sechseitigen Blättchen ausfällt<sup>1)</sup>.

Es handelte sich nun darum, zu entscheiden, welche Constitution dem bei 228° schmelzenden Triphenylmelamin zukommt. Der Schmelzpunkt deutet auf Identität mit dem normalen, welches von Hofmann und von Klason durch Einwirkung von Anilin auf Cyanurchlorid

<sup>1)</sup> Die Hydrirung verschiedener Melamine zu untersuchen, möchte ich mir vorbehalten.

dargestellt worden ist und denselben Schmelzpunkt hat. Die Zersetzung durch Säuren musste Entscheidung darüber bringen, indem sie aus der normalen Base Cyanursäure, aus den isomeren dagegen eine einfach, zweifach oder dreifach phenylirte Cyanursäure erzeugen muss. In der That erhielt ich durch dreistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180°, wobei die Base langsam in Lösung ging, neben chlorwasserstoffsäurem Anilin lediglich eine Säure, welche alle Eigenschaften der Cyanursäure besitzt. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in monoklinen Prismen, welche an der Luft verwittern, verflüchtigt sich ohne Schmelzung und Schwärzung, giebt das charakteristische schwerlösliche Natriumsalz und das amethystfarbene Cuprammoniumsalz.

Die schon an sich sehr auffallende Angabe Hofmann's<sup>1)</sup> und auch Klason's, dass das normale Triphenylmelamin keine basischen Eigenschaften besitze — im Gegensatz zu seinen sämtlichen Isomeren — beruht auf einem Irrthum, offenbar dadurch hervorgerufen, dass seine Salze nicht in Wasser löslich sind, wie die der drei anderen, sondern nur in Alkohol, und dass das Chlorwasserstoffsalt dasselbe Aussehen hat, wie die freie Base, da beide aus Weingeist krystallisirt feine Nadeln bilden. Doch ist es erheblich schwerer löslich in Alkohol als die Base und krystallisirt besser, daher auch Hofmann zur Reinigung der Substanz einen Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung empfiehlt. Freilich verliert das Salz schon beim Auswaschen mit wenig Alkohol etwas Chlorwasserstoff und mag diesen an kochendes Wasser schliesslich ganz abgeben. In einer (noch etwas Diphenylmelamin enthaltenden) Probe<sup>2)</sup> wurde das Verhältniss Cl : N = 1 : 6.6 gefunden statt 1 : 6. — Das Platinsalz, welches ganz beständig ist, wurde oben bereits beschrieben und seine Analyse mitgetheilt.

Von dem Diphenylmelamin stand mir eine zu genauerer Untersuchung hinreichende Menge nicht zu Gebote. Den Schmelzpunkt fand ich zu 202—204°. Die Zusammensetzung ist durch die im Vorigen schon aufgeführte Analyse des Platinsalzes gesichert. Dagegen musste ich darauf verzichten, festzustellen, ob bei der Spaltung durch Säuren Cyanursäure oder Phenylcyanursäure entsteht, was über die Constitution entschieden hätte. Berücksichtigt man indess, dass das Chlorwasserstoffsalt nicht in Wasser löslich ist, worin von den vier Triphenylmelaminen nur das normale mit ihm übereinkommt, so wird man kaum zweifeln können, dass es zu diesem gehört, dass also seine beiden Phenylgruppen sich ausserhalb des Ringes befinden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3219.

<sup>2)</sup> Gefunden 61.02 Kohlenstoff, 5.10 Wasserstoff, 22.11 Stickstoff, 8.44 Chlor. Es war bei 100° getrocknet.

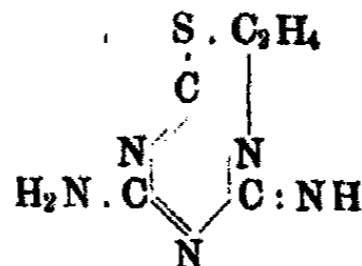


## 144. B. Rathke: Ueber Cyanurverbindungen des Taurins.

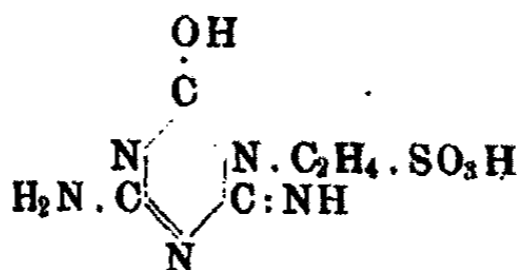
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 6. März.)

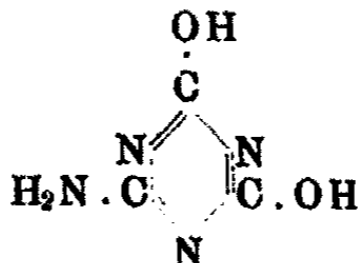
Wenn Thiammelin mit Aethylenbromid und Weingeist auf 120° erhitzt wird, so tritt, wie ich früher gezeigt habe, Aethylen für zwei Atome Wasserstoff ein und es bildet sich das Bromwasserstoffsalt einer neuen Base, des Aethylenthiammelins, für welche ich diese Constitution annehme<sup>1)</sup>:



Von einer solchen Verbindung durfte man, nach Analogie ähnlicher Fälle<sup>2)</sup>, erwarten, dass sie durch Oxydationsmittel in ein Tauroammelin,



verwandelt werden würde. Im Wesentlichen hat diese Vermuthung sich bestätigt. Eine so constituirte Verbindung kann nur bei Sprengung des Ringes und vollständiger Zerstörung Taurin liefern. Hätte dagegen das Aethylen in einen entfernter vom Schwefel, d. h. ausserhalb des Ringes stehenden Ammoniakrest eingegriffen, so sollte die Verbindung die Gruppe  $\text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{array}$  enthalten und durch Säuren oder Alkalien leicht in Taurin und Ammelid

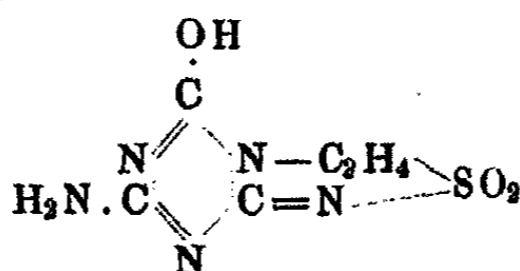


<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1063: vergl. dazu S. 1559 die Berichtigung eines Versehens.

<sup>2)</sup> Vergl. Andreasch, Ueber die Oxydation des Diphenylhydrosulphydantoins, Wiener Monatshefte IV, 134.

gespalten werden, was nicht der Fall war. Der Versuch hat also für die erstere Annahme entschieden.

In die Lösung des chlorwasserstoffsäuren Aethylthiammelins (aus dem Bromwasserstoffsalz durch Digestion mit Chlorsilber erhalten) wurde Chlorgas eingeleitet, wobei es zweckmässig ist, gelinde zu erwärmen. Es fällt eine fast unlösliche Verbindung in silberglänzenden Krystallschuppen aus, welche durch Auskochen mit Wasser gereinigt wird. Die Analyse ergab, dass nicht das Tauroammelins selbst, sondern ein inneres Anhydrid desselben vorlag, für welches wohl nur die folgende, aus zwei sechsgliedrigen Ringen bestehende Formel möglich ist:



	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> SO <sub>3</sub>	Gefunden
C	27.62	27.38 pCt.
H	3.23	3.43 >
N	33.32	32.17 >
S	14.76	14.45 >
O	22.09	— >

Von der Abwesenheit von Chlor habe ich mich überzeugt. — Die Substanz röthet Lakmus. Sie löst sich in Alkalien, auch in Ammoniak, wobei das Anhydrid vermuthlich zunächst Wasser aufnimmt, um in die Sulfosäure überzugehen. Das Ammoniak wird auf dem Wasserbade wieder entlassen und es bleibt die ursprüngliche Verbindung zurück. Auch durch Säuren, selbst Essigsäure, wird sie aus den alkalischen Lösungen gefällt. Die ammoniakalische Lösung mit Kupfervitriol versetzt, scheidet kein schwerlösliches Salz aus. Salpetersaures Silber giebt einen weissen Niederschlag, schwerlöslich in Ammoniak.

Neben dieser Substanz tritt in ziemlich geringer Menge eine weniger schwerlösliche Säure auf, welche als einziges Product erhalten wird, wenn man die Oxydation des Aethylthiammelins, statt durch Chlor, durch Salpetersäure bewirkt. Zu diesem Behuf erwärmt man das Bromwasserstoffsalz mit verdünnter Salpetersäure; es tritt bald eine lebhafte Entwicklung von Bromdampf und salpetrigen Dämpfen ein, es geht alles in Lösung und beim Erkalten scheidet sich das Oxydationsproduct in guter Ausbeute aus. Es bildet feine, durchsichtige Prismen, ist in der Kälte ziemlich schwerlöslich und

wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Für die Analyse wurde die Substanz bei 120° auf constantes Gewicht gebracht, was nicht ganz leicht zu erreichen ist, da sie sich hygroskopisch erweist. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{10}H_{15}N_9S_2O_8$ .

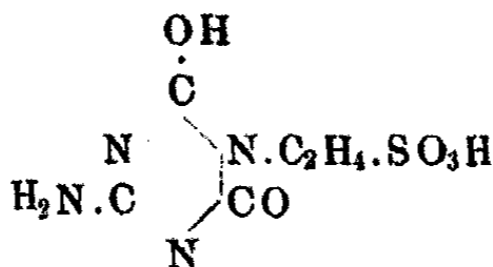
	Berechnet	Gefunden			
C	26.46	26.20	—	—	pCt.
H	3.32	3.36	—	—	„
N	27.87	26.99	26.86	27.49	„
S	14.14	14.01	—	—	„
O	28.23	—	—	—	„

(Der Stickstoff wurde in 3 Proben gesonderter Darstellung stets zu niedrig gefunden, ohne dass ich die Ursache anzugeben wüsste.)

Es liegt also nicht eigentlich Tauroammelin vor, sondern es sind zwei Moleküle desselben zusammengetreten unter Ausscheidung von 1 Mol. Ammoniak, zu einer Verbindung, welche zu ihm in derselben Beziehung steht, wie das Melam  $C_3N_3(NH_2)_2 \cdot NH \cdot C_3N_3(NH_2)_2$  zum Melamin  $C_3N_3(NH_2)_3$ . Ich nenne dieselbe Taurodiammelin. (Nach dieser Nomenclatur wäre das Melam als Dimelamin zu bezeichnen.) Die Verbindung beginnt bei 270° sich ein wenig zu bräunen und schmilzt noch nicht bei 290°. Sie ist eine ausgesprochene Säure, röthet Lakmus, treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus und giebt leichtlösliche Salze mit Ammoniak, Kali, Natron, Kalk, Baryt. Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen auf dem Wasserbade nur sehr unvollständig zersetzt. Säuren, auch Essigsäure, fällen die Säure aus ihren Salzlösungen wieder aus. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen pulverigen Niederschlag, der nicht lichtempfindlich ist, in Ammoniak beim Kochen sich löst und daraus beim Erkalten in mikroskopischen Nadelchen krystallisirt, vorausgesetzt, dass ein zu grosser Ueberschuss von Ammoniak vermieden wurde. Wird die Lösung der Säure in Ammoniak mit einigen Tropfen Kupfervitriol versetzt, so krystallisirt beim Erkalten ein tiefblaues Cuprammoniumsalz in grossen Blättern.

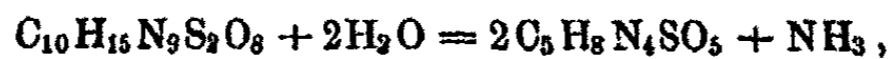
Gegen Alkalien erweist sich diese Säure (wie auch die vorige) sehr wenig widerstandsfähig und wird von ihnen mit überraschender Leichtigkeit zerstört, wenigstens zum Theil. Löst man sie in klarem Barytwasser und kocht, so trübt sich die Flüssigkeit schon nach wenigen Secunden durch kohlensauren Baryt und gleichzeitig tritt ein deutlicher Ammoniakgeruch auf. Nach einstündigem Kochen war viel kohlensaurer Baryt niedergefallen; der gelöste Baryt wurde durch kohlensaures Ammoniak entfernt und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne gedampft. Es hinterbleibt eine neue Säure neben einem kleinen Rest

unzersetzter Ursbstanz, beide zum Theil noch an Ammoniak gebunden. Nach Uebersättigen mit Salzsäure wird sie aus der heissen Lösung in schönen, ziemlich schwer löslichen Krystallen gewonnen und durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten. Bei 120° getrocknet, verliert sie nicht an Gewicht. Die Substanz ist Tauroammelid, d. i. Tauroammelin, in welchem ein Imid durch Sauerstoff ersetzt ist:



	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{SO}_5$	Gefunden
C	25.40	25.43 pCt.
H	3.39	3.52 >
N	23.78	23.97 >
S	13.57	— >
O	33.86	— >

Die Säure schmilzt bei 265—270° unter Gasentwicklung. Mit ammoniakalischer Kupferlösung giebt sie eine ähnliche Reaction, wie die Cyanursäure: amethystfarbene platte Nadelchen, anscheinend monoclin, zu Drusen vereinigt — aber immer nur in geringer Menge. Zur Untersuchung weiterer Verbindungen gebrach es mir an Material. — Ich muss es dahingestellt lassen, ob ein Theil des Taurodiammelins in je zwei Moleküle Tauroammelid gespalten wird, nach der Gleichung



während andere Moleküle gänzlich zerfallen unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Taurin, oder ob aus je einem Molekül nur ein Molekül Tauroammelid losgelöst wird und der als Rest bleibende zweite Ring, hierdurch erschüttert, der Zerstörung anheimfällt. — Wichtiger ist, dass kein Ammelid gefunden wurde, was gemäss der im Eingang gegebenen Betrachtung für die Constitution der beschriebenen Verbindungen entscheidende Bedeutung hat.

145. Ludwig Schön: Vorkommen der Oelsäure und nicht der Hypogäasäure im Erdnussöl<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 7. März.)

Die Gewinnung der festen bei 30 bis 33° schmelzenden Hypogäasäure  $C_{16}H_{30}O_2$  aus dem Erdnussöl wollte mir nicht gelingen, weder nach dem Verfahren von Gössmann und Scheven<sup>2)</sup> aus dem in Aether löslichen Theile der Bleisalze des aus dem Oele abgeschiedenen Säuregemisches, noch nach Schröder<sup>3)</sup> durch fractionirte Krystallisation der Gesamtsäuremenge.

Hieran nahm ich Anlass zu einer eingehenden Prüfung des Erdnussöls auf die in ihm enthaltenen Glieder der Oelsäurereihe. Gössmann und Scheven glauben den Beweis geliefert zu haben, dass das Erdnussöl ausser Hypogäasäure keine andere Säure der Oelsäurereihe enthalte. Schröder dagegen spricht die Anwesenheit von Oelsäure neben Hypogäasäure aus, aber ohne dieselbe zu beweisen.

Zur Untersuchung diente mir ein aus afrikanischen, in den Hülsen bezogenen, Nüssen selbstbereitetes (s) und ein käufliches (k) Erdnussöl, welche beide in ihren Eigenschaften im Wesentlichen übereinstimmten, wie z. B. Dichte: s = 0.9111 bei 22°; k = 0.9130 bei 25°; Dichte der Säuren: s = 0.8436 bei 92.5°; k = 0.8468 bei 98.5°; Erstarrungspunkt: s = - 2.5°; k = - 2.5°; Erstarrungspunkt der Säuren: s = 29°; k = 28°. Beide Oele lieferten bei der gleicherweise mit ihnen vorgenommenen chemischen Behandlung genau die gleichen Ergebnisse.

Die nach den oben erwähnten Verfahren zuletzt in dem Alkohol bzw., nach Zersetzung der in Aether löslichen Bleisalze, im Aether bleibende Säure war flüssig, erstarrte erst in einer Kältemischung unterhalb 0° und das aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirte Baryumsalz derselben ergab bei der Analyse Baryum- und Kohlenstoffgehalte, welche dem ölsäuren Baryum und nicht dem hypogäasäuren entsprechen; ebenso wiesen die Analysen der aus ihm abgeschiedenen Säure auf Oelsäure.

Der hiernach sich ergebende Schluss, dass überhaupt gar keine Hypogäasäure im Erdnussöl enthalten sei, wurde bestätigt durch die Analyse des rohen nicht umkrystallisirten Baryumsalzes derjenigen Säuremenge des aus afrikanischen Erdnüssen selbst dargestellten Oeles,

<sup>1)</sup> Kurzer Auszug aus Ann. Chem. Pharm. 244, 253 bis 267.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 94, 230.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 148, 22.

welche aus den in Aether löslichen Bleisalzen abgeschieden worden war. Dieses Baryumsalz, welches also nach allgemeiner Annahme die im Erdnussöl vorkommende Gesamtsäuremenge der Oelsäurereihe enthielt, hatte dieselbe Zusammensetzung wie das bei den früheren Versuchen mehrmals umkrystallisirte Salz, und ebenso verhielt es sich mit der daraus abgeschiedenen Säure. Es lag also ölsaures Baryum bezw. Oelsäure vor. Die freie Säure war braun gefärbt, erstarrte erst unter  $0^{\circ}$ , bei etwa  $-5$  bis  $-7^{\circ}$ , und schmolz dann bei  $8.5^{\circ}$ .

Auch vor dem Durchgang durch das Baryumsalz hatte die aus dem in Aether löslichen Theile der neutralen Bleisalze der Gesamtsäuremenge des Erdnussöls abgeschiedene Säuremenge die gleichen eben erwähnten Eigenschaften, lieferte ferner ein Calciumsalz, dessen Calciumgehalt der Formel  $\text{Ca} (\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$  und ein Kupfersalz, dessen Kupfergehalt der Formel  $\text{Cu} (\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$  entsprach, bei übereinstimmenden sonstigen Eigenschaften mit diesen bekannten ölsauren Salzen. Auch bisher von der Oelsäure noch nicht dargestellte Salze lieferten bei der Metallbestimmung Werthe, welche folgenden Formeln entsprachen:  $\text{Li} (\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2) =$  ölsaures Lithium;  $\text{Pb} (\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2, 2 \text{PbO} =$  dreifach basisches ölsaures Blei, erhalten als körniger in Aether ganz unlöslicher Niederschlag durch Fällung der überschüssiges Ammoniak enthaltenden Ammoniumsalzlösung mit Bleiacetat in der Kälte;  $\text{Mn}_2 (\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_4 =$  ölsaures Manganoxydul;  $\text{Fe}_2 (\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2 =$  ölsaures Eisenoxydul;  $\text{Al}_2 (\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_6 =$  ölsaures Aluminium.

Zudem erwies sich schon der gesammte in Aether lösliche Theil der neutralen Bleisalze der Gesamtsäuremenge des Erdnussöls durch die Bleibestimmung (27.22 pCt.) als  $\text{Pb} (\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$  ölsaures Blei (ber. 26.92 pCt.) und nicht als  $\text{Pb} (\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2$  hypogäsaures Blei (ber. 29.03 pCt.).

Nach alldem enthält das Erdnussöl — das käufliche sowohl wie das aus ungeschält bezogenen afrikanischen Erdnüssen selbstbereitete — keine Hypogäasäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_2$ , sondern als einzige Säure der Oelsäurereihe nur die gewöhnliche Oelsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ , deren Vorkommen im Erdnussöl bisher nicht nur nicht mit Sicherheit nachgewiesen, sondern sogar in Abrede gestellt worden war.

146. Ph. Kreiling: Ueber das Vorkommen von Lignocerinsäure  $C_{24}H_{48}O_2$  neben Arachinsäure  $C_{20}H_{40}O_2$  im Erdnussöl.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 5. März.)

Für die Untersuchung diente ein käufliches Erdnussöl, welches nicht nur nach der Versicherung des Fabrikanten »vollkommen rein aus Erdnüssen, ohne jede Beimischung« dargestellt worden war, sondern auch sich als wesentlich gleichartig erwiesen hat mit dem aus ungeschält bezogenen afrikanischen Erdnüssen selbstbereiteten Oel, nach den Prüfungen von L. Schön<sup>1)</sup>, und zwar auch hinsichtlich des Nichtvorkommens der Hypogäasäure.

Das Oel wurde verseift mit heisser Natroulauge unter beständigem Umrühren, der Seifenkuchen durch verdünnte siedende Salzsäure zersetzt, bis die aufschwimmende Fettsäureschicht vollkommen klar war, und dann das nach dem Erkalten erstarrte Fettsäuregemenge mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen.

Dieses Säuregemisch wurde in heissem 95 procentigem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich flockige Krystalle aus, deren Schmelzpunkt, nach öfterem Umkrystallisiren aus einer grösseren Menge Alkohol und jedesmaligem Auspressen, bei  $81^{\circ}$  seinen Höhepunkt erreichte. Die so gereinigte Säure gleicht der von Hell und Hermanns<sup>2)</sup> im Buchenholztheer entdeckten Lignocerinsäure und hat nach den unten aufgeführten Analysen wie diese die Formel  $C_{24}H_{48}O_2$ . Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen seideglänzenden Flocken, die beim Pressen zwischen Filtrirpapier blätterig werden und Perlmutterglanz annehmen. Nach dem Schmelzen erstarrt die Säure bei  $80^{\circ}$  mit strahligem Gefüge und wird beim Erkalten spröde.

Der Aethylester wurde durch Lösen der Säure in heissem Aethylalkohol und Einleiten von Chlorwasserstoffgas dargestellt. Er schied sich beim Erkalten fast vollständig aus und wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren vom Schmelzpunkt  $55^{\circ}$  erhalten, der sich auch durch Wiederholung des angegebenen Aetherificirungsverfahrens nicht änderte. Der Aethylester erhält durch Pressen zwischen Fließpapier schwachen Seideglanz und wird dabei zu einer leicht biegsamen und zähen papierähnlichen Masse. Er zersetzt sich an der Luft schon bei  $100^{\circ}$  theilweise unter Abscheidung einer braunen Masse.

Der entsprechend dargestellte Methylester hatte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aethylalkohol den constanten Schmelz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 142; ausführlich Ann. Chem. Pharm. 244, 253 bis 267.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 1880, XIII, 1713.

punkt 58° und ist dem Aethylester sehr ähnlich. Der Versuch der Dampfdichtebestimmung war erfolglos, weil sich selbst bei 260° keine Dampfspannung zeigte.

Die Analysen der Säure, des Aethylesters und des Methylesters lieferten folgende Ergebnisse:

Gefunden Säure	Ber. für $C_{24}H_{48}O_2$	Gefunden Aethyl-ester	Ber. für $C_{24}H_{47}O \cdot OC_2H_5$	Gefunden Methyl-ester	Ber. für $C_{24}H_{47}O \cdot OCH_3$
C { 78.15 78.02 78.09 }	78.23	78.74	78.78	78.40	78.53 pCt.
H { 13.18 13.10 }	13.07	13.15	13.13	13.10	13.09 »

Hiernach ist die fragliche aus dem Erdnussöl abgeschiedene Säure wirklich Lignocerinsäure  $C_{24}H_{48}O_2$ .

Aus den von der auskrystallisirten Lignocerinsäure abgesehen gesammelten Mutterlaugen wurde der Alkohol vollständig abdestillirt, die erhaltene Säuremasse, behufs Zersetzung etwa gebildeter Aether, nochmals verseift und die Seife durch Salzsäure zersetzt. Aus der so erhaltenen Säuremenge wurde die noch in derselben befindliche Lignocerinsäure durch fractionirte Krystallisation vollständig entfernt unter wiederholtem Abgiessen der noch warmen alkoholischen Lösung von den zuerst ausfallenden Säureantheilen. Die sodann bis auf einen kleinen Rest eingedampfte alkoholische Lösung liess beim Erkalten Arachinsäure  $C_{20}H_{40}O_2$  vom Schmelzpunkt 74.5° auskrystallisiren, deren Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	76.84	76.92 pCt.
H	12.87	12.82 »

Palmitinsäure, welche nach Caldwell<sup>1)</sup> in dem Erdnussöl enthalten ist, wurde von mir nicht gefunden, doch auch kein unwiderleglicher Beweis für deren Abwesenheit erbracht.

Mithin sind von den Fettsäuren der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  durch vorstehende Untersuchungen in dem Erdnussöl nachgewiesen die von Gössmann<sup>2)</sup> in demselben aufgefundenene Arachinsäure  $C_{20}H_{40}O_2$  vom Schmelzpunkt 74,5° und die bislang in demselben nicht erkannte Lignocerinsäure  $C_{24}H_{48}O_2$  vom Schmelzpunkt 81°. Nach ungefährender Schätzung betrug die Menge der Arachinsäure ungefähr das vierfache derjenigen der Lignocerinsäure.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 101, 97.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 89, 1.



## 147. Karl Elbs: Erwiderung.

(Eingegangen am 7. März.)

Bei Gelegenheit von Versuchen über die Synthese von substituirten Stilbenen beobachtete ich in einem Falle die Bildung von *p*-Brombenzoësäureäthylester, und da sich in der Literatur keine Angaben über diese Verbindung fanden, so veröffentlichte ich im Rahmen einer anderen Publication einige Daten über diesen Ester im Journal für prakt. Chemie, N. F. 34, 341. Einen Theil meiner Beobachtungen erklärte nun G. Errera in der Gazzetta chim. 17, 1887, 209—213 in einer ziemlich umfangreichen Arbeit für irrig. Mir schien die Sache von zu geringem Belange, um eine weitere Aeusserung meinerseits zu erfordern; nachdem nun aber in diesen Berichten (XXI, Ref. 86) ein kurzes Referat über Errera's Publication erschienen ist, aus dessen Wortlaut jeder Leser, der die beiden Originalarbeiten nicht kennt, schliessen muss, ich hätte geradezu den *p*-Brombenzoësäureäthylester mit dem *p*-Brombenzyläthyläther verwechselt, so sehe ich mich gezwungen zu beweisen, dass dies durchaus nicht der Fall ist, und ich glaube dies am besten dadurch thun zu können, dass ich hier den betreffenden Abschnitt aus meiner früheren Veröffentlichung im Journal für prakt. Chemie wörtlich wiedergebe.

»Um die Reactionsproducte kennen zu lernen, wurde *p*-Brombenzylbromid in einem Ueberschusse kalt gesättigter alkoholischer Kalilauge gelöst und am Rückflusskühler gekocht; nach 2 Stunden war die Umsetzung vollendet; bei der Destillation mit Wasserdampf blieb ein geringer hellbrauner Rückstand, während eine beträchtliche Menge eines farblosen, in Wasser untersinkenden Oeles mit dem Dampfstrom überging. Das Oel wurde vom Wasser getrennt und fractionirt destillirt; die Hauptmenge siedete bei 235—237°; von da ab erstarrte das Destillat krystallinisch, weshalb das Erwärmen unterbrochen wurde, worauf auch der Rückstand fest wurde; derselbe löste sich leicht in warmem Weingeist und krystallisirte daraus in farblosen Nadeln, welche sich bei qualitativer Prüfung (Schmelzpunkt 69°) als *p*-Brombenzylalkohol erwiesen.

Die Elementaranalyse des Oeles ergab folgende Daten:

Angewendete Substanz 0.3533 g.

Gefunden: 0.6050 g Kohlensäure entsprechend 46.6 pCt. Kohlenstoff.

0.1488 g Wasser entsprechend 5.6 pCt. Wasserstoff.

Für *p*-Brombenzoësäureäthylester berechnen sich:

47.1 pCt. Kohlenstoff

3.9 » Wasserstoff.

Die Bildung dieses Esters unter den oben besprochenen Bedingungen musste auffallen; man hätte viel eher den

*p*-Brombenzyläthyläther erwarten sollen; derselbe würde aber 50.2 pCt. Kohlenstoff und 5.1 pCt. Wasserstoff enthalten. Um volle Gewissheit zu erlangen, wurde ein Theil des Esters verseift; die so gewonnene Säure schmolz bei 248° (uncorr.), während für *p*-Brombenzoësäure der Schmelzpunkt 251° angegeben ist.<sup>4</sup>

Durch Vergleich der Eigenschaften des nunmehr von Errera aus *p*-Brombenzoësäure auf dem gewöhnlichen Wege dargestellten reinen *p*-Brombenzoësäureäthylesters mit den genauen Angaben, welche ich über das Verhalten meines damaligen Reactionsproductes gemacht habe, geht mit Sicherheit hervor, dass dasselbe mit *p*-Brombenzyläthyläther und wohl auch mit *p*-Brombenzylalkohol verunreinigt war. Dies konnte der Art der Gewinnung nach gar nicht anders sein, und es ist selbstverständlich, dass eine aus reinem Ausgangsmaterial nach einer bewährten Methode eigens dargestellte Substanz einen höheren Grad der Reinheit haben wird, als eine, welche man bei einer in ganz anderer Absicht ausgeführten Reaction im Gemisch mit mehreren anderen Producten erhält.

Freiburg i. B., den 6. März 1888.

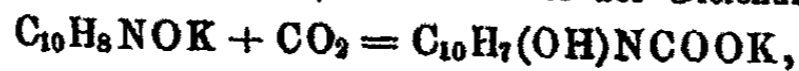
Chemisches Universitätslaboratorium.

148. W. König: Ueber Orthooxychinaldincarbonensäure.

(Eingegangen am 9. März.)

Schmitt und Engelmann<sup>1)</sup> sowie Schmitt und Altschul<sup>2)</sup> haben durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Alkalisalze der Chinophenole die *o*- und *p*-Oxychinolincarbonensäure dargestellt. Ebenso glatt verläuft die Reaction bei Anwendung von *o*-Oxychinaldin.

Durch Lösen des nach der Methode von Döbner und Miller aus *o*-Amidophenol, Paraldehyd und Salzsäure hergestellten *o*-Oxychinaldins in der äquivalenten Menge einer titrirten alkoholischen Kalilauge und Verdampfens des Alkohols im Wasserstoffstrom erhält man das *o*-Oxychinaldinkalium als gelbes Pulver. Erhitzt man in einem Autoclaven das trockene Kaliumsalz mit flüssiger Kohlensäure 6–7 Stunden auf 180–190°, so hat es die der Gleichung:



entsprechende Menge Kohlensäure aufgenommen; die gelbe Farbe ist in eine graue übergegangen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1217.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2695.

Zur Reindarstellung der Säure löst man das Kaliumsalz in heissem Wasser, filtrirt die Lösung und versetzt sie mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss. Es scheidet sich das salzsaure Salz der *o*-Oxychinaldincarbonensäure aus, das nach dem Absaugen schon durch kaltes Wasser zerlegt wird, die Salzsäure wird abgespalten und die in kaltem Wasser schwer lösliche *o*-Oxychinaldincarbonensäure bleibt zurück. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie vollständig rein; sie krystallisirt daraus in langen, goldgelben Nadeln mit einem Molekül Wasser.

0.9067 g verloren bei 120° 0.0744 g = 8.20 pCt. Wasser, die Formel  $C_{10}H_7(OH)NCOOH + H_2O$  verlangt 8.14 pCt. Wasser. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab 59.82 pCt. Kohlenstoff, 5.46 pCt. Wasserstoff und 6.67 pCt. Stickstoff, während nach der Theorie 59.72 pCt. Kohlenstoff, 4.97 pCt. Wasserstoff und 6.33 pCt. Stickstoff darin enthalten sind.

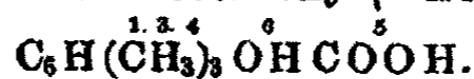
In kaltem Alkohol ist die *o*-Oxychinaldincarbonensäure schwer löslich, leichter in heissem; in Aether ist sie unlöslich. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine kirschrothe Färbung.

Beim Erhitzen auf 120° verliert die Säure das Krystallwasser und färbt sich dabei orange. Bei 207° schmilzt sie und zerfällt in *o*-Oxychinaldin und Kohlensäure.

Mit der weiteren Untersuchung der *o*-Oxychinaldincarbonensäure bin ich beschäftigt.

Dresden. Organisch-chemisches Laboratorium von Professor R. Schmitt am Polytechnikum.

149. C. Krohn: Ueber Oxy- $\beta$ -isodurylsäure,



(Eingegangen am 9. März.)

Diese Säure bildet sich, sobald Pseudocumenolnatrium mit einem Ueberschuss von flüssiger Kohlensäure auf 170—180° erhitzt wird. Die Ausbeute betrug bei zwei Versuchen etwa  $\frac{1}{3}$  des angewandten Cumenols.

Das  $\psi$ -Cumenol wurde aus schwefelsaurem Diazo- $\psi$ -cumol dargestellt. Bleibt die wässrige Lösung desselben 2—3 Tage an einem mässig warmen Orte stehen, so scheidet sich das  $\psi$ -Cumenol in langen, durch anhaftende Nitroverbindungen gelb gefärbten Nadeln

aus. Zur Reinigung wird dasselbe in Alkohol gelöst, die Lösung mit wenig concentrirter Salzsäure angesäuert und kurze Zeit mit etwas Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht. Nach Zusatz von heissem Wasser zu der filtrirten Lösung bis zur beginnenden Trübung krystallisirt das  $\psi$ -Cumenol beim Erkalten schnell aus. Durch Destillation erhält man es dann vollkommen rein.

Das Natriumsalz ist eine weisse, krystallinische Masse, welche selbst bei  $210^{\circ}$  noch hartnäckig Wasser zurückhält.

Die Oxy- $\beta$ -isodurylsäure fällt bei Zusatz von Säuren zur wässrigen Lösung ihrer Alkalisalze als schneeweisse Masse aus, die aus lauter feinen Nadeln besteht. Aus Alkohol krystallisirt die Säure in Nadeln, sie schmilzt bei  $181^{\circ}$ . Wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Säure glatt in Kohlensäure und  $\psi$ -Cumenol. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Säure schwer löslich, ziemlich leicht jedoch in Aether. Die alkoholische Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid dauernd blau gefärbt. Mit den Schwermetallen bildet sie unlösliche amorphe Salze, das Calciumsalz krystallisirt in kleinen Warzen, das Ammoniak — sowie das Kalium — und Natriumsalz in kleinen Nadeln. Die Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Eisenchlorid blau gefärbt, die Färbung wird nach einiger Zeit schmutzig blaugrün. Die Analyse der Säure ergab folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	66.66	66.75 pCt.
H	6.66	6.85 »

Die Säure ist isomer mit der von Jacobsen und Schnappauff<sup>1)</sup> durch Schmelzen von Durenol mit Aetzkali erhaltenen Oxydurylsäure. Die Jacobsen'sche Säure leitet sich von dem Edler'schen Cumenol<sup>2)</sup> ab. Sie unterscheidet sich von der Oxy- $\beta$ -isodurylsäure durch ihre grössere Beständigkeit. Sie lässt sich unzersetzt sublimiren. Die Lösungen dieser Säure werden durch Eisenchlorid vorübergehend blau, die Salzlösungen hingegen schmutzig braun gefärbt.

#### Einwirkung von Salpetersäure auf Oxy- $\beta$ -isodurylsäure.

Trägt man die feingepulverte Säure in ein Gemisch von gleichen Theilen Eisessig und concentrirter Salpetersäure ein, so löst sie sich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Giesst man die Lösung in Wasser, so krystallisiren nach einiger Zeit schwach gelb gefärbte Nadeln aus, die sich durch Schmelzpunkt und durch Analyse als identisch mit dem von Auwers<sup>3)</sup> durch Nitriren von  $\psi$ -Cumenol er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2844.

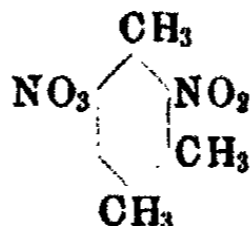
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 630.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2979.

haltenen Nitrat  $\text{NO}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2$  erwiesen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C	47.79	47.86 pCt.
H	4.42	4.72 »
N	12.39	12.52 »

Der Körper löst sich, wie auch Auwers angiebt, in Alkalien mit rother Farbe, bei Zusatz von Säuren fällt ein gelbes Harz aus. Bei der Reduction liefert das Nitrat *m*-Amidocumenol. Die Constitution des Körpers ist also folgende:



Die Carboxylgruppe ist daher wohl in die *o*-Stellung zum Hydroxyl getreten. Bei der Nitrirung wird die Carboxylgruppe eliminirt, ähnlich wie bei der Reduction von Trinitropseudocumol die an derselben Stelle befindliche Nitrogruppe unter Bildung von *m*-Pseudocumylen-diamin durch Wasserstoff ersetzt wird.

Mit Ammoniak verwandelt sich das Nitrat in Dinitro- $\psi$ -cumenol. Der Vorgang hat nichts Befremdliches, wenn man sich denselben nach Analogie des Salicylsäureprocesses erklärt. Gerade wie das phenylkohlensaure Natrium bei höherer Temperatur eine Umlagerung in salicylsaures Natrium erfährt, lagert sich das nitro- $\psi$ -cumenylsalpetersaure Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Dinitrocumenol um.

#### Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Oxy- $\beta$ -isodurylsäure.

Erwärmt man die Lösung der Oxy- $\beta$ -isodurylsäure in concentrirter Schwefelsäure auf 50—70°, so bildet sich unter lebhafter Kohlensäureentwicklung die schon von Reuter<sup>1)</sup> beschriebene unbeständige  $\psi$ -Cumenolsulfosäure.

Dresden. Organ. chem. Laboratorium des Prof. Schmitt am Polytechnikum.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 30.

150. J. Fogh: Ueber das Dimethylanilin-Chinonimid  
und dessen Sulfosäure.

(Eingegangen am 9. März.)

Durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf eine salzsaure Lösung von *p*-Amidophenol gelang es R. Schmitt und P. Bennewitz eine Verbindung darzustellen, welche sich durch schweflige Säure glatt in *p*-Amidophenolsulfosäure umsetzte. Diese Reaction führte zu der Annahme, dass dieser neue Körper ein Dichlorazophenol sei. Später wies R. Hirsch nach, dass diese Verbindung als Chinonchlorimid aufzufassen ist<sup>1)</sup>. Die eigenthümliche Umsetzung, welche das Chinonchlorimid durch schweflige Säure erleidet, veranlasste F. Raschig<sup>2)</sup> der dabei resultirenden Säure die Constitution  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$

zuschreiben. Durch diese Annahme würde sich freilich die Bildung der Säure aus dem Chinonchlorimid in einfachster Weise erklären, jedoch sind die von den Entdeckern der Reaction zur Charakteristik der Säure festgestellten Daten damit nicht in Einklang zu bringen, sie beweisen vielmehr, dass die Säure als *p*-Amidophenolsulfosäure aufzufassen ist. Dahin gehört der Nachweis der Identität dieser Säure mit derjenigen, welche durch directes Sulfuriren des *p*-Amidophenols resultirt, als auch mit der bei der Reduction der Post'schen Nitrophenolsulfosäure entstehenden, ferner die Ueberführung der fraglichen Säure in eine Diazophenolsulfosäure, die andererseits durch Reduction in die Amidophenolsulfosäure zurückzuführen ist. Aus der Diazophenolsulfosäure lässt sich, wie kürzlich A. Kresae im hiesigen Laboratorium festgestellt hat, vermittelst Zinnchlorür in leichtester Weise Phenolhydrazinsulfosäure darstellen.

Um aber zu weiteren Belegen für die Constitution der Amidophenolsulfosäure zu gelangen, habe ich es unternommen aus ihr eine Chinonimidsulfosäure mittelst der Schmitt'schen Reaction darzustellen. Schon R. Hirsch<sup>3)</sup> hat dahingehende Versuche angestellt, es gelang ihm aber nur bei der Einwirkung von Chlorkalksolution auf die wässrige *p*-Amidophenolsulfosäure eine Lösung zu erhalten, welche

<sup>1)</sup> Anmerkung. Zu dieser historischen Darlegung habe ich Hrn. Fogh bestimmt, damit in Zukunft Hr. Hirsch (cf. diese Berichte XX, 1573) sich nicht wieder veranlasst fühlt, wenn ich meine Reactionen durch meine Schüler weiter verfolgen lasse, seine völlig unangefochtenen Verdienste um die Constitution des Chinonchlorimids zu reclamiren. Dr. Schmitt.

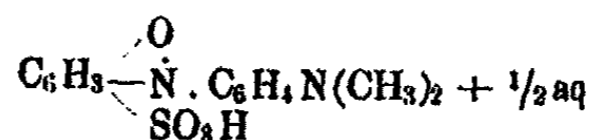
<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 588.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1569.

ganz das Verhalten eines sulfurirten Chinonchlorimids zeigte, indem sie sowohl mit Phenolen als mit Dimethylanilin charakteristische Farbenreactionen gab. Die hierbei entstehenden Farbstoffe konnten jedoch ebensowenig wie die Chinonchlorimidsulfosäure selbst in Substanz abgeschieden werden. Wenn man die Chlorirung der Amidophenolsulfosäure anstatt mit Chlorkalk mit freiem Chlor in der folgenden Weise bewirkt, so gelingt es, zwar auch nicht die freie Sulfosäure, wohl aber ihr Einwirkungsproduct auf Dimethylanilin zu isoliren.

Amidophenolsulfosäure wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und in denselben bei gewöhnlicher Temperatur Chlor eingeleitet. Die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an, die suspendirten Theilchen verschwinden und es resultirt eine klare Lösung von goldgelber Farbe. Das überschüssige Chlor beseitigt man leicht und zweckentsprechend, indem man kleine Mengen von Amidophenolsulfosäure so lange der Flüssigkeit zufügt, als noch Lösung eintritt. Die filtrirte chlorfreie Flüssigkeit hält sich, namentlich in verdünntem Zustande mehrere Tage, wird aber bei weiterem Stehen braun und verharzt. Von Säuren wird sie nicht verändert, wohl aber sofort von Alkalien. Reductionsmittel regeneriren die *p*-Amidophenolsulfosäure.

Versetzt man diese Lösung mit soviel Dimethylanilin, als sich darin auflöst, so färbt sie sich blauviolett, und es scheiden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen von bronzeglänzenden Flocken ab, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen. Abfiltrirt und im Vacuum getrocknet stellt der Körper ein bronzeglänzendes Pulver dar. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe; in heissem Alkohol ist es kaum, in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol garnicht löslich. Wässrige Alkalien nehmen es mit intensiv blauer Farbe auf; neutralisirt man die Lösung, so fällt der Farbstoff unverändert in Nadeln wieder aus. Diese Reaction wurde zur Reinigung benutzt. Die Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab folgende Resultate, welche mit der Formel



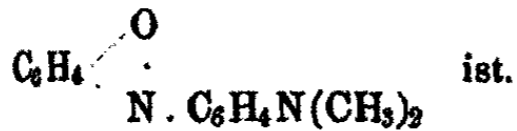
übereinstimmen:

Berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{aq}$ . 53.33 pCt. Kohlenstoff und 4.76 pCt. Wasserstoff; gefunden wurden 53.13 pCt. Kohlenstoff und 5.12 pCt. Wasserstoff, bei einer weiteren Analyse 53.55 pCt. Kohlenstoff und 5.17 pCt. Wasserstoff.

Verdünnte Mineralsäuren entfärben die Verbindung beim Kochen. Reductionsmittel führen sie in einen farblosen Leukokörper über, dessen Isolirung bisher nicht gelungen ist, welcher aber in alkalischer Lösung Sauerstoff absorbirt unter Rückbildung des Farbstoffs. Dieselbe

Leukoverbindung scheint auch zu entstehen, wenn man den Farbstoff für sich auf 100° erhitzt.

Die mitgetheilten Thatsachen lassen keinen Zweifel, dass der Körper ebenso wie der schon früher von R. Schmitt und Andresen <sup>1)</sup> aus Trichlorchinonchlorimid und Dimethylanilin erhaltene Farbstoff ein Derivat, und zwar eine Sulfosäure, des Dimethylanilen-Chinonimids



Das Dimethylanilen-Chinonimid, welches neuerdings auch als Phenolblau bezeichnet wurde, konnte nur auf Umwegen dargestellt werden, während seine directe Darstellung aus Chinonchlorimid und Dimethylanilin bisher vergebens versucht wurde<sup>2)</sup>. Auf folgende Weise gelingt dieselbe.

50 g Dimethylanilin werden in einer concentrirten wässrigen Lösung von 50 g Oxalsäure gelöst und 30 g mit wenig Wasser angerührtes Chinonchlorimid eingetragen. Schüttelt man die Masse einige Zeit lang kräftig durch, so löst sich alles Chinonchlorimid unter Wärmeentwicklung in der sich blau färbenden Flüssigkeit auf. Nach erfolgter Lösung geht die blaue Farbe in eine grüne über, und die Flüssigkeit erstarrt zu einem dicken Brei von ausgeschiedenen grünen Flocken, welche abfiltrirt und gut ausgewaschen werden. Dieser grüne metallglänzende Körper ist das oxalsaure Salz des Farbstoffs; es konnte nicht zur Analyse rein dargestellt werden. Rührt man ihn mit einem Ueberschuss von kalter Natronlauge an, so erhält man das freie Dimethyl-

anilen-Chinonimid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \cdot \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$  in blauen stark glänzenden Flocken, welche abfiltrirt und getrocknet ein schwarzes Pulver darstellen, das beim Reiben Kupferglanz annimmt. Im Vacuum getrocknet ergab dasselbe bei der Verbrennung Werthe, die einem wasserhaltigen Product zukommen:

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{ aq.}$  verlangt 71.5 pCt. Kohlenstoff und 6.39 pCt. Wasserstoff; gefunden wurden 71.65 pCt. Kohlenstoff und 6.09 pCt. Wasserstoff.

Nach vorsichtigem Trocknen bei 90° stimmten die bei der Analyse gefundenen Werthe auf die wasserfreie Verbindung; diese verlangt 74.34 pCt. Kohlenstoff und 6.19 pCt. Wasserstoff; gefunden wurden 73.9 pCt. Kohlenstoff und 6.05 pCt. Wasserstoff.

Die Eigenschaften des Körpers, seine Zersetzlichkeit durch verdünnte Mineralsäuren in der Hitze unter Bildung von Chinon, sowie

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 24, 435.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2855.



seine Fähigkeit bei der Reduction in einen farblosen Leukokörper überzugehen und aus demselben durch Sauerstoffabsorption in alkalischer Lösung regenerirt zu werden, beweisen einerseits seine Verwandtschaft mit dem oben beschriebenen sulfurirten Derivat, andererseits seine Identität mit dem von R. Möhlau<sup>1)</sup> durch eine Spaltung des Dimethylphenylengrüns erhaltenen Phenolblau.

#### Nachtrag.

Die ursprüngliche und bisher alleinige Darstellungsmethode des Chinonchlorimids nach R. Schmitt geht vom salzsauren *p*-Amidophenol aus; das Salz wird in der 50fachen Menge Wasser gelöst, angesäuert und mit Chlorkalksolution behandelt. Dieses Verfahren ist etwas umständlich einerseits, weil es nöthig ist, das salzsaure Amidophenol aus der Lösung seines Zinndoppelsalzes abzuscheiden, andererseits weil man nicht gut grössere Mengen auf einmal verarbeiten kann, da leicht Verharzungen eintreten. Diese Uebelstände lassen sich auf folgende Weise beseitigen, wodurch die Darstellung im höchsten Grade vereinfacht wird.

100 g *p*-Nitrophenol werden mit 130 g Zinn und 500–600 g concentrirter Salzsäure reducirt, die Lösung filtrirt und auf 1 l verdünnt. Diese Lösung wird portionenweise mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, auf etwa + 5° abgekühlt und unter Umrühren mit starker Chlorkalklösung versetzt, bis Niederschlag und Flüssigkeit rein gelb erscheinen. Nach dem Auswaschen ist das Chinonchlorimid ohne weitere Reinigung zur Weiterverarbeitung geeignet. Die Ausbeute beträgt 70–80° der aus dem *p*-Nitrophenol berechneten. Die Reaction ist bei Einhaltung der angegebenen Verdünnung und Temperatur in jedem Maassstabe ausführbar.

Dresden. Organisch-chemisches Laboratorium des Prof. Schmitt am Polytechnikum.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2914.

151. P. T. Cleve: Ueber die Einwirkung von Chlor  
auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol.

(Eingegangen am 8. März.)

Chlor und  $\alpha$ -Naphthol. Wenn man einen Strom von Chlorgas in eine kalte Lösung von  $\alpha$ -Naphthol in Eisessig einleitet, so erhält man eine Krystallmasse von Dichlor- $\alpha$ -naphthol und eine Lösung, die beim Vermischen mit Wasser einen schwarzen, öligen Körper absetzt.

Dieses Oel wird allmählich fest und man kann daraus durch Ligroin eine krystallisirte Substanz ausziehen, welche grösstentheils aus Monochlor- $\alpha$ -naphthol besteht.

Dichlor- $\alpha$ -naphthol,  $C_{10}H_5Cl_2OH$ , krystallisirt aus Alkohol, Chloroform und Benzol in biegsamen, seideglänzenden Nadeln, die bei  $106^\circ$  constant schmelzen. Es verflüchtigt sich ziemlich leicht im Dampfstrom.

	Gefunden	Berechnet
C	56.65	56.39 pCt.
H	3.11	2.82 „
Cl	33.12	33.27 „

Aus Eisessig erhält man ziemlich compacte, wohl ausgebildete Prismen, die aus  $C_{10}H_5Cl_2OH + C_2H_4O_2$  bestehen. Die Krystalle verwittern schnell und verlieren die Essigsäure vollständig bei 40 bis  $50^\circ$ . Der Gewichtsverlust war 22.24 pCt. statt der berechneten 21.99 pCt.

Beim Erhitzen von Dichlornaphthol auf  $170^\circ$  beginnt es zersetzt zu werden und giebt bei  $180^\circ$  Chlorwasserstoffgas in lebhaften Strömen ab. Der Rückstand ist eine harzähnliche, olivenfarbige Masse, welche mit Benzol behandelt ein grünliches, bei starker Vergrößerung krystallinisch erscheinendes Pulver hinterlässt. Diese Verbindung ist unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, so wie auch in kochendem Phenol, concentrirter Natronlauge, Acetanhydrid u. s. w. Beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern sublimirte sie in blass gelblich-grünen Nadeln, die sich auf der Substanz absetzten. Es war jedoch nicht möglich, zur Analyse genügende Mengen durch Sublimation zu erhalten. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom sublimirte zwar eine kleine Menge, aber der grösste Theil wurde unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzt. Die sublimirten Krystalle lösten sich nicht in concentrirter Schwefelsäure und beim Erhitzen im Capillarrohre waren sie bei  $275^\circ$  noch nicht geschmolzen. Die Unlöslichkeit der Verbindung machte alle Versuche, sie zu reinigen, fruchtlos. Sie wurde darum nach möglichst vollständigem Auskochen mit Benzol analysirt. Die Verbrennung wurde mit starkem Erhitzen des Bleichromates im Sauerstoffstrom ausgeführt.

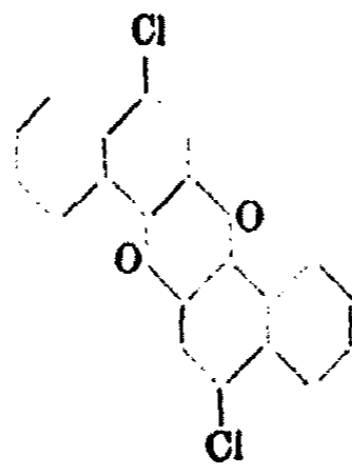
Die Analyse ergab:

C	68.97 pCt.
H	2.73 »
Cl	21.58 »

Die wahrscheinliche Formel  $C_{20}H_{10}Cl_2O_2$  fordert:

C	68.03 pCt.
H	2.83 »
Cl	20.07 »

Die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe ist nicht ganz gut, aber es scheint mir nicht möglich, eine andere wahrscheinlichere Formel für diese Substanz abzuleiten. Die Verbindung scheint mir mit der Naphtase analog zu sein und die Constitution



zu besitzen.

Versuche, analoge Verbindungen aus Ortochlorphenol und *o-m*-Dichlorphenol zu erhalten, sind in Angriff genommen.

Aus den Benzollösungen des Erhitzungsproductes des Dichlornaphtols wurden nur unerquickliche harzähnliche Massen und unverändertes Dichlornaphtol erhalten.

Beim Kochen von Dichlornaphtol mit alkoholischem Kali wurde dasselbe nicht verändert, aber beim Erhitzen mit sehr concentrirter Natronlauge wurde ein graugrüner amorpher Körper erhalten, welcher nicht untersucht wurde.

Beim Kochen von Dichlornaphtol mit verdünnter Salpetersäure wurden gelbe Nadeln eines chinonähnlichen Körpers erhalten und beim Verdunsten der Lösung Krystalle von Phtalsäure. Die gereinigte Phtalsäure bildete farblose Tafeln vom Schmelzpunkt  $185^{\circ}$ . Das daraus dargestellte Anhydrid schmilzt bei  $131^{\circ}$ . Die Analyse ergab:

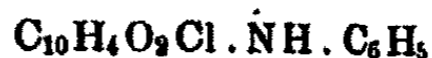
	Berechnet	Gefunden
C	57.54	57.83 pCt.
H	3.89	3.61 »

Vermischt man eine Lösung von Dichlornaphtol in Eisessig mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig, so erwärmt sich die Mischung

und man erhält beim Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag von gelben voluminösen Massen. Dieser Körper löste sich leicht in Alkohol und beim Erkalten schieden sich goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $116^{\circ}$  ab. Dieselben sind ein Monochlor-naphtochinon  $C_{10}H_5ClO_2$ .

	Berechnet	Gefunden
C	62.58	26.37 pCt.
H	3.06	2.60 >
Cl	18.27	18.40 >

Beim Erhitzen des Monochlornaphtochinons mit Alkohol und Anilin wurden purpurrothe, glänzende, sehr schwer lösliche Krystalle:



von dem Schmelzpunkt  $202-203^{\circ}$  erhalten.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	68.62	67.75 pCt.
H	4.06	3.53 >
N	4.97	4.94 >
Cl	11.54	12.49 >

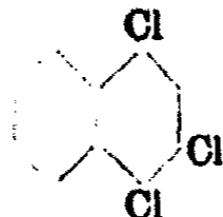
Diese Verbindung ist mit der von Knapp und Schultz<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Anilin auf Dichlornaphtochinon erhaltenen identisch.

Bei Einwirkung von Chromsäure auf Dichlornaphtol muss somit ein Atom Chlor von Sauerstoff verdrängt werden, eine sehr ungewöhnliche Reaction.

Erhitzt man Dichlornaphtol mit Phosphorpentachlorid, so bildet sich reichlich ein Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt  $92^{\circ}$ . Diese Verbindung krystallisirt in Nadeln, die ein wenig schwerlöslich in Alkohol und Eisessig sind. Die Analyse gab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	45.73	45.93 pCt.

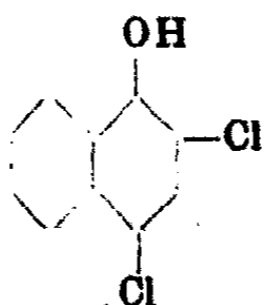
Dieses Chlornaphtalin besitzt vermuthlich die Stellung:



Das Dichlornaphtol enthält OH und  $Cl_2$  in demselben Kern, weil es bei der Oxydation Phtalsäure giebt. Eines der Chloratome hat die Parastellung zur Hydroxylgruppe, weil Dichlornaphtol bei der

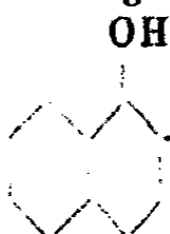
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 210, 189 (1851).

Oxydation Monochlornaphtochinon giebt. Das zweite Chloratom muss somit sicher eine  $\beta$ -Stellung einnehmen. Das Verhalten des Dichlornaphtols beim Erhitzen scheint zu zeigen, dass dasselbe die Stellung  $\beta_1$ , auf das Hydroxyl bezogen, innehat. Die Constitution des Dichlornaphtols ist somit sehr wahrscheinlich:



Monochlornaphtol. Die Mutterlaugen von der Krystallisation des Dichlornaphtols enthielten bedeutende Mengen von Monochlornaphtol, vermischt mit Dichlornaphtol und  $\alpha$ -Naphtol. Er ist sehr leichtlöslich und konnte nur aus Ligroin krystallisirt werden. Die verschiedene Fractionen schmolzen um  $54^\circ$ , aber niemals glatt, und die Chlorbestimmungen gaben 18.95—21.9 pCt. Chlor statt 19.84. Versuche, das Dichlornaphtalin durch Destillation zu reinigen, hatten sehr schlechten Erfolg. Nur kleine Mengen destillirten ohne Zersetzung. Die Hauptmenge wurde unter Entwicklung von Chlorwasserstoff erhitzt. Ich versuchte nun fractionirte Fällung der Lösung in Natronlauge mit Salzsäure, aber auch auf diese Weise konnte ich keine reine Substanz erhalten.

Das unreine Chlornaphtol giebt in Eisessig mit Chlor behandelt reichliche Mengen von Dichlornaphtol vom Schmelzpunkt  $106^\circ$ . Es gab mit Phosphorpentachlorid dasselbe Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt  $92^\circ$ , welches ich aus Dichlornaphtol erhalten hatte. Das Phosphorpentachlorid wirkt somit zuerst wie freies Chlor und liefert Dichlornaphtol, welches nachher in Trichlornaphtalin übergeht. Da das Monochlornaphtol beim Erhitzen Salzsäuregas abgiebt, so

scheint es sehr wahrscheinlich, das dasselbe  ist.

Claus<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf  $\alpha$ -Naphtolsulfonsäure ein Dichlornaphtol vom Schmelzpunkt  $101^\circ$  erhalten, welches bei der Oxydation chlorfreie Phtalsäure giebt. Es giebt mit Phosphorpentachlorid ein bei  $90^\circ$  schmelzendes Trichlornaphtalin. Ich wäre sehr geneigt, dieses Dichlornaphtol für identisch mit dem von mir dargestellten anzunehmen, aber das Dichlornaphtol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2924.

von Claus giebt bei der Oxydation mit Chromsäure Dichlornaphtochinon von dem Schmelzpunkt  $180^{\circ}$ , während die von mir dargestellte Verbindung Monochlornaphtochinon von dem Schmelzpunkt  $116^{\circ}$  giebt. Trotzdem geben beide Chinone dasselbe Chlornaphtochinonanilid.

**Chlor und  $\beta$ -Naphtol.** Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von  $\beta$ -Naphtol erhält man neben schwarzen theerartigen Körpern hauptsächlich Monochlor- $\beta$ -naphtol, welches man durch Krystallisation aus Ligroin in farblosen Nadeln erhält. Das Monochlor- $\beta$ -naphtol schmilzt bei  $70^{\circ}$  und löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Benzol, Chloroform und kochendem Ligroin. Es löst sich auch in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in glimmerartigen Schuppen. Es ist sehr schwer verbrennlich, so dass man es mit Sauerstoffgas und stark erhitztem Bleichromat verbrennen muss, um richtige Zahlen zu erhalten.

	Gefunden	Berechnet
C	67.50	67.27 pCt.
H	4.14	3.92 »
Cl	19.63	19.84 »

Aus Chloroform krystallisirt die Verbindung in messbaren Krystallen, welche Hr. H. Bäckström gütigst untersucht hat.

Die Krystalle sind monosymmetrisch, nach der Orthoaxe verlängert.

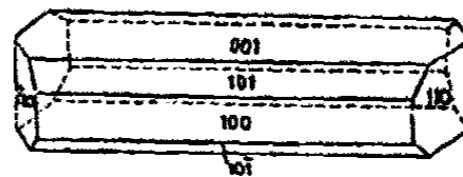
**Axenverhältniss:**

$$a : b : c = 1.9600 : 1 : 1.9562;$$

$$\beta = 66^{\circ} 54'.$$

Formen:  $oP(001)$ ;  $\infty P \infty(100)$ ;

$+ P \infty(\bar{1}01)$ ;  $- P \infty(101)$ ;  $\infty P(110)$ .



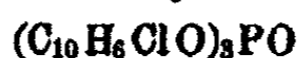
**Winkel:**

	Gefunden	Berechnet
110 : 100	$= 60^{\circ} 59' *$	—
: $\bar{1}10$	$= 58^{\circ} 3'$	$58^{\circ} 2'$
100 : 101	$= (33^{\circ} 39')$	$33^{\circ} 29'$
: 001	$= 66^{\circ} 54' *$	—
: $10\bar{1}$	$= 56^{\circ} 38'$	$56^{\circ} 38'$
001 : 101	$= 33^{\circ} 25'$	$33^{\circ} 25'$
: $\bar{1}01$	$= 56^{\circ} 28' *$	—
101 : $\bar{1}01$	$=$ —	$89^{\circ} 53'$

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochlor- $\beta$ -naphtol entstehen verschiedene Producte. Erhält man das Gemenge

nur in geschmolzenem Zustand, bis die Entwicklung von Salzsäuregas aufhört, so erhält man eine Masse, die, mit Wasser behandelt, ein weisses Pulver von Monochlornaphtolorthosphat



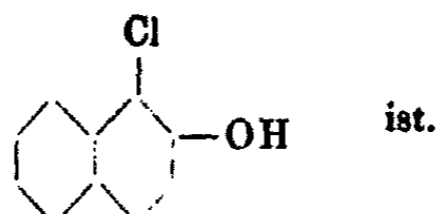
liefert. Dieses Phosphat ist in Wasser unlöslich und löst sich sehr wenig in kochendem Alkohol. Schmelzpunkt  $152^\circ$  (pulverförmig). Nach dem Erkalten bildet die geschmolzene Verbindung ein Glas. Beim Verdunsten der Alkohollösung erhält man die Verbindung in mikroskopischen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	62.19	62.16 pCt.
H	3.57	3.11 >
Cl	17.93	18.33 >
P	5.42	5.35 >

Erhitzt man das Gemenge von Chlornaphtol und Phosphorpentachlorid auf höhere Temperatur, so erhält man ein ölförmiges Destillat, welches, mit Wasser behandelt, nicht fest wird. Dieses Product wurde in Dampf destillirt und bildete alsdann ein farbloses Oel, welches in Winterkälte allmählich fest wurde. Die so erhaltene Masse gab durch Krystallisation aus Alkohol zuerst eine kleine Menge farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt  $61^\circ$ , die jedoch kein Dichlornaphtalin waren, sondern 42.93 pCt. Chlor enthielten. Aus den Mutterlaugen konnte ich durch wiederholte Krystallisationen aus Ligroin und Alkohol ein bei  $34^\circ$  constant schmelzendes Dichlornaphtalin, welches in rhombischen Tafeln krystallisirte, erhalten.

	Gefunden	Berechnet
Cl	36.18	35.98 pCt.

Dieses Dichlornaphtalin ist, wie ich früher gezeigt habe, ein  $\alpha_1$ - $\beta_1$ -Derivat, woraus folgt, dass auch das Monochlor- $\beta$ -naphtol wahrscheinlich



Upsala. Universitätslaboratorium, Februar 1888.

152. **Walther Hempel: Ueber die Darstellung des wasserfreien Chlormagnesiums.**

(Eingegangen am 8. März.)

Zur Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid fügt man gewöhnlich zu der wässrigen Lösung Chlorammonium, so dass sich das Doppelsalz Chlormagnesium-Chlorammonium bildet, welches beim Erhitzen zuerst Wasser und bei einer Temperatur von etwa  $460^{\circ}$  Chlorammonium abgibt und wasserfreies Magnesiumchlorid zurücklässt. Ich habe gefunden, dass man in einem Strome von Salzsäure wasserhaltiges Magnesiumchlorid auch ohne Anwendung von Chlorammonium vollständig entwässern kann. Zur Darstellung kleiner Quantitäten geht man von dem mit 6 Molekülen Wasser krystallisirten Salz aus und bedient sich eines Rose'schen Tiegels, durch dessen Deckel man während des Erhitzens einen Strom von Salzsäure leitet. Die Bildung von basischem Salze kann so vollständig vermieden werden, es bleibt wasserfreies Salz zurück.

Die Darstellung im Grossen würde mit geringen Unkosten möglich sein, wenn man zwischen einen Sulfatofen und den Condensations-einrichtungen für die Salzsäure einen passenden Abdampfofen für Magnesiumchlorid stellte.

153. **Walther Hempel: Ueber die Darstellung fester Stücke von Salmiak und kohlen-saurem Ammoniak.**

(Eingegangen am 8. März.)

Ein grosser Theil Salmiak und kohlen-saures Ammoniak, der in Pulverform in der Technik gewonnen wird, muss, um den Bedürfnissen der Käufer zu entsprechen, nochmals umsublimirt werden. Es ist dies eine kostspielige Arbeit, die nur in verhältnissmässig kleinem Massstabe ausgeführt werden kann. Ich habe gefunden, dass man mit Leichtigkeit die genannten Substanzen in steinharte Stücke formen kann, wenn man dieselben in hydraulischen Pressen bei einer Temperatur zwischen  $50$  und  $100^{\circ}$  einem starken Druck aussetzt. Der Vorgang ist dabei dem der Regelation des Eises vollkommen entsprechend.



154. **Walther Hempel: Ueber die Absorption des Kohlenoxydgases durch Kupferchlorür.**

(Eingegangen am 8. März.)

Durch eine Veröffentlichung von Drehschmidt<sup>1)</sup> über den gleichen Gegenstand bin ich dazu geführt worden, meine früheren Angaben »über eine Fehlerquelle bei Gasanalysen« nochmals zu untersuchen.

Es ist eine Thatsache, dass gebrauchte Kupferchlorürlösungen bei den gasanalytischen Operationen unter Umständen Gase abgeben. Ich habe nachgewiesen, dass dies eintreten kann, wenn die Kupferchlorürlösung bei früheren Untersuchungen Aethylen aufgenommen hatte.

Drehschmidt behauptet, es wäre dies unter allen Umständen der Fall, weil gebrauchte Lösungen Kohlenoxyd abgeben. Da es von Haus aus sehr wenig wahrscheinlich ist, dass eine Lösung, welche die Fähigkeit besitzt, pro Cubikcentimeter 4 ccm Kohlenoxyd mit Leichtigkeit aufzunehmen, nach Absorption von etwa nur 1 ccm Gas dasselbe später an anderweit damit zusammengebrachte Gase abgeben sollte, vorausgesetzt, dass die Lösung unter Sauerstoffausschluss aufbewahrt wurde, so habe ich den Gegenstand einer erneuten Prüfung unterworfen und eine andere Erklärung für die von Drehschmidt mitgetheilten Thatsachen gefunden:

Wie alle Flüssigkeiten, so besitzt auch eine Lösung von Kupferchlorür und zwar in sehr bedeutendem Grade die Fähigkeit, alle möglichen Gase physikalisch zu absorbiren. Ich habe früher gezeigt, dass es zur Erlangung richtiger Werte bei Gasanalysen von der grössten Bedeutung ist, dass Sperrflüssigkeiten und Reagenzien vor der Analyse mit den Gasen gesättigt werden, die sie nicht chemisch absorbiren.

Arbeitet man über Quecksilber mit ganz wenig Reagenz, so treten die Fehler zurück. Bei sogenannten technischen Analysen, wo mit viel Reagenz und über Wasser gearbeitet wird, können diese Fehler sehr gross werden.

Drehschmidt brachte bei seinen Versuchen in den von mir angegebenen Pipetten erst ein Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff, dann Wasserstoff, dann wieder Kohlenoxyd und Stickstoff, endlich reinen Stickstoff mit Kupferchlorürlösung in Berührung. Da nun aber eine Flüssigkeit, die Stickstoff absorbirt hat, den grössten Theil desselben abgibt, wenn man Wasserstoff darüber bringt und sich dagegen mit Wasserstoff sättigt, den absorbirten Wasserstoff aber später

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2752, 234

wieder abgibt, wenn man Stickstoff damit zusammenbringt, so erklären sich hieraus ohne alle Schwierigkeiten die Beobachtungen von Drehschmidt.

Verwendet man meine Apparate zur Untersuchung von Gasgemischen, deren Zusammensetzung innerhalb nicht zu weiter Grenzen schwankt, wie es bei technischen Processen der Fall ist, z. B. bei der Untersuchung verschiedener Flammengase, Leuchtgase u. s. w., so halten sich die Reagenzien von selbst mit den Gasen gesättigt, die sie nicht chemisch absorbieren, die analytischen Resultate sind sehr befriedigend. Es ist aber unstatthaft, in einer Absorptionspipette für Kohlensäure erst Flammengase und dann Leuchtgas zu behandeln, weil dann bei der zweiten Analyse das Reagenz mit dem durch Natronlauge nicht absorbirbaren Flammgasrest gesättigt ist. Man umgeht den Fehler mit Leichtigkeit, wenn man bei einem solchen Wechsel von einem Gas zu einem ganz anders zusammengesetzten zwei Analysen ausführt. Die erste Analyse wird dann nicht ganz richtig, sorgt man aber dafür, dass die Reagenzien sich mit den fraglichen Gasen sättigen, so wird die zweite Analyse genau.

Drehschmidt schlägt vor, stets frisches Kupferchlorür zu verwenden. Es giebt dies jedoch nur richtige Werthe, wenn man das Reagenz vorher mit den Gasen sättigt, die es nicht chemisch absorbirt; unter diesen Umständen geben aber auch gebrauchte Lösungen noch ganz befriedigende Werthe.

Wie bedeutend die Fehler werden können, denen man sich unter Anwendung von frischen, ungesättigten Reagenzien aussetzt, mögen folgende Zahlen lehren, welche unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit erhalten wurden.

Bei der Bestimmung des Kohlenoxyds in einem Leuchtgas, aus welchem durch Aetzkali und rauchende Schwefelsäure Kohlensäure und die schweren Kohlenwasserstoffe entfernt worden waren, ergab sich:

1. unter Anwendung von 10 ccm frisch bereiteter, ungesättigter, salzsaurer Kupferchlorürlösung 9.4 pCt. Kohlenoxyd;
2. bei Anwendung einer zur gleichen Absorption schon oft gebrauchten, aber noch wirksamen salzsauren Kupferchlorürlösung 8.3 pCt. Kohlenoxyd;
3. bei Anwendung einer frisch bereiteten, ungebrauchten, aber mit dem von dem Kupferchlorür nicht absorbirbaren Gasrest, bestehend aus Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff, gesättigten Lösung 8.2 pCt. Kohlenoxyd.

Aus diesen Zahlen schliesse ich, dass die von Drehschmidt beobachteten Unregelmässigkeiten nicht, wie er annimmt, daher rühren,

dass die gebrauchte Kupferchlorürlösung Kohlenoxyd abgibt, sondern von der Anwendung ungesättigter Lösungen.

An anderer Stelle gedenke ich über das physikalische Absorptionsvermögen der gebräuchlichen Reagenzien Mittheilung zu machen.

Die mitgetheilten Zahlen zeigen, welch' grobe Irrthümer möglich sind, wenn man in Gasbüretten mit grossen Quantitäten von frischen ungesättigten Reagenzien operirt.

**155. Walther Hempel: Ueber die Benutzung des Siemens'schen Regenerativgasbrenners zum Eindampfen von Flüssigkeiten.**

(Eingegangen am 8. März.)

Um beim Eindampfen von Lösungen das Verspritzen zu vermeiden, bedient man sich ganz allgemein der Wasserbäder, was den grossen Nachtheil hat, dass diese Operation unverhältnissmässig viel Zeit in Anspruch nimmt.

Man kann eine enorme Beschleunigung beim Abdampfen erreichen, wenn man die Flamme nicht von unten durch die Wände eines Gefässes, sondern von oben direct auf die Flüssigkeit wirken lässt. Es ist dies natürlich nur unter Anwendung von Brennern möglich, deren Flamme von oben nach unten gerichtet ist. Solche Flammen sind aber in neuerer Zeit von Friedrich Siemens und anderen für Beleuchtungszwecke hergestellt worden.

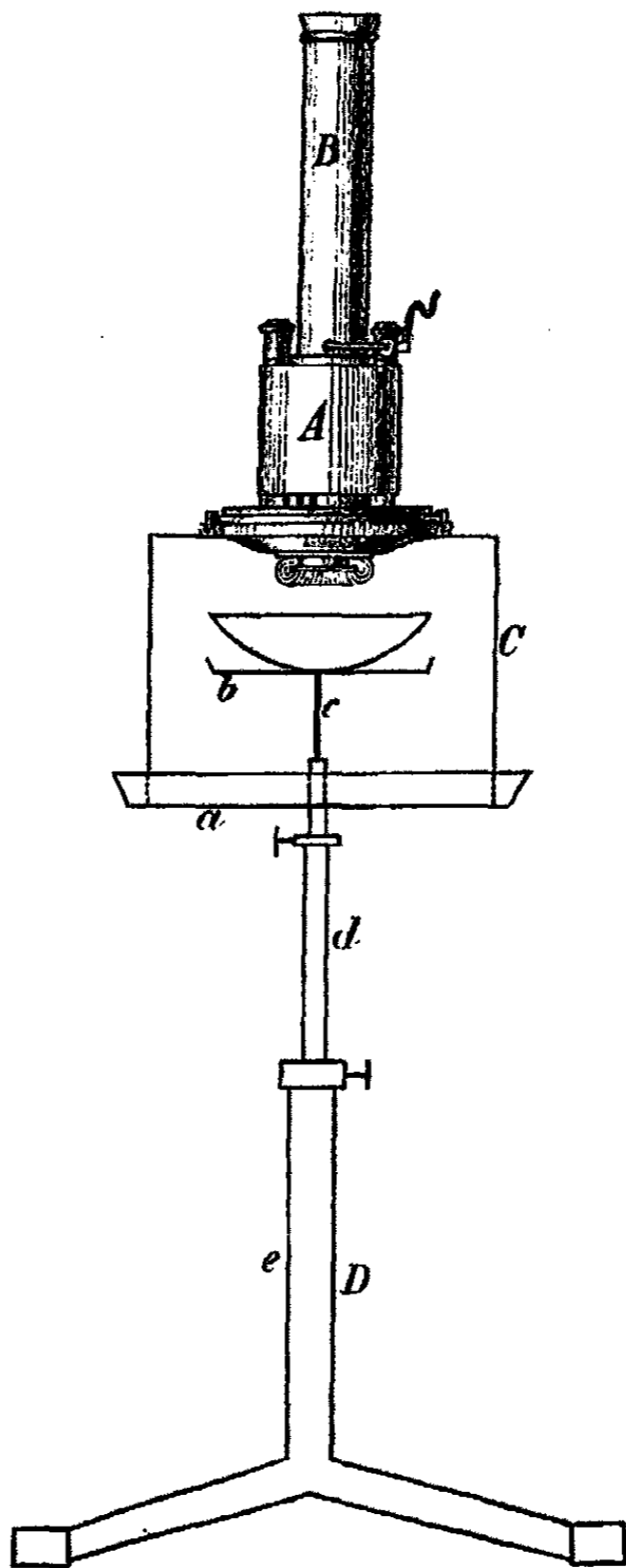
Giebt man dem sogenannten »invertirten« Siemens'schen Regenerativbrenner, die in nebenstehender Zeichnung angegebene Anordnung, so lässt sich derselbe mit Leichtigkeit zu dem fraglichen Zwecke benutzen.

Der Apparat setzt sich zusammen aus dem Regenerativbrenner *A* mit Abzugsrohr *B*, dem abgesprengten Glaszylinder *C* und dem hoch und tief stellbaren Tellergerüst *D*. Der Teller *a* wird mit Seesand an die Glasglocke *C* angedichtet. Dieses einfache Mittel bietet den Vortheil, dass man vollkommen ausreichenden Schluss des Apparates erhält, ohne eine sehr genaue Arbeit der betreffenden Theile nothwendig zu machen. Das Tellergerüst *D* gestattet eine doppelte Verschiebung, es ist nämlich einerseits die Röhre *d* in dem weiten Rohr *e* verstellbar, andererseits der Eisenstab *c* mit dem Schalenträger *b*

nochmals in *d* beweglich. Dadurch wird es möglich, die Stellung der abzdampfenden Flüssigkeit jeden Augenblick, ohne den Apparat zu öffnen, beliebig gegen die Flamme zu reguliren.

Will man die Lampe benutzen, so dreht man die Flamme ganz klein, öffnet dann den Glaszylinder *C* durch Verschieben des Tellers *a* nach unten, setzt die Abdampfschale, den Tiegel oder was man sonst zur Aufnahme der Flüssigkeit verwendet hatte, auf den Schalenräger *b*, schliesst hierauf die Glocke und dreht dann die Flamme wieder voll auf. Die Verdampfung beginnt sofort, da die Flüssigkeit von oben her zu sieden anfängt, es also nicht einmal nöthig wird dass die ganze Masse derselben auf ihren Siedepunkt kommt. Trotz der stärksten Verdampfung gewahrt man nicht das geringste Wellen oder Spritzen, die Flüssigkeit steht scheinbar ganz ruhig und verdampft doch mit der grössten Schnelligkeit. Selbst die am heftigsten stossenden Flüssigkeiten können ohne jede Schwierigkeit concentrirt werden. Da die Flamme die Abdampfgefässe nicht berührt, so ist deren Material vollständig ohne Einfluss auf den Process. Ich habe in Holz- und Papierschaln Fluorwasserstofffluorammonlösungen mit grösster Leichtigkeit concentriren können.

Vorausgesetzt, dass man die Lösungen nur nicht zu weit eindampfen lässt, werden auch organische Körper trotz der directen Einwirkung der Flamme auf die Flüssigkeit nicht zersetzt, da das Eindampfen hauptsächlich durch die von der blendend weissen Flamme ausgestrahlte Wärme, aber nicht durch Berührung erfolgt. Da die



Vermuthung nahe lag, dass die zu verdampfenden Flüssigkeiten viel Schwefelsäure aus den Flammengasen bei dieser Art des Erhitzens aufnehmen könnten, so wurde dies in besonderen Versuchen untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Aufnahme von Schwefelsäure um so geringer war, je näher die Flüssigkeit der Flamme gebracht wurde. Bringt man die Flamme unmittelbar auf die Oberfläche, so findet keine Aufnahme von Schwefelsäure statt.

Die Hitze der Flamme ist so gross, dass man mit Leichtigkeit Salmiak sublimiren kann. Die Eisentheile des Brenners werden beim Verdampfen von Säuren nicht angegriffen, wenn man nur dafür sorgt, dass der Brenner heiss ist, so lange wie die Dämpfe mit ihm in Berührung kommen.

Ogleich der Brenner viel mehr Gas braucht als die gewöhnlichen Bunsenbrenner<sup>1)</sup>, so ist doch trotzdem der Gasconsum im Vergleich zur verdampften Flüssigkeit sehr gering, was nachfolgende Zahlen beweisen:

Zum Vergleich wurden ganz gleiche Quantitäten von Wasser in gleich grossen Porzellanschalen im Wasserbad über freier Flamme und mit dem Regenerativbrenner abgedampft.

Es verdampften pro Stunde:

im Wasserbad . . . . .	50 ccm
(ein Bunsenbrenner braucht ungefähr 100--120 L Gas pro Stunde),	
über freier Flamme, wobei die Flamme so weit aufgedreht war, dass schwaches Kochen ohne Spritzen erfolgte . . .	70 „
mit dem Regenerativbrenner . . . . .	320 „
(ein Regenerativbrenner braucht 300—400 L Gas pro Stunde).	

Der neue Apparat gestattet also eine ungefähr sechsmal so schnelle Verdampfung als das Wasserbad.

<sup>1)</sup> Derartige Brenner werden geliefert von der Fabrik patentirter Beleuchtungsapparate von Friedrich Siemens in Dresden-A. Fabrikstrasse 5.

156. **Walther Hempel: Ueber die chemische Bindung des Kohlenstoffes durch Eisen bei hohem Druck.**

(Eingegangen am 8. März.)

Die schönen Versuche von W. Spring haben gezeigt, dass eine ganze Reihe von Körpern, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander wirken, unter sehr hohem Drucke zu chemischen Verbindungen vereinigt werden können. So giebt z. B. eine innige Mischung von Schwefel und Kupfer unter starkem Druck direct Kupfersulfid. Diese Beobachtung gestattet die Erklärung einiger merkwürdiger Erscheinungen, die man bei der Bearbeitung des Eisens wahrnimmt.

Wird Eisen zu Draht ausgezogen oder unter dem Hammer kalt bearbeitet, so wird es hart, diese Härte kann wieder dadurch entfernt werden, dass man das Eisen erhitzt und langsam abkühlen lässt. Stahl kann umgekehrt durch Erhitzen zum Glühen und schnelles Abkühlen hart gemacht werden, wobei ein Theil des vorhandenen Kohlenstoffes, wie die Untersuchungen der allerverschiedensten Forscher ergeben haben, in den chemisch gebundenen Zustand übergeht.

Bei Zerreissproben, die zum Zweck der Untersuchung auf Festigkeit angestellt werden, zeigen die besten Stähle, welche existiren, die merkwürdige Erscheinung, dass sich kurz vor dem Bruch, wo also das Material dem ungeheuersten Zug ausgesetzt wird, der Stahlstab an der Stelle, an welcher er später bricht, etwas einschnürt. Die Bruchstelle selbst zeigt in der Mitte einen grauen Kern in hellerer Umgebung, während das Stahlstück an sich beim Brechen an irgend welcher Stelle, ohne dass der Zug eingewirkt hat, einen völlig homogenen Bruch besitzt. Da man, bei übrigens gleicher chemischer Zusammensetzung im Stande ist, nach dem Aussehen einer Bruchstelle zu beurtheilen, ob der Kohlenstoff in chemisch gebundener Form oder als Graphit vorhanden ist, so folgt aus der mitgetheilten Erscheinung mit Bestimmtheit, dass bei der Zerreissprobe ein Theil des Kohlenstoffes in die chemisch gebundene Form übergeht. Die gewöhnliche Erscheinung des Hartwerdens von Drähten beim Ziehprocess, das Schärfen der Sensen durch das Dengeln u. s. w. hat daher keinen mechanischen Grund, sondern ist dadurch bedingt, dass unter hohem Druck der Kohlenstoff sich mit dem Eisen chemisch verbindet, analog den von W. Spring beobachteten Thatsachen.

## 157. A. Töhl: Ueber das benachbarte Tetramethylbenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.)

(Eingegangen am 9. März.)

Das benachbarte Tetramethylbenzol (Prehnitol) ist bei dem Studium der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol und Pentamethylbenzol von Jacobsen<sup>1)</sup> entdeckt und sammt einigen Derivaten beschrieben worden.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Jacobsen habe ich genannten Kohlenwasserstoff in grösserer Menge dargestellt und eingehender untersucht.

Als Product der Friedel-Crafts'schen Synthese ist dieser Kohlenwasserstoff im hiesigen Laboratorium bisher nicht beobachtet worden. Einer neueren Mittheilung nach wollen Claus<sup>2)</sup> und Foecking allerdings das Prehnitol bei der Einwirkung von Methyljodid und Aluminiumchlorid auf Mesitylen oder Pseudocumol erhalten haben, jedoch ist aus ihren über die Isolirung des Kohlenwasserstoffs gemachten Angaben ersichtlich, dass die genannten Chemiker kein Prehnitol unter Händen hatten. Kelbe<sup>3)</sup> und Pathe haben den Versuch gemacht, aus dem benachbarten Brompseudocumol durch Behandlung mit Methyljodid und Natrium das Prehnitol zu gewinnen, ohne indess zum Ziel zu gelangen.

Für die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs war ich also auf den Weg angewiesen, der zu seiner Entdeckung geführt hatte, d. h. auf den Abbau des Durols oder des Pentamethylbenzols durch Schwefelsäure.

Ich benutzte zunächst dasjenige Kohlenwasserstoffgemenge, welches bei der Darstellung des Durols und Pentamethylbenzols nach Friedel-Crafts als flüssiges Nebenproduct erhalten wird und beim Abkühlen diese Körper nicht mehr abscheidet — ein Gemenge von Isodurol und anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen, welches noch erhebliche Mengen von Durol und Pentamethylbenzol enthält. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure musste u. A. die Sulfonsäure des Prehnitols entstehen und sich in Form des schwer löslichen Baryumsalzes oder des Sulfamids leicht rein gewinnen lassen. Ich habe auf diesem Wege allerdings reines Prehnitol erhalten, jedoch ist das Verfahren wegen der vielen anderen Producte, die aus dem rohen Gemenge entstehen, ein so umständliches, dass ich es später vorzog, festes, fast reines, d. h. nur Spuren von Hexamethylbenzol enthaltendes Pentamethylbenzol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1213 und XX, 901.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3097.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1551.

als Ausgangsmaterial anzuwenden. Auf diese Weise habe ich ungefähr 100 g völlig reines Prehnitol dargestellt.

Der Kohlenwasserstoff (Schmelzpunkt  $-5^{\circ}$ , Siedepunkt  $204^{\circ}$ ) sowie das Sulfamid (Schmelzpunkt  $187^{\circ}$ ), das Dinitroderivat (Schmelzpunkt  $178^{\circ}$ ) und das Dibromderivat (Schmelzpunkt  $210^{\circ}$ ) stimmten in ihren Eigenschaften mit den Angaben von Jacobsen vollständig überein.

Mit Pikrinsäure liefert das Prehnitol eine ziemlich beständige Verbindung, die aus heissem Alkohol in gelben Nadeln krystallisiert und bei  $92-95^{\circ}$  schmilzt.

Das Mononitroprehnitol,  $C_6H \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot CH_3^3 \cdot CH_3^4 \cdot NO_2^5$ , wird am zweckmässigsten dargestellt, indem man Prehnitol in möglichst dünner Schicht auf viel gewöhnlicher Salpetersäure verweilen lässt. Die Flüssigkeit färbt sich bald braun, und nach 3 bis 4 Tagen ist der Kohlenwasserstoff in eine zähflüssige Masse verwandelt, die bei der Destillation mit Wasserdämpfen neben etwas unverändertem Prehnitol das reine Mononitroproduct liefert.

Das Mononitroprehnitol geht ziemlich schwer mit Wasserdämpfen über, es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Petroleumäther und Eisessig und krystallisiert in flachen, sternförmig gruppirten Nadeln. Schmelzpunkt  $61^{\circ}$ . Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $295^{\circ}$  (Quecksilberfaden im Dampf).

Das Prehnidin,  $C_6H \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^2 \cdot CH_3^3 \cdot CH_3^4 \cdot NH_2^5$ , aus dem Nitroprehnitol durch Reduction mit Eisen und Essigsäure erhalten, ist in Alkohol, Aether und Petroleumäther leicht löslich und krystallisiert ausgezeichnet in grossen, glänzenden, farblosen Blättern. Schmelzpunkt  $70^{\circ}$ . Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Alkali flockig abgeschieden.

Das salzsaure Prehnidin,  $C_{10}H_{13} \cdot NH_2 \cdot HCl$ , ist leicht löslich in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure. Aus der wässrigen Lösung krystallisiert es in sehr langen, büschelförmig vereinigten, farblosen Nadeln. Wasserfrei.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Cl	18.94	19.15	19.14 pCt.

Das schwefelsaure Salz,  $(C_{10}H_{13} \cdot NH_2)_2SO_4H_2$ , ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich beim langsamen Erkalten in grossen, blättrigen Krystallen aus. Wasserfrei.

	Gefunden		Berechnet
SO <sub>3</sub>	20.07		20.2 pCt.



Das salpetersaure Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt ausgezeichnet in grossen, sechseckigen Tafeln.

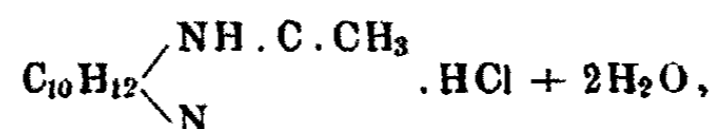
Das Acetprehnid,  $C_{10}H_{13}.NH.C_2H_3O$ , erhält man entweder durch anhaltendes Kochen des Prehnidins mit Eisessig oder durch Zusatz von Acetylchlorid zu einer Lösung des Prehnidins in wenig Eisessig. Es ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt  $172^{\circ}$ .

Das Nitroacetprehnid,  $C_{10}H_{12}.NO_2.NH.C_2H_3O$ , erhalten durch Eintragen von Acetprehnid in gewöhnliche concentrirte Salpetersäure oder durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das unten beschriebene Nitroprehnidin, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in haarfeinen verästelten Nadeln, die bei  $225^{\circ}$  schmelzen.

Das Nitroprehnidin,  $C_{10}H_{12}.NO_2.NH_2$ , entsteht durch Reduction des Dinitroprehnitols mit alkoholischem Schwefelammonium. Es scheidet sich aus Alkohol in schön roth gefärbten, glänzenden Nadeln ab, die bei  $131^{\circ}$  schmelzen. Es löst sich in starker Salzsäure auf, wird aber durch viel Wasser fast vollständig wieder abgeschieden.

Der Constitution gemäss mussten die beiden zuletzt erwähnten Körper charakteristische Reductionsproducte liefern: aus dem Nitroacetprehnid musste ein Condensationsproduct entstehen und aus dem Nitroprehnidin (oder direct aus dem Dinitroprehnitol) ein Orthodiamin gebildet werden.

Das salzsaure Aethenylprehnitylenamidin,



wurde erhalten durch Behandlung des Nitroacetprehnidins mit Zinn und Salzsäure. Es krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, schwerer in starker Salzsäure. Durch Alkalien wird die freie Base flockig abgeschieden. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	14.2	13.85 pCt.

Das bei  $110^{\circ}$  getrocknete Salz ergab 15.7 pCt. Chlor. Berechnet 15.85 pCt. Chlor.

Das Prehnitylendiamin,  $C_{10}H_{12}.NH_2.NH_2$ , krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, glänzenden Blättern. In heissem Alkohol ist es sehr leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln ab. In Aether und Petroleumäther löst es sich schwer. Es schmilzt bei  $140^{\circ}$ .

Die verdünnte wässrige Lösung des salzsauren Salzes wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt, ähnlich durch chromsaures Kalium.

Das trockene neutrale Salz entwickelt beim Erhitzen mit Benzaldehyd im Wasserbade Salzsäure. (Vergl. Ladenburg, diese Berichte XI, 600 und 1650.) Die Lösung des Diamins in verdünnter Schwefelsäure giebt mit salpetrigsäurehaltigem Wasser eine rothe Färbung, die sehr schnell blass wird und beim Erwärmen verschwindet. (Vergl. das ähnliche Verhalten des Orthopseudocumylendiamins; Edler, diese Berichte XVIII, 630.)

Das salzsaure Salz,  $C_{10}H_{12}(NH_2)_2(HCl)_2 + H_2O$ , krystallisirt in grossen glänzenden Blättern. Es ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in starker Salzsäure.

	Gefunden	Berechnet
Cl	28.01	27.84 pCt.
H <sub>2</sub> O	6.73	7.05 „

Das Prehnitenol,  $C_{10}H_{13}.OH$ , wurde aus dem prehnitolsulfonsauren Natrium durch Schmelzen mit Kali erhalten. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Petroleumäther. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es ausgezeichnet in sehr langen seideglänzenden, farblosen Nadeln, aus Alkohol scheidet es sich ölig ab. Es schmilzt bei  $86-87^\circ$  und siedet bei  $266^\circ$  (Quecksilberfaden im Dampf). Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung. Bei der Kalischmelze entsteht eine mit Eisenchlorid sich nicht bläuende Oxysäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Prehnitenol sehr leicht auf, wird aber durch Wasserzusatz unverändert wieder abgeschieden.

Das Bromprehnitenol,  $C_{10}H_{12}.OH.Br$ , krystallisirt in zarten, langen Nadeln, die bei  $151^\circ$  schmelzen.

Das Acetylprehnitenol,  $C_{10}H_{13}.O.C_2H_3O$ , erhalten durch Zusatz von Acetylchlorid zu einer Lösung des Phenols in wenig Eisessig, krystallisirt aus Petroleumäther in grossen, wohlausgebildeten Prismen. Schmelzpunkt  $56-57^\circ$ .

#### Oxydation des Prehnitols.

Von Interesse schien es mir, die von Baeyer<sup>1)</sup> auf anderem Wege erhaltene Prehnitsäure durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs darzustellen. Zu dem Zwecke behandelte ich das Prehnitol auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln mit einer verdünnten wässrigen Lösung von übermangansaurem Kali. Die Oxydation verläuft sehr langsam. Die zuerst entstehende einbasische Säure ist die von Jacobsen<sup>2)</sup> durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene, bei  $167.5^\circ$  schmelzende Prehnitylsäure. Die zwei- und dreibasischen Säuren

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 166, 325.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1214.

wurden nicht isolirt, sondern die Oxydation fortgesetzt, bis nach etwa 30 tägiger Einwirkung Permanganatlösung anscheinend nicht mehr reagirte. Die abfiltrirte Lösung des Kalisalzes wurde nach starkem Ansäuern mit Essigsäure durch essigsaures Blei gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung schieden sich erst bei ziemlich starker Concentration grosse, strahlig krystallinische Drusen ab. Dieser Körper war nicht die freie Säure, sondern ein saures Kaliumsalz; er wurde umkrystallisirt und der Analyse unterworfen. Die Resultate stimmten für das primäre prehnit-saure Kalium,  $C_6H_2(CO_2H)_3CO_2K + H_2O$ .

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
H <sub>2</sub> O	6.03	6.08	5.8 pCt.
K <sub>2</sub> O	15.17	—	15.16 >

Auch durch Titration mit  $\frac{1}{2}$  normaler Kalilauge wurden mit obiger Formel stimmende Resultate erhalten.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das neutrale Kalisalz mit essigsaurem Baryum gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt. Aus dem Filtrat wurde durch Eindampfen die freie Säure erhalten und aus Wasser umkrystallisirt. Die Eigenschaften, das Verhalten beim Erhitzen, sowie die Fällungsreactionen stimmten vollständig mit den Angaben von Baeyer überein.

#### 158. Lorenz Kohler: Ueber *m*-Oxynitrosodiphenylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. März.)

Analog der Bildung von Para-Nitrosodiphenylamin<sup>1)</sup> habe ich das Meta-Oxydiphenylamin in Para-Nitrosooxydiphenylamin übergeführt. Das Oxydiphenylamin war nach dem Verfahren von A. Calm<sup>2)</sup> aus Resorcin und Chlorcalciumanilin gewonnen.

*m*-Oxydiphenylnitrosamin. Reines, bei 82° schmelzendes Oxydiphenylamin wird in Alkohol gelöst und mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Auf die Lösung lässt man die be-

<sup>1)</sup> O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte XIX, 2991 und XX, 1243.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2790.

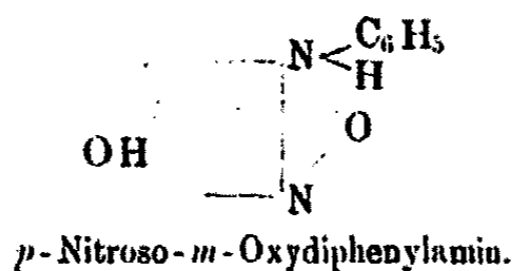
rechnete Menge salpétrigsaures Natron, in etwa 200 Theilen Wasser gelöst, langsam und unter häufigem Schütteln einwirken. Wird die Operation unter sorgfältigem Kühlen ausgeführt, so erhält man das Nitrosamin in feinen gelben Nadeln. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol ist die Verbindung rein. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroin. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 115° und giebt sehr schön die Liebermann'sche Reaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_2$
N	13.04	13.08 pCt.

*p*-Nitroso-*m*-Oxydiphenylamin. 1 Gewichtstheil des Nitrosamins wurde in 2 Theilen absolutem Alkohol und 7 Theilen Aether gelöst und dann wurde 1 Theil alkoholische Salzsäure hinzugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort unter schwacher Erwärmung dunkelroth. Nach kurzer Zeit beginnt die mit Eis gekühlte Lösung bräunlich gefärbte Blättchen eines salzsauren Salzes abzuscheiden, dessen Abscheidung nach eintägigem Stehen eine vollkommene ist. Das Salz wird abgesaugt und mit Aether gewaschen. Seine Menge beträgt ungefähr eben so viel wie die des angewendeten Nitrosamins. Das Salz verliert leicht Salzsäure unter Abscheidung der Base. Letztere wird am besten durch Uebergiessen des salzsauren Salzes mit Wasser und Zusatz von Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction und Ausfällung der filtrirten Lösung mit Kohlendioxyd gewonnen. Man erhält so das *p*-Nitroso-*m*-Oxydiphenylamin als glänzendes rothes Pulver, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol in prachtvollen rothen Nadeln erhalten wurde. Die Substanz löst sich in Alkohol, Aceton und Benzol ziemlich leicht, schwer in Aether und nur sehr wenig in Ligroin. Sie löst sich ferner leicht in Ammoniak und Natronlauge, wenig in kohlensaurem Alkali. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit rother Farbe gelöst.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_2$
C	67.06	67.29 pCt.
H	5.14	4.67 „
N	13.15	13.08 „

Kocht man die Verbindung anhaltend mit verdünnter Natronlauge, so spaltet sich Anilin ab, woraus folgt, dass das Product folgende Constitution besitzt:



*p*-Amido-*m*-Oxydiphenylamin entsteht aus der vorigen Verbindung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bei Zimmertemperatur. Die entziente Lösung wird im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft, um die Oxydation des sehr empfindlichen Körpers zu vermeiden. Die concentrirte Lösung scheidet auf Zusatz von kohlensaurem Natron silberglänzende Blättchen ab, welche sich leicht bläulich färben. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt erhält man die Base in schwach bläulichen Blättchen vom Schmelzpunkt 135°.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O$
C	71.79	72.0 pCt.
H	6.51	6.0 »
N	13.73	14.0 »

Die Base ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Benzol und Aether und sehr wenig in Ligroin.

Hydroxyazophenin. Aus *p*-Nitrosodiphenylamin und Anilin erhält man bekanntlich Azophenin. Dementsprechend entsteht aus *p*-Nitroso-*m*-Oxydiphenylamin beim Erhitzen mit 1 Theil salzsaurem Anilin und 4 Theilen Anilin während 3 Stunden auf dem Wasserbade ein hydroxyirtes Azophenin. Das Reactionsproduct besteht aus einer mit Anilin durchsetzten Krystallmasse, die man mit verdünntem Alkohol zunächst wäscht, dann ein paarmal mit heissem, 50-procentigem Alkohol auszieht. Es bleiben nun schwerlösliche, braunefärbte Nadeln zurück, die man aus Toluol umkrystallisirt. Man erhält so schöne braune Nadeln vom Schmelzpunkt 197°.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{24}N_4O$
C	78.4	78.9 pCt.
H	5.69	5.3 »
N	12.58	12.5 »

Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxyazophenin mit rothbrauner Farbe, dasselbe löst sich nicht in wässrigen Alkalien, mit Leichtigkeit jedoch in alkoholischer Natron- und Kalilauge mit gelbrother Farbe. Aus dieser alkalischen Lösung wird die Substanz durch verdünnte Säuren wieder unverändert ausgefällt.

159. M. Locher: Ueber die Einwirkung von Blutlaugensalz auf Diazobenzol.

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

(Eingegangen am 9. März.)

Vor 12 Jahren hat Peter Griess (diese Berichte IX, 132) die eigenthümliche Beobachtung gemacht, dass Diazobenzolnitrat mit kalt gesättigter Blutlaugensalzlösung neben Azobenzol und einem braunrothen Oel eine bei 150° schmelzende, in kleinen, gelben Blättchen krystallisirende Substanz bildet, für welche Griess die Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}N_2$  nachweist. Griess hält es für wahrscheinlich, dass

die Substanz folgende Constitution besitze:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N \\ | \\ C_6H_5 - N \end{array} > C_6H_4.$$

Die Aufmerksamkeit wurde wieder auf diese merkwürdige Substanz geleitet gelegentlich der Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp über die Azophenine und Induline. Es fand sich nämlich, dass der Griess'sche Körper mit salzsaurem Anilin und Anilin auf 160° erhitzt ein in Alkohol meist unlösliches Indulin liefert.

Dies war die Veranlassung zu einem erneuten Studium des Griess'schen Körpers, welchen ich im Einverständniss mit O. Fischer und E. Hepp untersucht habe.

Zunächst bestätigte die Analyse die von Griess aufgestellte Zusammensetzung. Ebenso fand ich die Eigenschaften des Körpers vollkommen in Uebereinstimmung mit den Angaben.

Hydroproduct. Leitet man in die Lösung der Verbindung in absolutem Alkohol in der Kälte zunächst Ammoniak, dann Schwefelwasserstoff ein, so nimmt die anfangs braungelbe Lösung eine hellgelbe Färbung an; setzt man nun in der Wärme vorsichtig Wasser zu, so scheidet sich ein beinahe farbloses Product in krystallinischen Körnern ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt ist die Verbindung vollkommen weiss und bildet Nadeln oder schmale Blättchen vom Schmelzpunkt 127°.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2$	Gefunden
N 10.77	11.04 pCt.

Dieses Product geht sehr leicht wiederum in die ursprüngliche gelbe Verbindung zurück. Erhitzt man die Substanz auf höhere Temperatur, so destillirt der Griess'sche Körper heraus. Ebenso wird das Hydroproduct in alkoholischer Lösung, langsam durch den Sauerstoff der Luft, sehr rasch durch Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure, in den ursprünglichen Körper zurückverwandelt. Die Eisessiglösung desselben giebt mit wenig Salpetersäure versetzt eine grüne in violett umschlagende Färbung.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit dunkelrother Farbe, die in eine grüne übergeht.

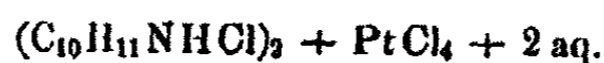
Diacetylverbindung. Das Reductionsproduct mit Schwefelammonium liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine feste, krystallinische Masse, die ihre zuerst gelbliche Farbe beim Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzol vollständig verliert. Man erhält schneeweisse kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 202—203°. Jedoch tritt schon gegen 190° partielle Zersetzung unter Gelbfärbung ein.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$
N	8.67	8.2 pCt.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhielt schon Griess eine weisse Base aus seiner Substanz, ohne dass meines Wissens seit her etwas Näheres hierüber bekannt geworden wäre. Durch energische Behandlung mit Zinn und Salzsäure wird der Griess'sche Körper in zwei Basen übergeführt, von denen die eine als Anilin, die andere als *p*-Amidodiphenyl erkannt wurde. Das alkalisch gemachte Reductionsgemisch wurde mit Wasserdampf destillirt, hierbei ging zuerst Anilin, später die schönen Blättchen des *p*-Amidodiphenyls über. Letzteres schmolz bei 50—51°, während A. W. Hofmann 48° und Osten 48—49° fanden.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}N$
N	8.59	8.3 pCt.

Das Platinsalz hat nach Osten die Zusammensetzung:



Dies fand ich bei meinem Product ebenfalls bestätigt.

	Gefunden	Berechnet.
Pt	25.15	25.06 pCt.

Durch Eliminirung der Amidogruppe wurde Diphenyl mit allen seinen Eigenschaften erhalten. Das durch Kochen des Diazodiphenyls mit Wasser entstehende Phenol besass die von Hübner <sup>1)</sup> angegebene Eigenschaft sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe zu lösen.

Sehr hübsch und glatt wird der Griess'sche Körper auch durch concentrirte Jodwasserstoffsäure und etwas rothen Phosphor bei 120 bis 130° in *p*-Amidodiphenyl und Anilin zerlegt.

Nach diesen Versuchen ist der Körper  $C_{18}H_{14}N_2$  als Benzol-azodiphenyl  $C_6H_5-N=N-C_6H_4 \cdot C_6H_5$  zu betrachten. Der durch Schwefelammonium entstehende Körper ist das entsprechende Hydrazo-product, welches als secundäre Basis eine Diacetylverbindung giebt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 248.

Ganz analog scheint die Einwirkung des Ferrocyankaliums auch in der Naphtalinreihe zu verlaufen. So erhielt ich aus Diazo-*a*-Naphthylamin ebenfalls zwei Körper, von welchen der Eine in kugeligen Aggregaten krystallisirend tiefdunkel roth, beinahe schwarz erscheint, gegen 200° schmilzt und nach der Analyse wahrscheinlich Azonaphtalin ist.

Hierüber wird später berichtet werden.

160. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Apiol.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 10. März.)

Das seiner chemischen und physiologischen Eigenschaften wegen nicht uninteressante Apiol wurde zuletzt im Jahre 1876 von v. Gerichten<sup>1)</sup> einer näheren Untersuchung unterworfen. Es wird bekanntlich aus dem Petersiliensamen in Gemeinschaft mit einem Terpen durch Destillation mit Wasserdampf erhalten. Das Apiol ist ein fester Körper, der nach v. Gerichten bei 30° schmilzt und ohne Zersetzung etwa um 300° siedet. Es krystallisirt in weissen Nadeln, ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Einmal geschmolzen geht es nur schwierig wieder in den krystallinischen Zustand über. Bemerkenswerth ist sein Verhalten zu Schwefelsäure; es löst sich nämlich in derselben beim gelinden Erwärmen mit intensiv rother Farbe: giebt man zu dieser Lösung Wasser, so scheidet sich ein brauner, flockiger Körper ab. Das Apiol hat die Formel  $C_{12}H_{14}O_4$ .

Um diese Formel nochmals zu bestätigen, haben wir das schon in sehr reinem Zustande von der Firma E. Merk bezogene Apiol einer fractionirten Destillation unter gewöhnlichem und vermindertem Druck unterworfen. Unter gewöhnlichem Druck siedet es constant bei 294°; bei einem Druck von 34 mm bei 179°. Unsere Analysen bestätigen die Formel  $C_{12}H_{14}O_4$ .

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$
	I.	II.	
C	64.88	64.77	64.86 pCt.
H	6.75	6.53	6.31 „

Die Dampfdichtebestimmung gelang uns nicht. Das Apiol geht mit den Wasserdämpfen über und ist ausser in Alkohol und Aether ebenfalls leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigäther und Petroläther.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1477.



Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen, auch haben wir bisher weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin Verbindungen erhalten können.

Von den verschiedenen Zersetzungsproducten des Apiols, die wir bisher erhalten haben, möchten wir nur das bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch sich bildende erwähnen.

Man kocht 4 g Apiole mit einem Gemisch von 30 g Bichromat mit 30 g concentrirter Schwefelsäure und 600 ccm Wasser in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben. Es entwickelt sich Kohlensäure, ausserdem beobachtet man das Auftreten eines aldehydartigen Geruchs, ohne dass es jedoch gelingt Aldehyd durch Reaction wirklich nachzuweisen. Nach 3stündigem Kochen ist die Oxydation beendet und es scheidet beim Abkühlen das Oxydationsproduct in Nadeln sich ab. Um etwa unverändert gebliebenes Apiole zu entfernen, wird mit Wasserdampf destillirt, hierbei gehen auch Spuren einer flüchtigen Säure über, die zu bestimmen uns bisher indessen nicht gelang. In dem Rückstand von der Destillation befindet sich der neue Körper und kann durch Filtration oder durch Ausziehen der ganzen Chromalaunlösung mit Aether erhalten werden. Die Ausbeute beträgt nur 20 pCt. des angewandten Apiols. Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung erhält man kein günstigeres Resultat. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man bei 102° schmelzende Nadeln. Dieselben gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$
	I.	II.	III.	
C	57.44	57.17	57.15	57.14 pCt.
H	4.94	4.93	4.91	4.76

Wie aus anderen Versuchen, über die wir später berichten werden, hervorzugehen scheint, besitzt der Körper aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel  $C_{10}H_{10}O_5$ . Er ist völlig neutral, löst sich wenig in Wasser und Petroleumäther, leicht hingegen in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol; aus letzterem Lösungsmittel scheidet er sich in langen glänzenden Nadeln ab. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv gelber Farbe, erwärmt man die Lösung, so erhält man eine olivengrüne Färbung, setzt man jetzt Wasser hinzu, so scheiden sich braune Flocken ab.

Erwähnen wollen wir noch, dass bei der Oxydation des Apiols mit übermangansaurem Kali neben einer Säure ebenfalls ein neutraler, bei 122° schmelzender Körper sich bildet.

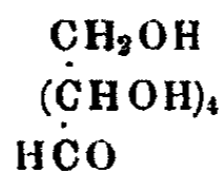
Wir hoffen in Kurzem im Stande zu sein, ausführlicher über unsere Untersuchungen berichten zu können.

Padova und Roma, den 5. Februar 1888.

161. Heinrich Kiliani: Ueber die Einwirkung  
von Blausäure auf Galactose.

(Eingegangen am 12. März.)

Die von Bouchardat<sup>1)</sup> zuerst bewerkstelligte Ueberführung der Galactose in Dulcit, dessen Constitution schon früher von Erlenmeyer und Wanklyn<sup>2)</sup> bezw. Hecht<sup>3)</sup> ermittelt worden war, beweist das Vorhandensein einer normalen Kohlenstoffkette im Molekül jenes Zuckers, und sein Verhalten zu Bromwasser, wobei er einfach unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff nahezu quantitativ in eine Säure mit 6 Atomen Kohlenstoff, die zuerst von Barth und Hlasiwetz<sup>4)</sup> aus Milchzucker dargestellte Galactonsäure verwandelt wird<sup>5)</sup>, veranlasst uns, ihn als Aldehyd zu betrachten; seine Constitution ist also auszudrücken durch die Formel



d. i. die nämliche, welche wir der Dextrose zuerkennen; die Unterschiede zwischen beiden Zuckerarten müssen folglich auf dem Vorhandensein einer sog. geometrischen (wohl richtiger stereometrischen) Isomerie beruhen<sup>6)</sup>. Auf Grund der angeführten Thatsachen, mit welchen die Reduction der Galactonsäure zu normalem Caprolacton<sup>7)</sup> bestens harmonirt, mag es eigentlich überflüssig erscheinen, einen neuen Beweis für die Richtigkeit obiger Constitution beizubringen. Trotzdem schien es mir von Interesse zu sein, die früher bei Lävulose, Dextrose und Arabinose angewendete Blausäureaddition und darauf folgende Reduction des Productes auch auf die Galactose auszudehnen, einerseits um die Stichhaltigkeit der Methode zu erproben, andererseits aber und zwar hauptsächlich, um zu untersuchen, ob die zu erwartende Galactosecarbonsäure ein ähnliches Verhalten zeigt, wie ich dies früher für die Galactonsäure nachgewiesen habe<sup>8)</sup>. War

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [4] 27, 79. S. auch diese Berichte XIII, 2306.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 135, 129.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 165, 146.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 122, 96.

<sup>5)</sup> Kiliani. diese Berichte XIII, 2308.

<sup>6)</sup> Nachdem es in neuerer Zeit gelungen ist, die Isonitrosogalactose und das Dextrosephenylhydrazin darzustellen (diese Berichte XX, 2673 u. 824), zweifle ich nicht mehr an der Richtigkeit der einfachen Aldehydformel. Vergl. hierzu Tollens, diese Berichte XVI, 923.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XVIII, 1551.

<sup>8)</sup> ibidem.

dies nämlich der Fall, so musste die Galactosecarbonsäure,  $C_7H_{14}O_8$ , bei gewöhnlicher Temperatur als solche krystallisierbar sein, beim Erhitzen aber (fest oder in Lösung) in ein amorphes Anhydrid (Lacton?) übergehen und sich hierdurch wesentlich von den übrigen Glycosecarbonsäuren unterscheiden, welche (bisher wenigstens) als solche nicht krystallisiert erhalten wurden, dagegen sehr leicht und schön krystallisierende Lactone liefern. Meine bezügliche Untersuchung war ihrem Abschlusse nahe, als ich vor einigen Tagen die Abhandlung Maquenne's über den gleichen Gegenstand <sup>1)</sup> in die Hände bekam. Der französische Forscher hat, ebenso wie ich, jenes eigenthümliche Verhalten der Galactosecarbonsäure beobachtet, ohne jedoch auf die Aehnlichkeit mit der Galactonsäure hinzuweisen. Die von ihm angekündigten Versuche zur Aufklärung der Constitution jener Säure sind von mir bereits ausgeführt; auch in einigen anderen Punkten, insbesondere betreffs der Darstellung, dürfte die folgende Untersuchung als wesentliche Ergänzung von Maquenne's Arbeit erscheinen.

Behufs Darstellung der Galactosecarbonsäure versetzt man je 30 g fein gepulverter Galactose mit 6 ccm Wasser, der berechneten Menge einer ca. 50procentigen Blausäure und einem Tropfen des gewöhnlichen, als Reagens benützten Ammoniaks <sup>2)</sup>, sorgt durch Umschwenken der luftdicht verschlossenen Flasche für möglichst gleichmässige Mischung und lässt bei Zimmertemperatur stehen. Nach einigen Stunden zeigt sich Gelbfärbung und allmähliche Verflüssigung des Zuckers; sobald letztere nach 6—8 Stunden nahezu vollendet ist, beginnt unter fühlbarer, manchmal ziemlich starker Wärmeentwicklung die Ausscheidung weisser Nadelchen, welche rasch zunimmt, so dass in der Regel binnen  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde das Ganze zu einem festen Kuchen erstarrt ist. Man lässt noch 12 Stunden stehen, fügt dann das gleiche Volumen Wasser hinzu, schüttelt um, bis alle Klumpen zertheilt sind und befreit die Krystalle durch Absaugen oder besser noch durch sofortiges Aufgiessen auf rasch einsaugende Thonteller von der dunkel gefärbten Mutterlauge. Das Gewicht des rohen Galactosecarbonsäureamids — denn aus diesem bestehen jene Krystalle — beträgt 40—50 pCt. vom Gewichte des angewendeten Zuckers; die Mutterlauge liefert nur mehr wenig von der gesuchten Säure, so dass sich deren Verarbeitung kaum lohnt. Betreffs der Eigenschaften des Amids habe ich den Angaben Maquenne's nichts

<sup>1)</sup> Compt. rend. 106, 286.

<sup>2)</sup> Auch bei der Darstellung der Arabinosecarbonsäure leistet der Zusatz von etwas Ammoniak gute Dienste. Nach meiner früheren Mittheilung beansprucht die Reaction sonst ca. 8 Tage; eine Zugabe von 4 Tropfen Ammoniak auf je 100 g Arabinose bewirkt deren Vollendung in 12—24 Stunden.

binzuzufügen. Die Umwandlung des Amids in die Säure betreibt man am besten in folgender Weise:

Das rohe Amid wird mit frisch bereiteter, überschüssiger Kalkmilch auf dem Wasserbade bis zum völligen Verschwinden des Ammoniakgeruches erhitzt, wobei man meist einen Brei eines krystallinischen, basischen Kalksalzes erhält; letzteres wird mit kaltem Wasser angeführt, durch Zusatz von Oxalsäure — diese ist anfangs in Pulverform, gegen Schluss in Lösung anzuwenden — zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Jede Erhitzung, wie sie z. B. Maquenne bei der Zersetzung des Baryumsalzes vornimmt, beeinträchtigt die Ausbeute. Die Galactosecarbonsäure scheidet sich bei der Verdunstung in feinen Nadelchen ab, welche zu weichen Massen vereinigt aus der Flüssigkeit herauswachsen. Die erste Krystallisation wird abgesaugt, trocken gepresst, in der 7fachen Menge kalten Wassers gelöst, die Lösung durch Schütteln mit Thierkohle entfärbt und abermals im Vacuum verdunstet. Die reine Galactosecarbonsäure bildet stark sauer reagirende weisse Nadelchen, welche an der Luft hartnäckig 10—15 pCt. Wasser zurückhalten, im Vacuum über Schwefelsäure aber leicht entwässert werden, dann bei 145° schmelzen und die Formel  $C_7H_{14}O_8$  besitzen. Die Säure verliert im Momente des Schmelzens weitaus den grössten Theil ihrer Acidität unter Abgabe von Wasser: ich fand in einem Falle eine Gewichtsabnahme von 11.9 pCt., in einem zweiten eine solche von 15.2 pCt.; letztere Grösse würde zufällig einem Verluste von 2 Molekülen (ber. 15.04 pCt.) entsprechen, wonach nicht blos Lactonbildung stattfände. Der Schmelzrückstand ist farblos, aber amorph, er kann auch durch Anrühren mit Wasser nicht mehr zum Krystallisiren gebracht werden.

Der Uebergang der krystallisirten Säure in das amorphe Anhydrid erfolgt aber auch schon beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung. Durch Titration habe ich ermittelt, dass nach einstündigem Erhitzen einer zweiprocentigen Lösung im kochenden Wasserbade ca. 33 pCt. der Acidität verschwunden waren; ferner wurde constatirt, dass man beim Eindampfen einer verdünnten Lösung auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz einen amorphen, nur mehr schwach sauer reagirenden Rückstand erhält, welcher selbst beim Einrühren von fester Säure nur mehr äusserst wenig oder eventuell gar keine Krystallisationsfähigkeit mehr zeigt. Somit erscheint die Galactosecarbonsäure als vollkommenes Analogon der Galactonsäure.

Von den Salzen hat Maquenne das krystallisirte Baryumsalz beschrieben; ich habe das Kalium- und Calcium-Salz dargestellt. Ersteres krystallisirt aus fast syrupdicker Lösung in farblosen Prismen oder Nadeln, letzteres erhielt ich als amorphe, gummiartige Masse.

Das lufttrockene Kaliumsalz enthält Wasser, welches bei 110° unter gleichzeitiger Schmelzung der Verbindung entweicht.

0.2193 g verloren 0.0068 g Wasser und lieferten 0.1966 g Platinchlorid-chlorkalium.

Ber. für $2 C_7H_{13}O_2K + H_2O$		Gefunden
H <sub>2</sub> O	3.29	3.10 pCt.
K	14.28	14.40 »

Zum Zwecke der Reduction der Galactosecarbonsäure wurden 5 g derselben mit 5 g rothem Phosphor und 80 g concentrirter Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler gekocht; zuerst zeigte sich im Kühler ein fester, häutiger Anflug, welcher jedoch bald verschwand und durch ein anfangs dunkel gefärbtes, später fast farblos werdendes Oel ersetzt wurde. Nach 1½ Stunden musste die Operation wegen zu starken Stossens unterbrochen werden. Bei der Untersuchung der Flüssigkeit nach früher beschriebener Methode<sup>1)</sup> gewann ich neben einer äusserst geringen Menge einer Fettsäure als Hauptproduct ein Lacton. Den Siedepunkt des letzteren fand ich zu 231° (uncorr.); das aus dem Lacton bereitete Barytsalz der entsprechenden  $\gamma$ -Oxy-säure wurde beim Eindampfen der wässrigen Lösung zunächst als hygroskopisches Gnmme erhalten. Als aber dieses nach dem Trocknen im Vacuum in warmem absolutem Alkohol gelöst und die heiss filtrirte Lösung über Schwefelsäure gestellt wurde, schieden sich sehr rasch kleine Warzen in reichlicher Menge aus und nach völliger Verdunstung des Alkohols im Vacuum verblieb ein weisses Krystallmehl (mikroskopische Nadeln), dessen Barytgehalt demjenigen eines oxyheptylsauren Baryums entsprach:

0.2112 g lieferten 0.1034 g bei 120° getrocknetes Chlorbaryum.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$		Gefunden
Ba	32.08	32.24 pCt.

Ein Barytsalz von gleichen charakteristischen Eigenschaften gewann ich aber früher schon bei der Reduction der Dextrosecarbonsäure; es ist jenes der normalen  $\gamma$ -Oxyheptylsäure, was insbesondere durch die Untersuchung von A. Schmidt<sup>2)</sup> bestätigt wird<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1128.

<sup>2)</sup> Inauguraldissertation, Strassburg 1887.

<sup>3)</sup> Bei der Untersuchung obigen Lactons machte ich eine Beobachtung, welche geeignet sein dürfte, das früher mitgetheilte auffällige Verhalten (Sauerwerden) bei der Destillation zu erklären. Als ich nämlich, Schmidt's Angaben folgend, behufs völliger Befreiung des Lactons von beigemengter Säure jenes mit wenig Wasser versetzte und dann allmählich unter Umschütteln festes Kaliumcarbonat bis zur Sättigung eintrug, bemerkte ich in einem bestimmten Momente das Auftreten von drei Schichten, deren mittlere offenbar das gebildete Kaliumsalz einschloss. Bei weiterem Zusatze von Potasche ver-

Die gleichzeitig entstandene Heptylsäure wurde in das Kalksalz verwandelt; ich bekam aber nur 0.07 g des in feinen Nadelchen krystallisirenden Salzes, dessen Krystallwassergehalt übrigens demjenigen des normalheptylsauren Calciums entsprach.

0.0653 g verloren bei 100° 0.0086 g Wasser.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$	Gefunden
.H <sub>2</sub> O 5.69	5.51 pCt.

Durch obige Thatsachen ist also der directe Beweis erbracht, dass die Galactosecarbonsäure ebenso wie die Dextrosecarbonsäure als eine normale Hexaoxyheptylsäure betrachtet werden muss.

München, den 11. März 1888.

#### 162. Rudolph Fittig: Ueber das Verhalten der ungesättigten Säuren bei vorsichtiger Oxydation.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 13. März.)

Wie schon Bd. XX, 425 dieser Berichte von Hrn. von Regel mitgeteilt worden ist, sind seit längerer Zeit im hiesigen Laboratorium Versuche über das Verhalten der ungesättigten Säuren bei sehr vorsichtiger Oxydation mit übermangansaurem Kalium im Gange.

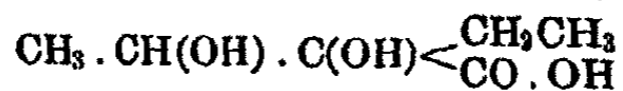
Es hat sich dabei ergeben, dass die bei der Fumarsäure und Maläinsäure von Tanatar beobachtete, aber erst von Kekulé und Anschütz aufgeklärte Reaction eine ganz allgemein stattfindende ist und dass die Oxydation wohl das einfachste Mittel ist, um zu entscheiden, welche Kohlenstoffatome in der Kette, nach unserer heutigen Ausdrucksweise, durch doppelte Bindung verknüpft sind. Das Verfahren, welches sich nach zahlreichen Versuchen allein als praktisch erwiesen hat und welches seitdem von uns eingeschlagen wurde, ist

schwand diese Schicht unter entsprechender Vergrößerung der obersten, woraus folgt, dass das nahezu entwässerte Lacton Kalisalz zu ösen vermag; letzteres wird aber bei directer Destillation, wie ich dies früher gethan, eine theilweise Zersetzung erleiden und ein saures Destillat liefern. Fügt man dagegen nach Schmidt's Vorgang nach dem Schütteln mit Kaliumcarbonat absoluten Aether hinzu, so wird das Lacton trüb: man bekommt wieder drei Schichten, deren oberste jetzt nur mehr sehr wenig oder gar kein Kalisalz enthält.

folgendes: Die ungesättigte Säure wird mit kohlensaurem Alkali neutralisirt und in die sehr stark verdünnte (auf 1 Theil Säure 60 bis 100 Theile Wasser) und durch Eiskühlung beständig auf nahezu 0° gehaltene Lösung eine zweiprocentige Lösung von übermangansaurem Kalium (1 Molekül auf 1 Molekül der Säure) langsam unter fortwährendem Umschütteln eingetröpfelt.

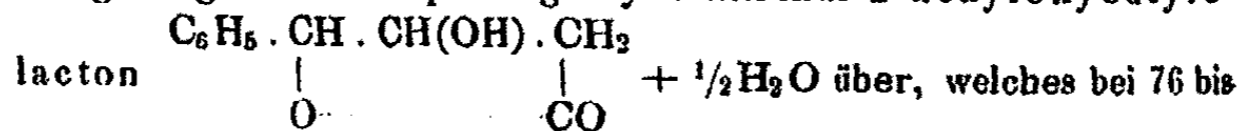
Es ist bereits eine ziemliche Anzahl von ungesättigten Säuren in dieser Weise oxydirt worden und dabei haben sich ausnahmslos folgende Gesetzmässigkeiten ergeben:

1. Die  $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren geben Dioxysäuren, welche beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht verändert werden. So liefert z. B. nach den Versuchen von Hrn. Ruer die Zimmtsäure in sehr guter Ausbeute Phenylglycerinsäure, welche auf diese Weise sehr leicht darstellbar ist, wenngleich die Reaction auch bei aller Sorgfalt nicht so glatt verläuft, wie bei den meisten anderen ungesättigten Säuren und immer etwas Benzaldehyd und Oxalsäure als Nebenproducte auftreten. Die Aethylcrotonsäure geht glatt in die gut krystallisirende, bei 95—96° schmelzende Dioxysäure

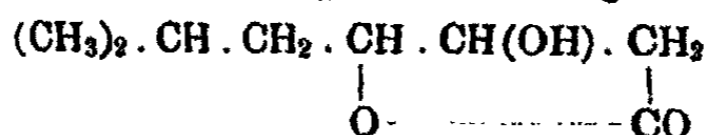


über, welche verschieden ist von der Hexerinsäure, die How früher einmal bei der Zersetzung des Dibromids der Aethylcrotonsäure als Nebenproduct in sehr kleiner Menge erhielt.

2. Die  $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren geben Dioxysäuren, welche beim Ansäuern des Oxydationsproductes mit Salzsäure und gelindem Erwärmen glatt in neutrale Oxylactone übergehen, die sich aus alkalischen Flüssigkeiten mit Aether ausschütteln lassen. So geht z. B. nach den Versuchen von Hrn. Obermüller die Isophenylcrotonsäure fast ganz glatt in das prächtig krystallisirende Phenylxybutyrolacton



77° (wasserfrei bei 86—87°) schmilzt, und aus welchem sich mit einiger Vorsicht auch die gross krystallisirende Phenyl-dioxybutter-säure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  gewinnen lässt, welche bei 118° unter Spaltung in Wasser und das Oxylacton schmilzt. Ebenso giebt die Isoctylensäure  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  (durch Destillation von Isobutylparaconsäure gewonnen), wie Hr. Schalck gefunden hat, glatt das flüssige neutrale Oxylacton



3. Die  $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren, wie z. B. die von Hrn. Hohmann untersuchte Cinnamenylpropionsäure und die von Dr. Hillert

studirte Hydrosorbinsäure geben ebenfalls neutrale Oxylactone, aber diese sind in mancher Beziehung von den aus den  $\beta\gamma$ -Säuren entstehenden verschieden. Doch ist es wünschenswerth, bevor wir hierüber nähere Angaben machen, noch mehr Beobachtungen zu sammeln.

Da alle diese Reactionen bei 0° und grösstentheils sehr glatt verlaufen und die Producte ohne grosse Mühe rein zu erhalten sind, habe ich nach diesen Vorstudien im Augenblick mein Augenmerk auf solche ungesättigte Säuren, wie die verschiedenen Crotonsäuren, die Angelica- und Tiglinsäure, die Cumar- und Cumarinsäuren etc. gerichtet, deren Isomerieverhältnisse bis jetzt noch unklar sind, und werde über die Resultate später berichten.

Strassburg, den 9. März 1888.

168. Casimir Wurster: Anwendung des Tetramethylparaphenylendiamins zur quantitativen Schätzung activen Sauerstoffs.

(Eingegangen am 6. März.)

I.

Schätzung des activen Sauerstoffs in einem Tropfen Flüssigkeit.

Schönbein hat nachgewiesen, dass bei der Thätigkeit des pflanzlichen oder thierischen Organismus häufig activer Sauerstoff entsteht. Trotzdem ist diese Beobachtung von der Physiologie ziemlich vernachlässigt worden und wird nur als Merkwürdigkeit beiläufig erwähnt, wohl deshalb, da Schönbein nicht im Stande war, die Mengen activen Sauerstoffs, die hierbei auftreten, quantitativ zu bestimmen. Die gewöhnlichen Methoden der Analyse lassen uns auch hier im Stich.

Da die Oxydation des Tetramethylparaphenylendiamins zu dem blauen Farbstoff quantitativ durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms vor sich geht, die weitere Oxydation zu dem farblosen Product durch die Einwirkung 6 weiterer Sauerstoffatome erfolgt, so können sowohl diese Farbstoffbildung als die Entfärbung durch weitere Oxydation als Maass des vorhandenen activen Sauerstoffs benutzt werden.

Da ein Tropfen Flüssigkeit genügt, um mit dem so sehr empfindlichen »Tetrapapier« eine deutliche Reaction zu erhalten, so kann man in einem Tropfen Pflanzensaft, Speichel, Samen, Eiter u. s. w. die oxydirende Kraft annähernd quantitativ bestimmen.



Dr. Schuchardt in Görlitz bringt auf meine Veranlassung eine Farbescala in den Handel, welche acht Farbtönungen enthält. Diese wurden erhalten durch Einwirkung eines oder zweier Tropfen Normal-Jodlösung auf das »Tetrapapier«.

	1	1	1	1	1	1	1	1
Normal-Jodlösung	250	500	1000	2500	5000	10 000	33 000	100 000
entspricht den Nuancen der Farbescala	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
und enthält daher Milligr. activ. Sauerstoff im Liter	32	16	8	3.2	1.6	0.8	0.24	0.08

oder wenn man 16 000 Tropfen auf einen Liter rechnet

Milligr. activ. Sauerstoff im Tropfen	0.002	0.001	0.0005	0.0002	0.0001	0.00005	0.000015	0.00005
---------------------------------------	-------	-------	--------	--------	--------	---------	----------	---------

Zur Ausführung der Analyse lässt man mit einer Glasröhre ein bis zwei Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf das doppelt zusammengelegte Reagenspapier, welches sich zweckmässig auf einer etwas geneigten weissen Porzellanunterlage befindet, von der oberen offenen Seite her einfließen, presst das Papier leicht 4fach zusammen und vergleicht nach einigen Minuten die entstandene Tönung mit der Farbescala. Die bei der betreffenden Tönung stehende römische Ziffer giebt in der oben gegebenen Vergleichstabelle in den unterhalb befindlichen Zahlen den Gehalt an activem Sauerstoff an.

Reagirt die zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch, so wird das Reagenspapier zuvor mit einem Tropfen reinem Eisessig angefeuchtet und dann erst die zu untersuchende Flüssigkeit zugegeben. Feste Körper werden vorher fein gepulvert und in Wasser aufgeschlemmt.

Im Falle, dass eine vollständige Entfärbung des Reagenspapiers eintritt, was durch weitere Oxydation oder allzu saure Lösungen hervorgerufen werden kann, so muss bei einem erneuten Versuch die zu untersuchende Flüssigkeit auf das mehrfache Volum mit Wasser, bei Säuren mit Eisessig, verdünnt werden.

Flüssigkeiten im Reagirrohr werden zum Vergleich mit der Scala mit dem 4fachen Wasser oder Eisessig verdünnt.

Viele Pflanzensäfte färben das Tetrapapier intensiver wie eine Hundertel-Normaljodlösung. Die Schösslinge der keimenden Kartoffel bläuen zuerst das Tetrapapier, entfärben dasselbe dann durch weitere Oxydation. Dies würde dafür sprechen, dass der Inhalt der ätiolirten chlorophyllfreien Kartoffelkeime noch stärker oxydirt wie eine Hundertel-Normaljodlösung. Dass diese oxydirende Kraft dem Zellsafte zukommt und nicht an das Protoplasma gebunden ist, geht daraus hervor, dass der durch vier Lagen Filtrirpapier gepresste Saft noch die stark oxydirende Wirkung zeigt.

Mit der Erkenntniss dieser Thatsache wird das Vorkommen des Wasserstoffsperoxyds in den Pflanzen wohl beachtenswerth, dasselbe spielt jedenfalls im Leben der Pflanze eine wichtige Rolle <sup>1)</sup>. Auch Molisch <sup>2)</sup> hat nachgewiesen, dass das Wurzelsekret vieler Pflanzen oxydirend wirkt.

## II.

### Bestimmung der oxydirenden Kraft der Luft mit Hülfe des Tetrapapiers.

Das Tetrapapier lässt eine rasche und annähernde Schätzung des in der Luft vorhandenen activen Sauerstoffs zu, wenn man eine bestimmte Anzahl Liter Luft durch das Papier hindurchsaugt. Eine Ozonbestimmung der Luft oder eine Bestimmung der salpetrigen Säure, welche durch die Verbrennungsproducte besonders der Gasflammen in bewohnte Räume gelangen, lässt sich mit Hülfe des Tetrapapiers in wenigen Minuten ausführen.

Zur Ausführung der Analyse mit dem von Dr. Schuchardt zusammengestellten Apparat wird das Tetrapapier in einfacher oder doppelter Lage über die Oeffnung des 0.6 cm. weiten, kurzen oder langen Glasröhrchens gestülpt, mit einem Kautschukbändchen befestigt und bei zu trockener Luft mit verdünntem Glycerin angefeuchtet. Nachdem man in dieser Weise das eine Ende des Glasrohres mit dem Reagenspapier verschlossen hat, verbindet man das andere Ende mit dem an dem Saugapparat befindlichen Gummischlauch und beginnt die Luft durch das Reagenspapier zu saugen. Der Kautschukballon ist durch Ventile so eingerichtet, dass er die durch das Papier gesaugte Luft am anderen Ende desselben wieder entlässt, zugleich entspricht eine 20 malige Füllung des Ballons einem Liter Luft, welche mit dem Reagenspapier in Berührung gekommen ist. Man schneidet den entstandenen Flecken aus, befeuchtet mit verdünntem Glycerin und vergleicht auf einer weissen Unterlage mit den Tönungen der Scala. In der Regel genügen 5—20 Liter Luft, um eine deutliche Färbung zu erhalten.

Meine quantitativen Bestimmungen ergaben, dass die in der Berliner Luft vorhandenen Mengen Ozon äusserst geringe sind. Die Färbung, die durch einen Tropfen  $\frac{1}{500}$  Normaljod erhalten wird, erhält man öfter schon mit 10 Litern Luft. Wie in früheren Versuchen erhielt ich die tiefsten Tönungen, einem Tropfen  $\frac{1}{250}$  Normaljodlösung entsprechend, in 5 Litern Luft in der obersten feinen Nebelschicht, die von der Sonne direct bestrahlt wird <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> C. Wurster, Centralblatt für Physiologie 1887, S. 33.

<sup>2)</sup> Molisch, Berichte der Wiener Akademie XCVI, 1887, Octoberheft.

<sup>3)</sup> C. Wurster, Diese Berichte XIX, 3208.

Meine neueren quantitativen Bestimmungen des Ozons bestätigen die früher aufgestellte Ansicht, dass die Activirung des Sauerstoffs der Luft durch die Wirkung der Lichtstrahlen auf aufgelösten oder verdichteten Sauerstoff erfolgt.

Berlin, den 4. März 1888.

164. Max Lewy: Ueber die Basen aus Bromacetophenon und Säureamiden.

(Eingegangen am 13. März.)

Vor nicht langer Zeit<sup>1)</sup> theilte ich mit, dass den obigen, zuerst von Blümlein<sup>2)</sup> dargestellten Basen in der That diejenigen empirischen Formeln zukommen, auf welche seine Untersuchung noch am ehesten schliessen lässt.

Sie entstehen aus Säureamiden (Acetamid, Formamid, Benzamid) durch den Austritt von Wasserstoff als Bromwasserstoff gegen Phenacyl und unter Abspaltung von Wasser.

Diese Basen können etwa als säureradikalsubstituirte Isindole aufgefasst werden, aber die eigentliche Constitution ist im Grunde doch unbekannt und war also die Aufgabe gegeben, sie zu ermitteln.

Ich bespreche zunächst in der Hauptsache ohne weiteres die empirischen Versuchsergebnisse.

Oxydation der Base aus Bromacetophenon und Acetamid.

Es wurde 1 g Acetamidbase in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit 1.6 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser allmählich versetzt. Die Oxydation ging rasch vor sich. Nachdem totale Entfärbung eingetreten war, wurde das Mangan mit Natronlauge abgeschieden, filtrirt, das Filtrat stark eingeeugt, dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Der abgehobene Aether liess in reichlicher Menge eine ölige, bald krystallinisch erstarrte, sauer reagirende Substanz zurück, welche ich mit Wasserdampf überdestillirt, dann, wie üblich, wieder gesondert, und schliesslich sublimirt habe. Ich erhielt hiebei verflachte, glänzende Nadeln, welche nach ihrem Schmelzpunkt zu 120°, ihrem Husten er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2576.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2578.

regenden Dampf und überhaupt allen Eigenschaften Benzoesäure sein mussten. Das Analyseergebniss brachte die erwartete Bestätigung.

	Ber. für $C_7H_5O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	68.85	69.32 pCt.
Wasserstoff	4.92	5.26 »

Da bei der Oxydation der Acetamidbase also Benzoesäure und zwar ganz ausgiebig entsteht, so ist mit Sicherheit der Schluss zu ziehen, dass der Benzolkern im Molekül jener Base und der übrige Molecularrest durch nicht mehr als nur einfache Bindung verknüpft sind.

#### Nitroderivat der Acetamidbase.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf die Acetamidbase leicht ein.

Die Base wurde nach und nach zu rauchender Salpetersäure gesetzt; sie löste sich in dieser beim Umschütteln mit Braunfärbung und geringer Erwärmung. Auf Zusatz von viel Wasser schieden sich gelbe voluminöse Flocken aus. Der durch Waschen gereinigte und dann aus Alkohol umkrystallisirte Niederschlag bildet lange hellgelb gefärbte Nadeln, welche bei  $156-157^\circ$  unter vorangehender Dunkel-färbung schmelzen.

Die Elementaranalyse stimmte auf eine mononitrirte Acetamidbase  $C_{10}H_8(NO_2)NO$ .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	58.82	58.74 pCt.
Wasserstoff	3.92	4.33 »
Stickstoff	13.72	13.66 »

Die Mononitroverbindung löst sich leicht in heissem Alkohol und Benzol, nicht in Wasser und auch nicht in verdünnten Säuren, dagegen in concentrirten Säuren, wird aber auf Zusatz von viel Wasser zu solchen Lösungen unverbunden wieder ausgeschieden.

#### Oxydation der nitrirten Acetamidbase.

Bei geeigneter Oxydation der muthmasslich im Benzolkern nitrirten Base liess sich eine Nitrobenzoesäure erwarten, womit dann auch die relative Stellung der Nitrogruppe im Kern bestimmt war.

3 g der Nitroverbindung wurden in derselben Weise oxydirt, wie vordem die Acetamidbase selbst.

Ich erhielt eine auch in heissem Wasser nicht leicht lösliche Säure, welche in langen farblosen Nadeln sublimirte und den Schmelzpunkt  $237^\circ$  zeigte. Paranitrobenzoesäure soll bei  $240^\circ$  schmelzen. (Schmelzpunkt der isomeren Ortho- und Metanitrobenzoesäure  $147^\circ$  und  $142^\circ$ .)

Dass sich diese Säure gebildet hatte, bestätigte die Untersuchung des wenig löslichen Silbersalzes.

## Silberbestimmung:

Ber. für $C_7H_4AgNO_4$	Gefunden
Silber 41.22	40.94 pCt.

Die mononitrierte Acetamidbase gehört also den Paraverbindungen an; ihre Nitrogruppe befindet sich am Benzolkern in Parastellung zur Seitenkette.

Hier gelegentlich einige Worte über das:

## Paraamidoderivat der Acetamidbase.

Zinnsatz und Salzsäure wirken auf die mononitrierte Acetamidbase beim Erwärmen leicht ein. Ich habe das krystallinisch ausgeschiedene Zinndoppelsalz der Amidbase vom Zinn durch Zink befreit und dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt; die ausgefallene Base wurde mit Anwendung von Aether isolirt und dann aus warmem Wasser wiederholt umkrystallisirt.

So gereinigt bildet sie bis zolllange, glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $114-115^\circ$ . Sie löst sich nur mässig in kaltem, aber reichlich in heissem Wasser und ebenso in Alkohol und Aether.

Ich erhielt bei ihrer Analyse auf die erwartete Formel  $C_{10}H_8(NH_2)NO$  stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	68.96	69.18 pCt.
Wasserstoff	5.74	6.13 »

Die amidirte Base lässt sich in salzsaurer Lösung, nach üblichem Verfahren, leicht diazotiren und entsteht bei der Einwirkung des Diazosalzes auf Dimethylanilin ein hübsch violetter, auf Resorcin ein gelber und auf  $\beta$ -Naphtol ein rother Farbkörper.

## Tetrahydrirte Acetamidbase.

Die Acetamidbase muss, auch abgesehen von ihrem Benzolkern, also in der Seitenkette, eine oder zwei Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten und war daher von Interesse, ihr Verhalten zu nascirendem Wasserstoff kennen zu lernen.

Wie ich nun fand, wirkt Zinkstaub auf eine Lösung der Base in heissem Eisessig oder Natriumamalgam auf ihre Lösung in kochendem Weingeist so gut wie nicht ein, selbst nicht bei vielstündiger Operationsdauer.

Ich setzte schliesslich zu der in kochendem Alkohol gelösten Base nach und nach bis fünfmal soviel metallisches Natrium als für die Erzeugung eines Tetrahydrürs theoretisch verlangt wird. Die beim Erkalten durch auskrystallisirtes Natriumalkoholat fast erstarrte Lösung wurde mit Wasser vermischt und mit Aether geschüttelt. Der Aether und von ihm aufgenommener Weingeist liessen ein gelbes

öliges Liquidum zurück, welches abgewaschen, wieder in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet, neuerdings isolirt und dann abgestuft destillirt wurde. Durch wiederholte Fractionirung erhielt ich ein zwischen 248—251° siedendes, farbloses und widerwärtig riechendes Oel.

Die Analyse stimmte auf eine tetrahydrirte Acetamidbase:  $C_{10}H_{13}NO$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	73.62	73.75	73.80 pCt.
Wasserstoff	7.95	7.82	7.73 »

Die Tetrahydroverbindung ist in Alkohol und Aether, auch in concentrirten Säuren leicht löslich, wird aber durch Wasser aus allen Lösungen gefällt. Sie erstarrt nicht in einer Mischung von Eis und Kochsalz.

Benzoylderivat der Tetrahydroacetamidbase,  
 $C_{10}H_{13}(C_7H_5O)NO$ .

Während Benzoylchlorid auf die Acetamidbase selbst nicht einwirkt, entwickelt es mit dem Hydroderivat, wie zu erwarten, reichlich Chlorwasserstoff. Doch daneben erhielt ich bei wiederholten Versuchen nur Harze oder im besten Falle geringe Mengen krystallisirter Substanz.

Bessere Resultate brachte die Anwendung von Benzoësäureanhydrid. 1 g der Hydrobase wurde mit 1.5 g Benzoësäureanhydrid etwa 3 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das hellgelbe, krystallinisch erstarrte Reactionsproduct ist, um noch etwa unverändertes Säureanhydrid zu beseitigen, mit warmer Sodalösung extrahirt und dann aus kleinen Mengen von warmem Alkohol krystallisirt worden. Ich erhielt concentrisch gruppirte, zuerst hellbraune, aber schliesslich fast rein weisse und zwar asbestartig aussehende Nadelchen.

Ihre Analyse entsprach der erwarteten Formel  $C_{10}H_{13}(C_7H_5O)NO$ .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.40	76.20 pCt.
Wasserstoff	6.33	6.24 »

Die Benzoylverbindung ist in kaltem Alkohol nur wenig, in heissem Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Sie schmilzt bei 140° und scheint unzersetzt destillirbar zu sein.

Acetamidbase und concentrirte Jodwasserstoffsäure.

Diese Körper wirken beim Erhitzen sehr energisch auf einander ein.

Ich arbeitete nach den Angaben Gräbe's über die Reduction von Ketonen mit Jodwasserstoffsäure<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1623.

Je 5 g der Base wurden mit 9 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $127^{\circ}$  und 1.8 g rotem Phosphor im Rohr ca. 12 Stunden auf  $210^{\circ}$  erhitzt, d. h. bis zum vollständigen Verschwinden des Phosphors. Druck im Versuchsrohr natürlich bedeutend. Der rothbraune breiige Inhalt wurde in einen Kolben übergefüllt und nach Zusatz von Wasser und überschüssiger Lauge mit Dampf destillirt. Es ging nicht grade reichlich ein auf Wasser schwimmendes gelbes Oel über. Dasselbe wurde abgehoben, getrocknet und fractionirt destillirt. Die Hauptmenge siedete zwischen  $270-280^{\circ}$  und besteht, nach Analyseergebniss, aus einem Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{16}H_{18}$ .

	Gefunden	Berechnet	
		I.	II.
Kohlenstoff	91.43	91.38	91.55 pCt.
Wasserstoff	8.60	9.23	9.19

Der Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{18}$  bildet ein fast farbloses nur schwach riechendes Oel. Seiner Siedepunktverhältnisse ist schon gedacht worden. Mit Wasserdampf destillirt er nur langsam. Er erstarrt noch nicht bei  $-15^{\circ}$ .

Concentrirte Salpetersäure führt den Kohlenwasserstoff in einen festen krystallinischen Nitrokörper über.

Nach den wesentlichsten Eigenschaften scheint die Verbindung  $C_{16}H_{18}$  identisch zu sein mit einem Kohlenwasserstoff, welchen Gräbe<sup>1)</sup> aus Acetophenon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor dargestellt hat und für den er die obige Formel annimmt.

Nicht unwahrscheinlich entsteht mit Jodwasserstoffsäure aus der Acetamidbase zunächst Acetophenon und aus diesem die Verbindung  $C_{16}H_{18}$ . Neben dem Kohlenwasserstoff wird übrigens auch ein primäres Amin, vermuthlich Aethylamin, gebildet. Der wässrige Theil vom Destillat des rohen Kohlenwasserstoffs mit Dampf hinterlässt nämlich auf dem Wasserbade, bei vorausgegangenem Zusatz von Salzsäure, etwas salzartige Substanz, welche die Carbylaminreaction ausgesprochen giebt. Zu einlässlicher Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

#### Variirte Versuche mit der Acetamidbase.

Um über die Bindungsweise des Wasserstoffs im Molekül dieser Base vielleicht eine Andeutung zu erhalten, war n. a. von Interesse, ihr Verhalten zu Hydroxylamin und Phenylhydrazin festzustellen.

Wie ich nun fand, wirkt Hydroxylamin (salzsaures Salz und äquivalentes Aetznatron) auf die in kochendem gelöste Alkohol Base nicht ein; sie verändert sich auch nicht mit Phenylhydrazin, weder bei  $100$  noch bei  $180^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1626.

Gleich indifferent verhält sich die Acetamidbase zu Phosphorpentachlorid allein und zu dessen Mischung mit Phosphoroxychlorid, selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 180°.

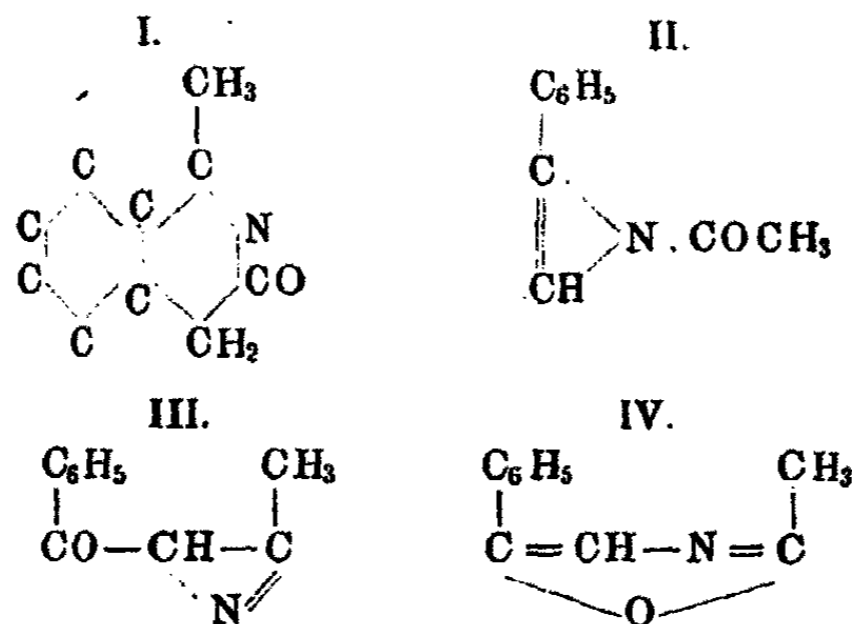
Die Verarbeitung des Rohrinhaltes ergab unveränderte Base. (Mit der Benzamidbase, unter sonst gleichen Umständen, war das Ergebniss auch kein anderes.)

Schon Blümlein theilt mit, dass die Acetamidbase über glühenden Natronkalk ohne Zersetzung destillirt. Ich habe den Versuch mehrfach wiederholt, aber mit dem gleichen negativen Resultat. Desgleichen stellte sich mit concentrirter alkoholischer Lauge bei 200° noch keine Reaction ein. Concentrirte Salzsäure verursachte bei dieser Temperatur eine gänzliche Verharzung der Base.

Noch habe ich die Acetamidbase über im Rohr glühenden Zinkstaub destillirt. Das ölige Destillat siedete der grossen Hauptmenge nach beim Kochpunkt der Acetamidbase (241—242°), erstarrte hinterdrein auch unschwer und war offenbar diese Substanz. Nur die allererste, unerhebliche Fraction enthielt ausserdem einen fremden Körper, der nach Pyrrol roch und sich zu einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn wie dieses verhielt.

#### Zur Constitution der sogenannten Säureamidbasen.

Berücksichtigt man zunächst die Bildung der Acetamidbase,  $C_{10}H_9NO$ , aus Bromacetophenon und Acetamid und ferner die Unlöslichkeit dieser Base in Lauge, dass also ihr Sauerstoff wohl schwerlich in phenolartiger Bindung vorhanden sein kann, so sind namentlich folgende Formeln in Erwägung zu ziehen:



Besonderes Gewicht haben folgende Thatsachen:

Die Acetamidbase und ihr leicht erhältliches Mononitroderivat liefern bei geeigneter Oxydation sehr viel Benzoësäure, beziehungsweise Paranitrobenzoësäure — und dadurch kommt die Formel I



eines vom Isochinolin derivirenden Körpers, welcher eine zweibasische Säure geben müsste, ganz ausser Betracht.

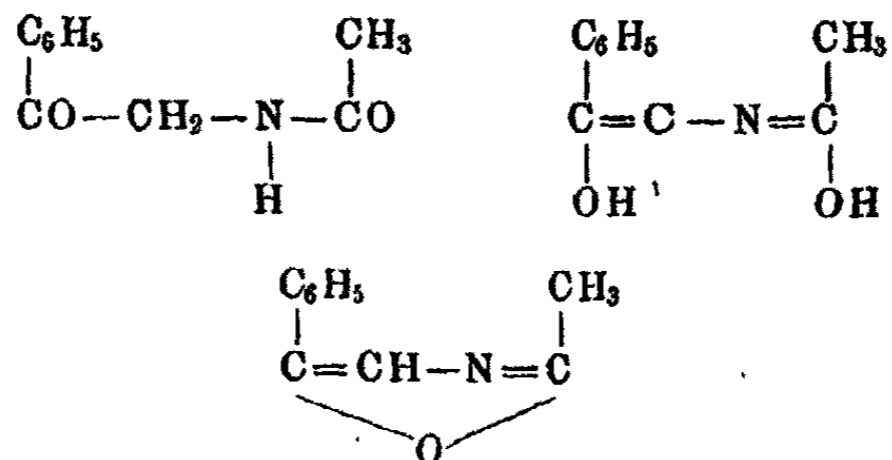
Glühender Natronkalk wirkt auf die Base nicht oder doch nur wenig ein; fast ebenso inactiv verhält sich glühender Zinkstaub — und nicht anders auch das Phosphorpentachlorid wie für sich allein, so zusammen mit Phosphoroxchlorid und wenn selbst hoch erhitzt wird.

Die Indifferenz zum Natronkalk spricht gegen das Vorkommen eines acetylrten oder benzoylrten Körpers, die Indifferenz zum Zinkstaub und Chlorphosphor überhaupt gegen dasjenige von Substanzen nach den Formeln I bis III. Hiernach muss ein nach Ausdruck IV constituirter Körper entstanden sein.

Die sog. Acetamidbase erscheint als Furfuran mit Stickstoff an Stelle des einen Ringkohlenstoffatoms und sie kann, nach der von Hantzsch<sup>1)</sup> befürworteten gefälligen Nomenclatur als *ms*-Methylphenyloxazol benannt werden.

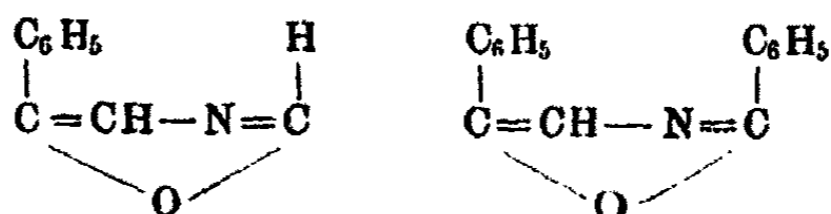
Die Bildung eines solchen Körpers erklärt sich unschwer auf Grund ähnlicher bekannter Vorgänge. Zunächst entsteht aus dem Bromacetophenon und Acetamid jedenfalls Phenacylacetamid, aus diesem eine isomere Dioxysubstanz, welche Wasser abspaltet und in das erwähnte Oxazol übergeht.

Zu wohl ausreichender Illustration des eben Gesagten führe ich die Formeln des hypothetischen Phenacylacetamids, der hypothetischen Dioxyverbindung, sowie des Methylphenyloxazols ohne weiteres neben einander auf.



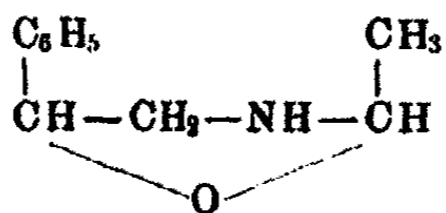
Ganz ebenso wie die Bildung des Methylphenyloxazols wird auch diejenige der sogen. Formamid und Benzamidbase, d. h. des Phenyl-oxazols und Diphenyloxazols zu erklären sein.

Strukturformeln dieser Körper:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3118.

Das Methylphenyloxazol geht in kochendem Alkohol durch Natrium in ein öliges, kaum basisches Tetrahydroderivat über, welches mit Benzoësäureanhydrid (im Gegensatz zur nicht hydrirten und inactiven Base) eine krystallisirende Benzoylverbindung bildet und hiernach ein Imidokörper sein muss, dem nachstehende Formel zukommen wird:



Ueber weitere Reactionsverhältnisse der oben besprochenen Oxazole und über ähnliche neue Körper, sowie über das Verhalten des Chloracetons zu Säureamiden<sup>1)</sup>, hoffe ich bald berichten zu können.

Auch wird von anderer Seite die Einwirkung halogenirter Ketone auf die Amide mehrwerthiger Säuren und auf säureradicalsubstituirtter Hydrazine untersucht werden.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

#### 165. Martin Freund: Zur Kenntniss des Ferrocyanäthyls.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Jahre 1854 beobachtete H. L. Buff<sup>2)</sup>, dass sich aus einer alkoholischen mit Salzsäure gesättigten Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure bei einigem Stehen weisse, leicht zersetzliche Krystalle abschieden, für welche er die Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$ ,  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  aufstellte. Nach Buff's Angaben verwandelt sich diese Verbindung, wenn man sie in Alkohol löst und alsdann mit Aether fällt, in einen neuen Körper von der Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , welcher, über Kalk stehend, unter Wasserverlust in den Ferrocyanäthyläther,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$ , übergeht. Es ist dies die

<sup>1)</sup> Hr. Br. Pawlewski, behält sich, diese Berichte XXI, 402, obige Untersuchung vor und hat den von mir früher, diese Berichte XX, 2580, gemachten Vorbehalt vermuthlich übersehen.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 91, 253.

einzigste Angabe, welche sich in der Litteratur über jenen Gegenstand vorfindet. Welche Vorstellungen man sich von der Constitution der Ferrocyanwasserstoffsäure auch immer machen mag, so erscheint doch eine derartige Reaction überaus merkwürdig. Ich habe daher Buff's Versuche wiederholt, bin aber, wie ich im Voraus bemerken möchte, dabei zu ganz anderen Resultaten gelangt.

Leitet man trockne Salzsäure in eine gut gekühlte absolut alkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure bis zur Sättigung ein, so erstarrt die heiss filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei weisser, schön ausgebildeter Nadeln, welche man durch Absaugen möglichst gut von der Mutterlauge trennt. Die Befreiung dieser Krystalle von anhaftendem Alkohol und von Salzsäure ist, ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen, mit einiger Schwierigkeit verknüpft. Am besten gelingt dies, wenn man die Substanz in ein U-Rohr bringt und einen Strom trockner Luft so lange darüber leitet, bis die Krystalle an der Gefässwand nicht mehr adhären. Ziemlich rein gewinnt man ferner die Verbindung auch, wenn man sie etwa 3 Tage im Exsiccator über Kalk stehen lässt. Längeres Trocknen bringt Zersetzung hervor, welche sich durch Mattwerden der Krystalle und Blaufärbung derselben zu erkennen giebt. Erhitzt man die getrocknete Substanz vorsichtig, so wird sie dunkelblau; bei höherer Temperatur verglimmen die Krystalle und es bleibt eine Pseudomorphose aus Eisenoxyd zurück. Die in der Abhandlung angeführten Eisenbestimmungen wurden fast alle auf diese Weise ausgeführt; die Ermittlung des Chlorgehaltes erfolgte nach der Methode von Carius. Die Analysen, zu welchen Präparate verschiedener Darstellungen verwendet wurden, zeigten, dass der Körper die von Buff ermittelte Zusammensetzung  $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$  besitzt.

Ber. für $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$	Gefunden					Buff
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C 38.2	37.2	37.5	—	—	—	37.3
H 7.4	7.5	7.5	—	—	—	7.26
N 14.8	—	—	15.1	—	—	—
Fe 9.9	—	—	—	10.15	10.01	9.7
Cl 12.5	—	—	—	12.15	—	12.5

Um Aufschluss über die Constitution dieser Verbindung zu gewinnen, wurde dieselbe in Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether gefällt, wobei sich nach Buff der Körper  $(C_2H_5)_4FeCy_6 \cdot 6H_2O$  bildet, welcher beim Stehen über Kalk sein Wasser verlieren soll. Scheidet sich die Substanz aus kalter, alkoholischer Lösung nach Aetherzusatz langsam aus, so erhält man sie in Form prachtvoller Säulen. Fügt man dagegen zur heissen alkoholischen Lösung Aether hinzu, so sondern sich beim Erkalten wunderschöne Blättchen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren chlorfrei sind. An der Luft verwittert

diese Substanz, unter Abgabe von Alkohol, so schnell, dass ich sie der Analyse nicht unterworfen habe. Die lufttrockene Masse, die beim Stehen über Kalk einen weiteren Gewichtsverlust nicht erlitt, ergab folgende Zahlen:

	Gefunden						Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	für $H_4FeC_6$	für $(C_2H_5)_4FeC_6$
C	33.4	32.8	—	—	—	—	33.3	51.2
H	2.3	2.2	—	—	—	—	1.8	6.09
N	—	—	39.3	—	—	—	38.8	25.6
Fe	—	—	—	25.4	25.7	18.2	25.9	17.07

Die von Buff als Ferrocyannäthyl angesprochene Verbindung ist somit nichts anderes als Ferrocyanwasserstoffsäure, welche übrigens noch durch Ueberführung in ihr Kalisalz identificirt wurde.

Die Verwandlung des Körpers,  $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$ , in Ferrocyanwasserstoff kann aber noch viel einfacher bewirkt werden; lässt man die chlorhaltigen Krystalle an der Luft stehen, so zerfliessen sie bald zu einem Brei, der nach einigen Wochen fest wird. Die so gewonnene Substanz enthält:

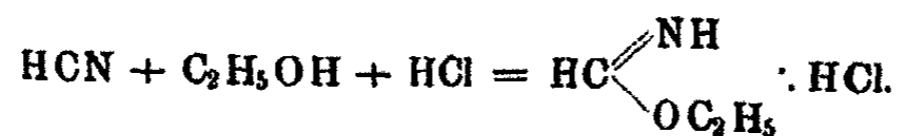
	Gefunden	Ber. für $H_4FeC_6$
Fe	25.4	25.9 pCt.

ist also ebenfalls Ferrocyanwasserstoff.

Schneller tritt jene Zersetzung noch ein, wenn man die Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure und Kalihydrat stehen lässt, wobei das Gewicht nach 10 Tagen constant wurde.

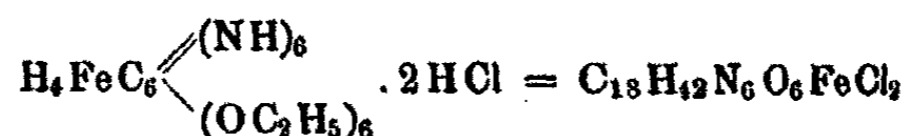
	Gefunden	Ber. für $H_4FeC_6$
Fe	25.6	25.9 pCt.

Betrachtet man jetzt die von Buff für den Körper  $C_{18}H_{42}N_6O_6FeCl_2$  aufgestellte Constitutionsformel, so sieht man, dass dieselbe nicht länger mehr haltbar ist. Die Bildung von Ferrocyanwasserstoff aus der Verbindung  $(C_2H_5)_4FeC_6$ ,  $2 C_2H_5Cl$ ,  $6 H_2O$  ist ganz und gar unverständlich. Berücksichtigt man aber die schönen Arbeiten von Pinner über die Imidoäther, so gelangt man zu einer ganz anderen Auffassung. Bekanntlich entsteht diese Art von Körpern, wenn man Salzsäure in das Gemisch eines Nitrils und eines Alkohols unter Kühlung einleitet. So bildet sich aus Blausäure und Aethylalkohol der salzsaure Formimidoäther:



Die sechs Cyangruppen des Ferrocyanwasserstoffs werden somit im Stande sein sechs Alkoholmoleküle zu fixiren und ich möchte daher den entstandenen Körper, ohne vorläufig seine Constitution ein-

gehender besprechen zu wollen, als das salzsaure Salz eines derartigen Aethers betrachten und ihm die Formel:



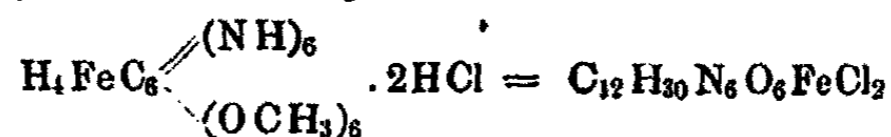
zuertheilen, welche sein ganzes Verhalten, insbesondere die leichte Ueberföhrbarkeit in Ferrocyanwasserstoff befriedigend erklärt.

Für eine solche Auffassung und gegen das Vorhandensein von Chloräthyl in dem Molekül spricht überdies die Beobachtung, dass jene Verbindung bei vorsichtiger Behandlung ihren ganzen Chlorgehalt in Form von Salzsäure abgibt. 1.0175 g Substanz wurden in ein U-Rohr gebracht, welches mit einer, Silbernitrat enthaltenden, Waschflasche in Verbindung stand. Man erwärmte hierauf die Substanz auf 40—50°, während ein trockener Luftstrom den Apparat passirte.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6\text{FeCl}_2$
Cl	11.53	12.5 pCt.

Versuche durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak die Aethoxylgruppen durch Amidoradiale zu substituiren scheiterten an der Zersetzbarkeit der Substanz. Alkohol wird sofort abgespalten und es entsteht das von Bunsen beschriebene Doppelsalz  $(\text{Am})_4\text{FeCy}_6 \cdot 2\text{AmCl}$ . Wasser löst den Körper ohne Blauförbung leicht auf; Eisenchlorid erzeugt in dieser Lösung einen Niederschlag von Berlinerblau.

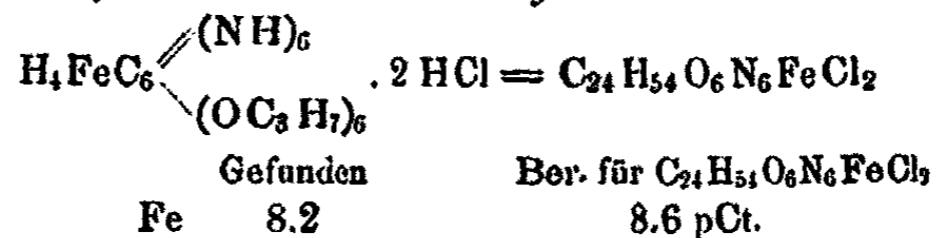
Ganz ebenso wie der gewöhnliche Alkohol liefert auch Holzgeist mit Ferrocyanwasserstoff und Salzsäure einen in feinen, weissen Nadeln krystallisirenden Körper, welchem die Formel



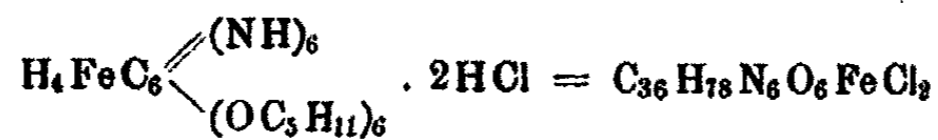
zukommt. Derselbe hatte sich wie die Analysen zeigen schon nach eintägigem Stehen über Kalk etwas zersetzt:

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6\text{FeCl}_2$
	I.	II.	III.	
C	31.26	31.1	—	29.9 pCt.
H	6.5	6.36	—	6.23 „
Fe	—	—	11.4	11.64 „

Zur Darstellung der Propylverbindung muss man, da Ferrocyanwasserstoffsäure in Propylalkohol nicht ganz leicht löslich ist, erstere in dem Alkohol aufschwemmen und dann mit Salzsäure sättigen. Die aus dem Filtrat sich ausscheidenden Krystallnadeln haben die Formel



Die Darstellung des Amylkörpers geschieht wie die der Propylverbindung. Der Formel



entspricht

	Berechnet	Gefunden
Fe	8.26	7.5 pCt.

#### Ferrocyanäthyl, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{FeCy}_6$ .

Nachdem ich gezeigt, dass das Ferrocyanäthyl auf dem von Buff angegebenen Wege nicht erhalten werden kann, versuchte ich es aus Ferrocyanblei durch Einwirkung von Jodäthyl zu gewinnen. Während aber das Bleisalz nicht in Reaction zu treten scheint, setzt sich das Silbersalz verhältnissmässig leicht in der gewünschten Weise um. Zweckmässig ist es, das gefällte Ferrocyan Silber mit Alkohol gut auszuwaschen und dann, ohne es zu trocknen, mit einem Ueberschuss von Jodäthyl etwa 1 Stunde im Kochen zu erhalten. Dass hierbei noch eine weitergehende Reaction nebenherläuft, erkennt man an dem starken Isonitrilgeruch sowie aus der Blaufärbung des Reactionproductes. Der Kolbeninhalt wird hierauf mit warmem, absolutem Alkohol extrahirt, der Extract stark eingedampft und in vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Man gewinnt so eine krystallinische Masse, die man durch Trocknen auf Thonplatten von etwas anhaftender, syrupöser Flüssigkeit trennt, und alsdann in Chloroform löst. Bei freiwilligem Verdunsten desselben scheiden sich grosse rhombische Krystalle aus, die aber Chloroform enthalten und an der Luft schnell verwittern. Zur Analyse wurde die lufttrockene Substanz noch einige Zeit einer Temperatur von 60 — 70° ausgesetzt.

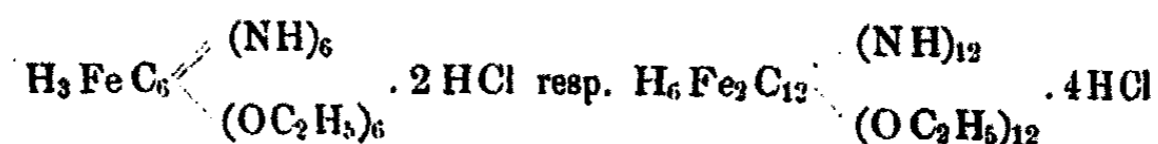
	I.	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{FeN}_6$
		II.	III.	IV.	
C	50.5	—	—	—	51.2 pCt.
H	6.4	—	—	—	6.09 »
N	—	25.27	—	—	25.6 »
Fe	—	—	16.1	16.63	17.07 »

Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht, in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff unlöslich. Sie zersetzt sich bei 212 — 214° unter Entwicklung von Aethylisonitril; beim Erwärmen mit concentrirtem Alkali schmilzt sie leicht zu einer braunen Masse, während gleichzeitig ein intensiver Carbylamingeruch sich bemerkbar macht. Eine wässrige Lösung des Ferrocyanäthyls giebt mit Eisen-

chlorid eine tief violette Färbung; Quecksilberchlorid erzeugt eine weisse Fällung. Durch concentrirte Schwefelsäure wird der Körper unter Entwicklung von Kohlenoxyd zersetzt, während die Sulfate des Eisens, Ammoniaks und Aethylamins im Rückstand sich vorfinden.

Einwirkung von Aethylalkohol und Salzsäure  
auf Ferricyankalium.

Wenn man fein pulverisirtes rothes Blutlaugensalz in absolutem Alkohol suspendirt, trockene Salzsäure bis zur Sättigung einleitet und dann heiss filtrirt, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten reichliche Mengen schöner Krystallnadeln ab. Dieselben sind sehr leicht zersetzlich; der Luft ausgesetzt, färben sie sich viel schneller blau, wie die aus dem Ferrocyanwasserstoff gewonnene Verbindung. Während ferner diese sich in Wasser klar löst, tritt bei jener Lösung unter sofortiger Blaufärbung ein. Im Uebrigen verhalten sich aber beide Körper gleich; dies gilt besonders in Bezug auf die Einwirkung von Ammoniak. Die aus Ferricyankalium entstandene Verbindung liefert hierbei, wie die Prüfung mit Eisenchlorid zeigt, stets Ferrocyanammonium. — Auch die Analyse vermag keinen Aufschluss darüber zu erthellen, ob die beiden Körper verschieden sind oder nicht, da sich für eine Verbindung von der Formel



fast dieselben Werthe berechnen wie für  $\text{H}_4\text{FeC}_6 \begin{matrix} \diagup (\text{NH})_6 \\ \diagdown (\text{OC}_2\text{H}_5)_6 \end{matrix} \cdot 2\text{HCl}$ .

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_6\text{FeCl}_2$	für $\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{O}_6\text{FeCl}_2$
C	37.47	—	—	—	38.3	38.23
H	7.95	—	—	—	7.27	7.41
N	—	15.6	—	—	14.99	14.86
Fe	—	—	9.6	—	9.29	9.91
Cl	—	—	—	12.7	12.58	12.56

Ich muss daher, bis weitere Versuche vorliegen, diese Frage noch offen lassen.

Zum Schluss möchte ich bemerken, dass auch die Nitroprussidwasserstoffsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen worden ist.

## 166. Martin Freund: Zur Kenntniss des Platincyanäthyls.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCH.]

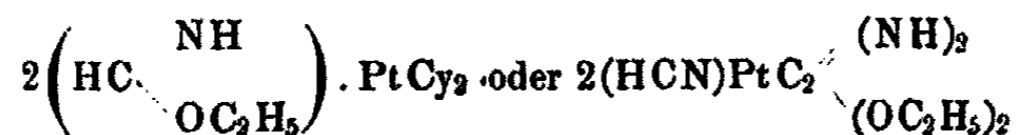
(Eingegangen am 13. März.)

Unter dem Namen Platincyanäthyl hat v. Than<sup>1)</sup> einen in morgenrothen, rhombischen Nadeln krystallisirenden Körper beschrieben, welcher beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Platinblausäure mit trockenem Chlorwasserstoff gewonnen wird.

Die Art der Darstellung dieser Verbindung machte es, mit Rücksicht auf die bei dem Ferrocyanwasserstoff<sup>2)</sup> gesammelten Erfahrungen, von vornherein wahrscheinlich, dass auch hier kein Doppelpcyanür, sondern eine Verbindung von dem Charakter der Imidoäther vorliege. Das ganze Verhalten dieses Körpers, so wie es von v. Than geschildert wird, scheint mir für eine derartige Auffassung zu sprechen.

Vor allen Dingen muss es auffallen, dass es von Than nicht gelungen ist, aus den morgenrothen Krystallen, welche die Zusammensetzung  $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cy})\text{PtCy}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  haben, das wasserfreie Platincyanäthyl  $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cy})\text{PtCy}_2$  herzustellen. Bei längerem Stehen in vacuo über Schwefelsäure erhielt er ein citronengelbes Pulver, welches sich bei der Analyse als ein Gemenge von Platincyanwasserstoff mit unveränderter Substanz erwies. Beim Erhitzen im Wasserbade geht jene Umwandlung schneller und vollkommener von statten; man erhält alsbald Platincyanwasserstoff.

Dieses Verhalten, welches mit der Auffassung der Verbindung als Platincyanäthyl nicht in Einklang zu bringen ist, erklärt sich in befriedigender Weise, wenn wir annehmen, dass sich an zwei von den vier Cyangruppen der Platincyanwasserstoffsäure je ein Molekül Alkohol anaddirt hat. Man wird alsdann dem Körper die Formel



zuschreiben müssen.

Für eine derartige Formel spricht ferner auch die Beobachtung, dass der Körper durch Wasser in Platincyanwasserstoff und Alkohol zerlegt wird, sowie endlich das Verhalten desselben gegen Ammoniak. Behandelt man die Substanz mit wässrigem Ammoniak, so verläuft die Reaction complex; leitet man jedoch trocknes Ammoniakgas über den Körper hinweg, so wird er glatt in Platincyanammonium über-

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 107, 315.

<sup>2)</sup> Vergleiche die vorangehende Abhandlung.



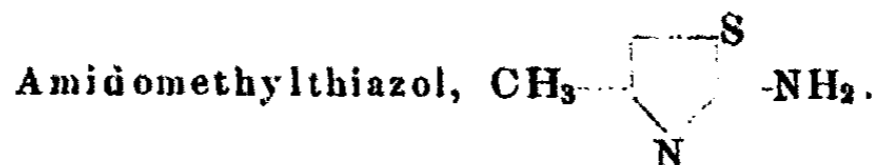
geführt. Es wird also auch hier, genau so wie bei der entsprechenden Verbindung des Ferrocyanwasserstoffs, der bei der Behandlung mit Salzsäure gebildete Imidoäther unter Abspaltung von Alkohol zerlegt und der regenerirte Platincyanwasserstoff in das Ammoniumsalz verwandelt.

167. A. Hantzsch und V. Traumann: Amidothiazole aus Sulfoharnstoff und halogenisirten Ketonen, resp. Aldehyden.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. März.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte publicirt Hr. Br. Pawlewski eine Notiz über die Einwirkung von Chloraceton auf Diphenylsulfoharnstoff<sup>1)</sup>, in welcher unter anderem erwähnt wird, dass Chloraceton auch auf Sulfoharnstoff und Säureamide, und desgleichen Chloressigäther auf Sulfoharnstoff und verwandte Körper reagire. Obgleich wir eigentlich nur wegen der ersterwähnten Reaction zu der vorliegenden Mittheilung veranlasst werden, so darf doch wohl auch von unbetheiligter Seite die Bemerkung gestattet sein, dass die Einwirkung von Chloressigäther auf Sulfoharnstoff die bekannte Synthese des Sulfohydantoins nach Volhard<sup>2)</sup> repräsentirt, welche besonders von Maly und Andreasch vielfach benutzt, resp. modificirt worden ist; ferner, dass über die Einwirkung von Chloraceton auf Säureamide bereits zwei Notizen von Blümlein und Lewy vorliegen, auf welche in der übernächsten Mittheilung Bezug genommen werden wird. Dagegen haben wir die Producte aus Chloraceton und Sulfoharnstoff sowie verwandten Körpern bereits vor einigen Monaten eingehend studirt, und sind hierbei zu einer wesentlich anderen Auffassung derselben gelangt, als Hr. Pawlewski. Unsere Untersuchungen stehen z. Th. in engem Zusammenhang mit der Arbeit von Hantzsch und Weber: »Ueber Verbindungen des Pyridins der Thiophenreihe (Thiazols)«<sup>3)</sup>, in welcher unter anderem das Product der Einwirkung von Chloraceton auf Ammoniumrhodanid, das sogen. »Rhodanpropimin«, erkannt worden ist als

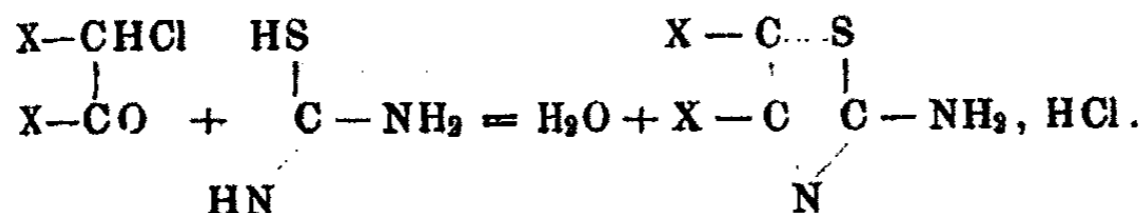


<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 401.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 166, 383.

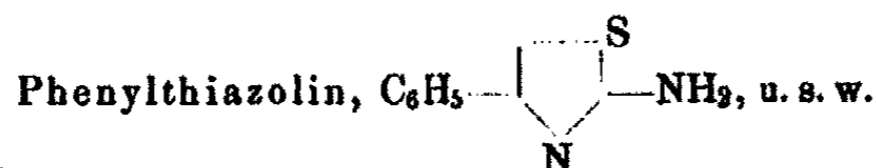
<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3113.

Ganz ähnlich, nur viel glatter, meist sogar quantitativ, verläuft nun die Reaction zwischen Halogen-Ketonen und dem Isomeren des Rhodan ammoniums, dem Sulfoharnstoff. Es führt dieselbe also nicht, wie Hr. Pawlewski angiebt, zu substituirten Sulfoharnstoffen, sondern direct zu Thiazolderivaten; sie ist, wie wir constatiren konnten, eine in den weitesten Grenzen anwendbare Synthese von *ms*-Amidothiazolen, bei welcher der Sulfoharnstoff, wie gewöhnlich, in seiner labilen Form reagirt:

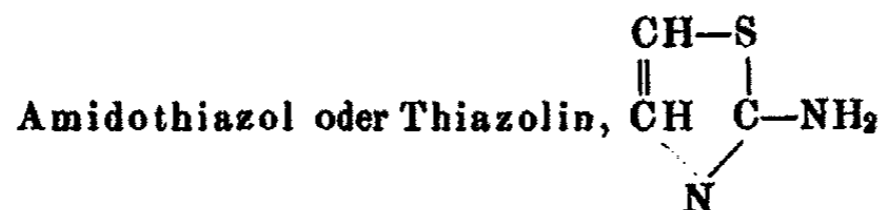
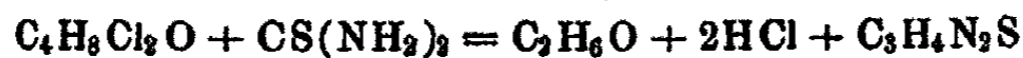


Während also z. B. das Product der Einwirkung von Chloraceton auf Sulfoharnstoff, nach Hrn. Pawlewski's Angaben und Analysen, als Acetonysulfoharnstoff  $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  erscheint, enthält dasselbe erstens die Elemente des Wassers weniger; es ist ferner identisch mit dem obenerwähnten *ms*-Amidomethylthiazol oder, wenn man die Amidothiazole kürzer als »Thiazoline« bezeichnet: es ist Methylthiazolin.

Als dann ist die analog aus Bromacetophenon entstehende und ebenfalls bereits analysirte Base:



Vor allem interessant ist das aus Dichloräther und Sulfoharnstoff entstehende Product; ersterer reagirt wie in vielen Fällen, hier indess ganz besonders glatt, mit dem Sulfoharnstoff als Monochloraldehyd, und man erhält im Sinne der Gleichung



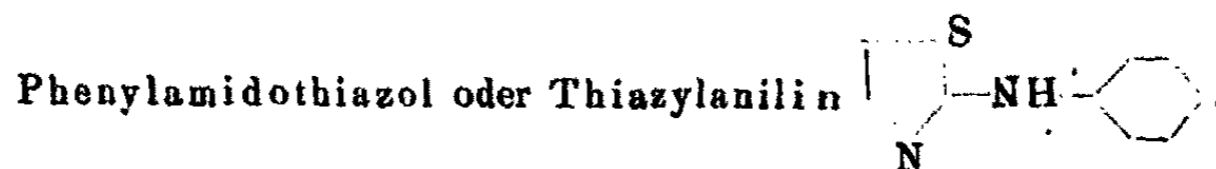
Alle diese sehr scharf charakterisirten, starken Basen documentiren ihre Verwandtschaft zu den aromatischen Aminen dadurch, dass sie sich diazotiren lassen; ferner, dass diese Diazothiazolsalze gleich allen ächten Diazokörpern mit aromatischen Aminen und mit Phenolen

auf die bekannte Weise in Amido- resp. Oxy-Azokörper verwandelt werden können; so erhält man beispielsweise



u. s. w.; Farbstoffe, welche den bekannten Azofarbstoffen in jeder Weise entsprechen. Gerade dieser Umstand hatte uns von der Veröffentlichung dieser Arbeit bisher zurückgehalten. In der Hoffnung auf die technische Verwerthbarkeit der Thiazolfarbstoffe sind dieselben durch die freundliche Vermittelung des Hrn. v. Gerichten in den Höchster Farbwerken in grösserem Massstabe dargestellt und in dieser Hinsicht eingehend geprüft worden, wie denn auch ein hierauf bezügliches Schriftstück bereits mehrere Wochen vor dem Erscheinen der Notiz des Hrn. Pawlewski gerichtlich deponirt worden ist. Und obgleich diese Azofarbstoffe den gehegten Erwartungen so wenig entsprochen haben, dass von einer Patentirung dieser Reactionen überhaupt abgesehen wurde, so sind wir doch den HHrn. v. Gerichten, Kuzel und Ebert gerade deshalb zu um so grösserem Danke für die Liebenswürdigkeit verpflichtet, mit welcher sie die betreffenden Versuche ausgeführt haben. — Auch hierüber wird der Eine von uns noch ausführlich berichten.

Gegenwärtig sei nur noch erwähnt, dass natürlich monosubstituirte Sulfoharnstoffe secundäre Thiazylamine erzeugen; so ist z. B. die von uns ebenfalls bereits untersuchte und analysirte Base aus Monophenylsulfoharnstoff und Dichloräther

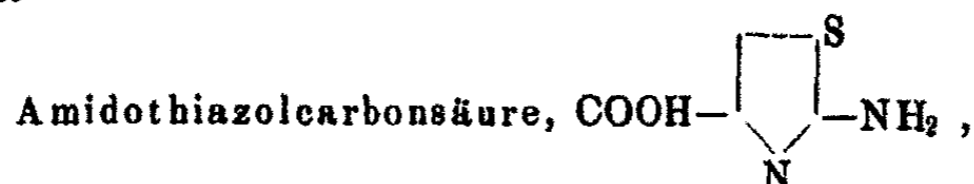


Auch über die Producte aus symmetrischen disubstituirten Thioharnstoffen (z. B. aus Diphenylsulfoharnstoff), welche sich natürlich nicht ohne weiteres als echte Thiazolderivate auffassen lassen, ist eine eingehendere Untersuchung zur Aufklärung ihrer Constitution im Gange.

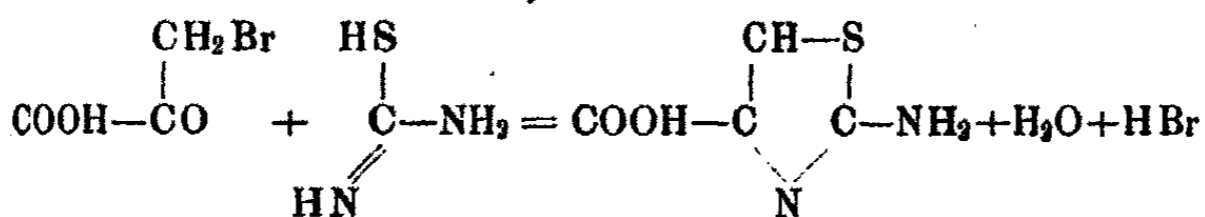
Schliesslich werden nunmehr, nach der Entdeckung der Thiazolkörper und dieser ihrer Synthese aus Sulfoharnstoff, auch gewisse andere, bereits bekannte, Reactionsproducte des letzteren sich als Thiazolabkömmlinge zu erkennen geben. Die sogenannte »Sulfuvinursäure« z. B., welche Nencki und Sieber <sup>1)</sup> aus Sulfoharnstoff und Dibrombrenztraubensäure erhielten, wird jedenfalls nicht im Sinne der von genannten Forschern aufgestellten, etwas auffallenden Formel

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie [2] 25, 74.

(CH. CO . CO)S . CNH . NH<sub>2</sub> constituirt sein, sondern wird sich wohl als eine



herausstellen. Die bisherigen Ergebnisse dieser von Hrn. Steude begonnenen Untersuchung befinden sich hiermit in voller Uebereinstimmung; so  $\frac{1}{2}$  B. bildet sich auch diese Säure viel reichlicher aus der Monobrombrenztraubensäure, obschon diese bekanntlich nicht rein erhalten werden kann; die Sulfuvinarsäure entsteht daher jedenfalls durchaus conform unserer Amidothiazolsynthese:



Eingehendere Mittheilungen seitens der HHrn. Dr. Traumann und Steude werden in kurzer Zeit erfolgen.

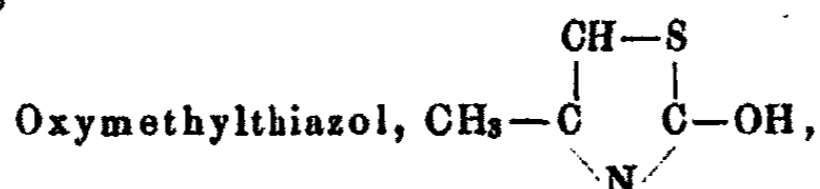
Zürich, am 6. März 1888.

168. A. Hantzsch und L. Arapides: Ueber Methylthiazol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. März.)

In der von A. Hantzsch und J. H. Weber veröffentlichten Arbeit »Ueber Derivate des Thiazols<sup>1)</sup>« ist nachgewiesen worden, dass das allein rein und krystallisirt zu erhaltende Product aus Chloraceton und Rhodanmetallen nicht das Rhodanaceton, sondern vielmehr das isomere

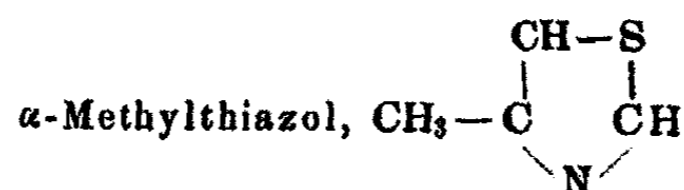


d. i. ein phenolartiges Hydroxyderivat des methylirten Pyridins der Thiophenreihe, des Thiazols (CH)<sub>3</sub>NS darstellt. Das nächstliegende Ziel, auf welches auch bereits am Schlusse besagter Arbeit hinge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3118.


wiesen wurde, die Darstellung freier Thiazole, ist inzwischen auf verschiedene Weise erreicht worden.

Zuerst, ganz analog der Ueberführung der Phenole in die Benzolkohlenwasserstoffe, durch Destillation der Oxythiazole mit Zinkstaub. Auf diese Weise haben wir durch Reduction des oben erwähnten Oxy-methylthiazols als erstes freies Thiazol das dem  $\alpha$ -Picolin entsprechende



erhalten, — eine Base, welche dem genannten Methylpyridin in jeder Hinsicht, besonders auch im Geruche und Siedepunkte, ebenso täuschend ähnlich ist, wie das Thiophen dem Benzol.

Auch das Einwirkungsproduct von Dichloräther und Baryumrhodanid entwickelt bei der Destillation mit Zinkstaub — obgleich in geringer Menge, ein intensiv pyridinartig riechendes Product — nach dieser und der vorangehenden Mittheilung wird sich dasselbe jedenfalls

als das Thiazol selbst  zu erkennen geben.

Auch über diese Resultate wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Zürich, den 6. März 1888.

169. A. Hantzsch: Synthese von Thiazolen und Oxazolen.  
(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. März.)

Die soeben mitgetheilte Bildung von Amidothiazolen aus  $\alpha$ -halogen-substituirten Ketonen resp. Aldehyden eröffnete die Aussicht einer ganz analogen Gewinnung der Thiazole selbst. Vergleicht man den

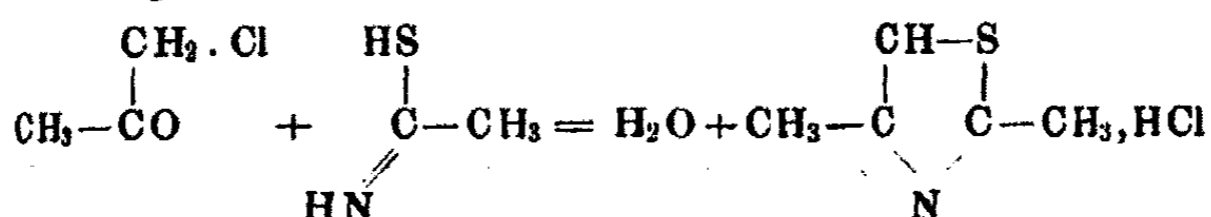
Thioharnstoff in seiner labilen Form,  $\text{HS} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{HN} \end{array}$ , mit der eben-

falls labilen Form eines Thiofettsäureamides,  $\text{HS} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \diagdown \\ \text{HN} \end{array}$ , so dürften unter denselben Bedingungen, unter welchen jener Amido-

derivate liefert, aus diesem die alkylirten Abkömmlinge desselben Stammkörpers entstehen.

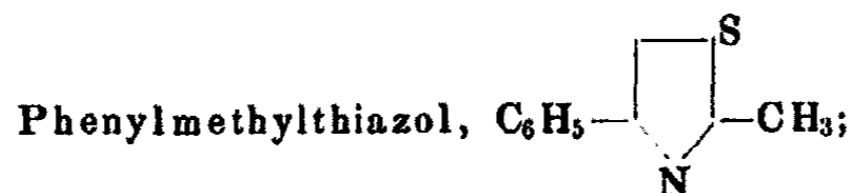
In der That condensiren sich Thioamide mit  $\alpha$ -halogenirten Ketonen zu Thiazolen.

So entsteht also z. B. aus Thiacetamid und Chloraceton  $\alpha\alpha$ -Dimethylthiazol, wobei ersteres in labiler Form reagirt nach der Gleichung:



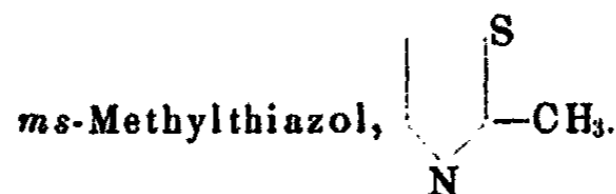
Diese in Folge einer etwas verbesserten Methode zur Darstellung von Thioamiden und bei dem verhältnissmässig glatten Verlauf der Reaction leicht in grösserer Menge zu erhaltende Base ist bezüglich des Geruchs, Siedepunkts u. s. w. vom  $\alpha\alpha$ '-Lutidin kaum zu unterscheiden.

In gleicher Weise liefert das Thiacetamid mit Acetophenonbromid



andere Thioamide reagiren analog und lassen also die Bildung einer ganzen Reihe der verschiedensten Thiazole zu.

Dagegen condensirt sich Dichloräther mit Thiacetamid viel weniger glatt als mit Thioharnstoff; nur in kleiner Menge entsteht hierbei das zu erwartende, dem von Hrn. Arapides erhaltenen  $\alpha$ -Methylthiazol isomere

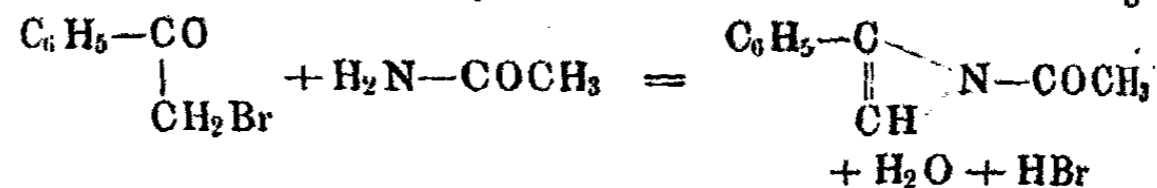


Auch das Thiazol selbst wird nach dieser Methode voraussichtlich nur schwer zu beschaffen sein, da bekanntlich das für dessen Synthese nöthige Thioformamid bisher noch nicht gewonnen werden konnte.

Nachdem mit obigem ermittelt worden war, dass sich die Thioamide der Fettsäuren mit  $\alpha$ -Halogenketonen zu Thiazolen condensiren, lag es sehr nahe, auch die gewöhnlichen (Sauerstoff-) Säureamide analog zur Bildung der den Thiazolen entsprechenden, ringförmig constituirten Körper zu verwenden; diese Substanzen mussten alsdann statt des typischen Schwefelatomes ein Sauerstoffatom in dem gemeinsamen Ringe enthalten, und war für dieselben bereits in der Ab-

handlung von Hantzsch und Weber<sup>1)</sup> die Bezeichnung der »Oxazole« vorgeschlagen worden. Diese Körperklasse stellt andererseits natürlich Furfurane dar, in welchen eine Methingruppe durch Stickstoff ersetzt ist.

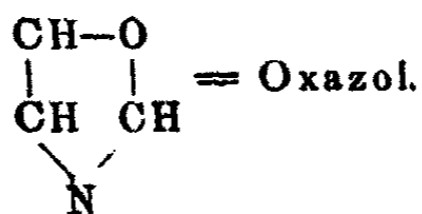
Es sind nun, genau im Sinne dieser Reaction, bereits vor geraumer Zeit durch die Einwirkung von Säureamiden auf Acetophenonbromid im Laboratorium des Hrn. Merz eigentümliche Basen von bisher noch nicht aufgeklärter Constitution dargestellt worden. Vor etwa 3 $\frac{1}{2}$  Jahren beschrieb F. Blümlein<sup>2)</sup> derartige Producte, welche z. B. aus Acetamid und Acetophenonbromid im Sinne der Gleichung:



als acetylrte Isoindole entstehen sollten, und vor etwa einem halben Jahre hat M. Lewy<sup>3)</sup> einige weitere Notizen über diese allerdings nur mit Vorbehalt als Isoindolderivate angesprochenen Basen folgen lassen, ohne indess neue Momente zur Beurtheilung ihrer Constitution beizubringen. Obgleich ich daher von einer eingehenden Untersuchung dieser Reaction absehe, glaubte ich doch berechtigt zu sein, die aus meinen Arbeiten über Thiazole sich ergebenden Vermuthungen über die Constitution dieser Producte durch einige Versuche über die Natur des in denselben enthaltenen Sauerstoffatoms zu bestätigen. Das Ergebniss derselben hat den Erwartungen vollständig entsprochen:

Die durch Condensation von  $\alpha$ -Halogenketonen und Säureamiden entstehenden Basen sind Oxazole, und den aus Thioamiden erhaltenen Thiazolen wahrscheinlich in jeder Weise analog.

So ist also z. B. die aus Acetophenonbromid und Acetamid nach der Vorschrift von Lewy dargestellte schwache Base, welche sich bereits aus saurer Lösung mit Wasserdämpfen verflüchtigt, vollständig indifferent gegen Essigsäureanhydrid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin, indem sie bei all diesen verschiedentlich modificirten Reactionen unverändert zurückgewonnen wurde. Sie enthält also keinen Hydroxyl- und keinen Ketonsauerstoff. Auch die übrigen auf gleiche Weise erhaltenen Basen zeigen dieselbe Indifferenz und ist es somit in Rücksicht auf ihre Entstehung unzweifelhaft, dass sie sich in der That ableiten von dem Kerne:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3118.

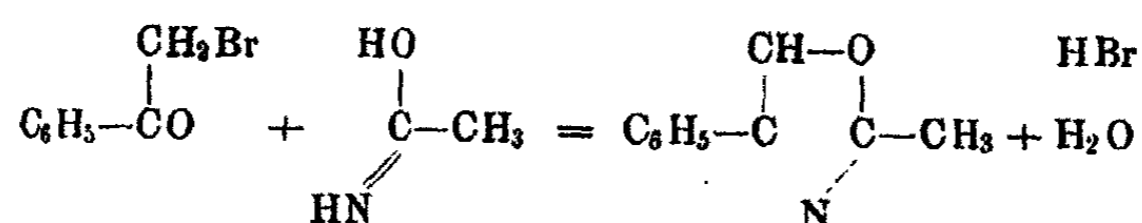
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2578.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2576.

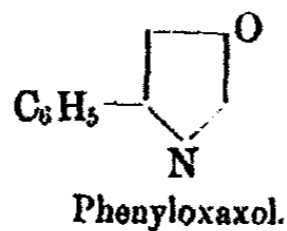
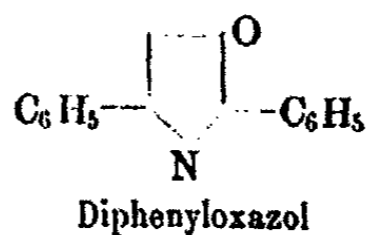
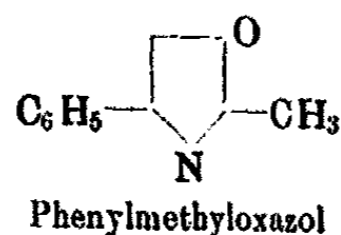
Dann ist z. B. Lewy's »Acetamidbase« aus Acetophenonbromid und Acetamid vielmehr Phenylmethyloxazol ( $C_3ON$ )H $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ , die sogen. »Benzamidbase« = Diphenyloxazol ( $C_3ON$ )H( $C_6H_5$ ) $_2$ , die »Formamidbase« = Phenylloxazol ( $C_3ON$ )H $_2$ C $_6$ H $_5$  u. s. w.

Und wenn hiernach die Sauerstoffamide zu ganz entsprechenden Producten führen, wie die geschwefelten Säureamide, so dürfte es sehr wahrscheinlich sein, dass auch die ersteren in einer »labilen« Form

$X - C \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  in Reaction treten. Alsdann würde sich z. B. die oben erwähnte Einwirkung des Ketonbromids auf das Acetamid folgendermassen darstellen:



und die anderen die ebenerwähnten Basen entsprechen folgenden Formeln:



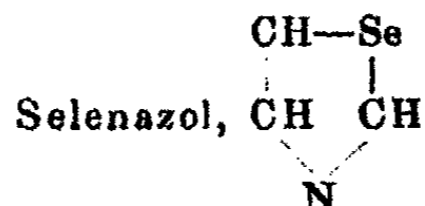
Vollständig in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht alsdann auch der Umstand, dass, wie die gleichzeitige Ausführung der beiden Reactionen sofort lehrt, die Säureamide viel schwieriger und erst bei viel höherer Temperatur einwirken, als die Thioamide: es tritt eben, genau wie beim Harnstoff, im Vergleich zu Sulfoharnstoff, die Umlagerung der Gruppe  $-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}_2$  in  $-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{NH}$  viel schwieriger ein,

als bei den entsprechenden schwefelartigen Körpern die Umlagerung von  $\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{NH}_2$  in  $\overset{\text{SH}}{\text{C}}-\text{NH}$ .



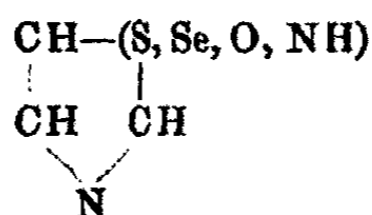
Bei dieser ebenfalls nur im Auszuge wiedergegebenen Untersuchung habe ich mich der werthvollen Unterstützung des Hrn. O. Bally zu erfreuen.

Auch sind bereits zahlreiche andere Thiazolderivate und verwandte Körper im hiesigen Laboratorium gewonnen worden; so z. B. von Hrn. G. Hofmann die verschiedensten Abkömmlinge des Stammkörpers:



Alle diese Arbeiten sollen, hauptsächlich in Rücksicht auf ihren etwas grösseren Umfang, anderen Ortes ausführlich publicirt werden.

Vielleicht wird die Thiazolgruppe, oder wenigstens die Gesamtheit der als »Azole« zu bezeichnenden pyridinartigen Körper von der Form



hinsichtlich der Mannigfaltigkeit ihrer Derivate nur wenig hinter der »Thiophengruppe« zurückstehen, über welche das soeben unter diesem Titel erschienene Werk V. Meyer's eine so ausgezeichnete und vollständige Orientirung darbietet.

Zürich, am 6. März 1888.

**170. Victor Meyer und Eduard Riecke: Einige Bemerkungen über das Kohlenstoffatom und die Valenz.**

(Eingegangen am 10. März.)

Im Anschluss an seine Untersuchungen über die Pyroelektricität des Turmalins<sup>1)</sup> wurde der Eine von uns zu einer Vermuthung über die Natur der chemischen Valenz geführt, von welcher er schon im Sommer des vergangenen Jahres gesprächsweise Mittheilung gemacht hatte und welche darin besteht, dass er jede Valenz als bedingt ansah durch eine gewisse Combination zweier entgegengesetzt elek-

<sup>1)</sup> E. Riecke, Ueber die Pyroelektricität des Turmalins. Wied. Ann. 23, S. 43. — Derselbe, Zwei Fundamentalversuche zur Lehre von der Pyroelektricität. Wied. Ann. 31, S. 889.

trischer Theilchen. Zu einer ganz ähnlichen Vorstellung führten aber die Untersuchungen, welche der Anders von uns<sup>1)</sup> über die van t'Hoff'schen Hypothesen, über die Substitutionserscheinungen am Benzylcyanid und Desoxybenzoïn und über die Isomerie der Benzildioxime angestellt hat. Diese Uebereinstimmung war für uns die Veranlassung zu wiederholten gemeinsamen Erwägungen über die Natur der chemischen Valenz. Ueber die Ergebnisse derselben gestatten wir uns im Folgenden eine kurze Mittheilung zu machen, in welcher zunächst das Kohlenstoffatom als das in seinen Valenzverhältnissen besonders erfolgreich erforschte, Berücksichtigung finden möge.

Der Lösung des Valenzproblems ist beim Kohlenstoffatom durch die Erkenntniss der Vierwerthigkeit sowie des Umstandes, dass die vier Valenzen nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind<sup>2)</sup>, in erheblichem Maasse vorgearbeitet. Bei der Discussion der Frage nach der Natur der Kohlenstoffvalenz muss ferner der ebenfalls von van t'Hoff<sup>3)</sup> erkannte und von Wislicenus<sup>4)</sup> neuerdings besonders betonte Umstand wesentlich berücksichtigt werden, dass zwei einfach miteinander verbundene Kohlenstoffatome frei und in beliebiger Richtung um eine in der Richtung der verbindenden Valenz liegende Axe rotiren, dass diese Rotation aber durch den Eintritt doppelter Bindung aufgehoben wird. Die letztere Erscheinung kann auf dem Papier oder am Modell durch das Schema:



wiedergegeben werden, welches ausdrückt, dass, statt der freien und verschieden gerichteten Rotation, die bei der einfachen Bindung  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$  möglich ist, bei der doppelten nur noch Oscillationen um die punkirt gezeichnete Axe möglich sind.

Die Untersuchungen des Einen von uns und seiner Mitarbeiter über Benzylcyanid und Desoxybenzoïn, sowie über die isomeren Dioxime des Benzils machen es nothwendig, auf die zuletzt genannte Hypothese näher einzugehen. Da nur die Versuche über die Benzil-

<sup>1)</sup> V. Meyer in Gemeinschaft mit Auwers, Demuth, Janssen, Al. Meyer, Neure und Oelkers.

<sup>2)</sup> Le Bel und van t'Hoff 1874 und 75.

<sup>3)</sup> van t'Hoff — Herrmann, Braunschweig 1877. S. 6, 12, 13.

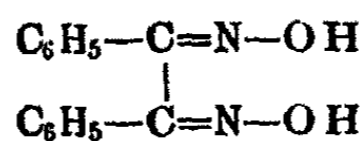
<sup>4)</sup> Leipzig, bei S. Hirzel, 1887.

dioxime abgeschlossen sind, die andern aber noch der weiteren Ausarbeitung bedürfen, so möge von diesen zunächst abgesehen und nur hervorgehoben werden, dass sie mit der von van t'Hoff<sup>1)</sup> ausgesprochenen Ansicht harmoniren, dass das Bild eines, ein Kohlenstoffatom enthaltenden Systems nur dann ein reguläres Tetraëder sei, wenn — wie im Grubengas, Tetrachlorkohlenstoff u. s. w. — die vier mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome oder Gruppen identisch sind.

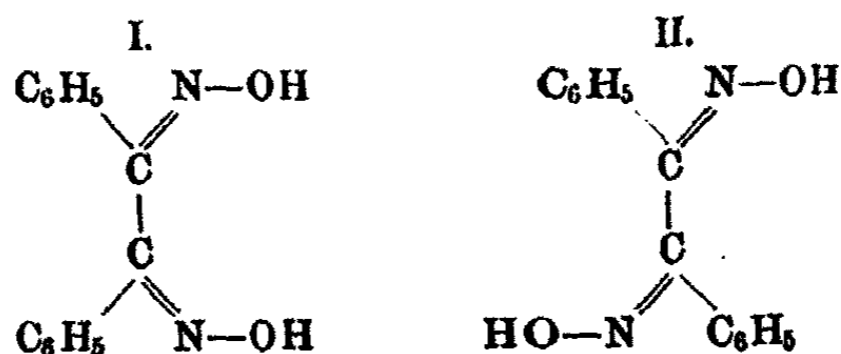
Wislicenus hat diesen Gedanken van t'Hoff's weiter ausgeführt<sup>2)</sup> und z. B. für den Fall discutirt, dass ein Kohlenstoffatom mit einem Atom Wasserstoff und drei anderen Atomen verbunden sei. Haben die letzteren eine starke spezifische Affinität zu einander, so werden sie sich mehr nähern als z. B. die 4 Wasserstoffatome des Grubengases, und aus dem regulären Tetraëder wird dann eine spitze dreiseitige Pyramide; ihr Bild ist die Figur I., wenn das Grubengas durch — tetraëdrisch gedachte — Figur II. ausgedrückt wird:



Von besonderer Wichtigkeit für die Discussion der angeregten Fragen sind die Ergebnisse der Untersuchung von V. Meyer und K. Auwers über die isomeren Benzildioxime. In dieser ist gezeigt worden, dass das Dioxim:



in zwei isomeren und auch in ihren Derivaten durchaus verschiedenen Modificationen von den Formeln:

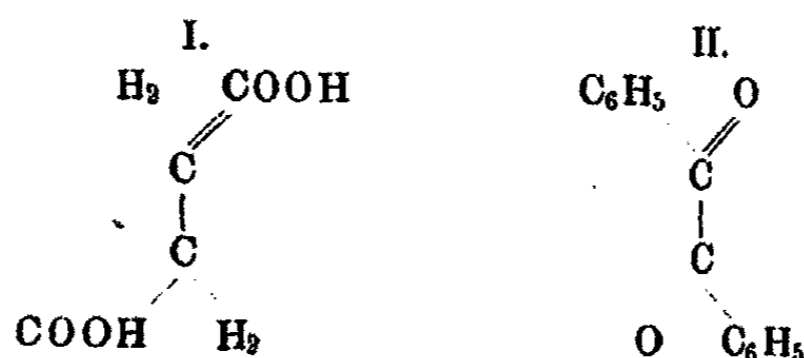


dauernd existirt und durch bestimmte Eingriffe aus der »unbegünstigten« in die »begünstigtere« Form verwandelt werden kann. Derartige

<sup>1)</sup> l. c. p. 17.

<sup>2)</sup> l. c. S. 16 u. 75.

Formen sollen aber nach van t'Hoff nur dann wirklichen Isomeren entsprechen, wenn dieselben nicht durch Rotation in einander übergeführt werden können<sup>1)</sup>, und auch Wislicenus nimmt an, dass bei solchen Verbindungen mit nur einfacher Kohlenstoffbindung Isomerie ausgeschlossen sei, da sie infolge der freien Rotation um die C—C-Axe, unter dem Einflusse der Wärmestösse fortdauernd zwischen der einen und der anderen Lage schwanken. Aus den Untersuchungen von Auwers und V. Meyer folgt, dass die von van t'Hoff und Wislicenus angenommene Rotation einfach gebundener Kohlenstoffatome nicht immer stattfindet, sondern, dass es Fälle giebt, in welchen einfach gebundene Kohlenstoffatome nicht rotiren, sondern in bestimmter Lage festgehalten sind. Während z. B. für die Bernsteinsäure (I.) und das Benzil (II.) u. s. w.



vorwiegend diese, die begünstigte Form besteht, sind für die Benzildioxime beide Formen dauernd existenzfähig, wenn auch ungleich beständig; die begünstigtere Form ist die stabilere, welche aus der Form I. durch starke Eingriffe erhalten wird, sich aber in diese nicht — bzw. nur unter gleichzeitiger Anhydridbildung oder Sauerstoffverkettung durch Oxydation — wieder zurückwandeln lässt.

Aus all dem ist zu schliessen, dass den bisher allgemein angenommenen Eigenschaften des Kohlenstoffatoms zwei hinzugefügt werden müssen:

1. Die 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms können aus der regulär-tetraedrischen Richtung, in welcher sie im Grubengas und den Körpern der Formel  $\text{Ca}_4$  anzunehmen sind, abgelenkt werden<sup>2)</sup>.

2. Für die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt es zwei verschiedene Arten der Verkettung: eine solche, welche freie und verschieden gerichtete Rotation gestattet, eine zweite, welche dieselbe ausschliesst.

<sup>1)</sup> van t'Hoff, l. c. S. 6.

<sup>2)</sup> Die Frage der Ablenkung der Valenzrichtungen ist in besonders eingehender Weise von A. v. Baeyer discutirt worden (diese Berichte XVIII, 2277), dessen Betrachtung sich aber vorwiegend auf die mehrfache und ringförmige Bindung — also auf complicirtere Fälle, als die hier zu behandelnden, bezieht.

Hiermit dürfte erschöpft sein, was wir auf Grund bestimmter chemischer Thatsachen über die Eigenschaften der Valenzen zu sagen im Stande sind. Wir gehen daher über zu der Aufstellung derjenigen Gesichtspunkte, welche sich aus physikalischen Thatsachen für die Valenzlehre gewinnen lassen. Zu ihrer Eröffnung tragen 3 verschiedene Gebiete der Elektrizitätslehre bei: die Erscheinungen der Reibungs- und Berührungs-Elektricität, die Erscheinungen der Pyroelektricität und die Gesetze der elektrolytischen Leitung.

Die Scheidung der elektrischen Flüssigkeiten durch Reibung oder Berührung führt zu der Annahme, dass die chemischen Elemente nicht bloß unter sich durch die Wirkungen der Affinität verbunden sind, sondern dass Wirkungen von demselben Charakter auch bestehen zwischen den chemischen Elementen und den elektrischen Flüssigkeiten. Nun wissen wir, dass bei Reibung oder Berührung im Allgemeinen jeder Körper sowohl positiv als negativ elektrisch werden kann; es erstrecken sich also die Anziehungen der Elemente auf beide Elektricitäten und es bestehen lediglich gradweise Verschiedenheiten zwischen denselben. Es wird beispielsweise das Zink in Berührung mit Schwefelsäure negativ elektrisch in Folge seiner überwiegenden Anziehung der negativen Elektricität; ebenso der Schwefel, wenn er mit Wolle gerieben wird.

Die Erscheinungen der Pyroelektricität führen zu der Annahme, dass die Moleküle der pyroelektrischen Krystalle mit einem System elektrischer Pole verbunden sind, welche gegeneinander und gegen das Molekül selbst eine unveränderliche Lage besitzen. So würden die Moleküle des Turmalins verbunden sein mit zwei entgegengesetzt elektrischen Polen, welche in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe auf entgegengesetzten Seiten des Moleküles gelagert sind. Das Molekül des Quarzes würde in einer zur Hauptachse senkrechten Ebene umgeben sein von sechs elektrischen Polen, welche abwechselnd positiv und negativ die Ecken eines regulären Sechseckes einnehmen.

Führt also dies zu der Anschauung, dass die Moleküle der pyroelektrischen Körper umgeben sind von gewissen Systemen positiver und negativer elektrischer Pole, so liegt es nahe, diese Vorstellung auch auf die Atome zu übertragen.

Aus den Gesetzen der Elektrolyse folgt, dass auf die Valenzen<sup>1)</sup> diejenigen Elektricitätsmengen vertheilt sind, welche sich mit den Ionen

<sup>1)</sup> Der einfachste Ausdruck, in welchem sich heut das elektrolytische Gesetz zusammenfassen lässt, lautet: geht ein Strom gleichzeitig durch mehrere Elektrolyte, so wird in jedem von diesen in der gleichen Zeit die gleiche Anzahl von Valenzen gelöst.

bewegen und welche durch diese Bewegung die Leitung des galvanischen Stromes in dem flüssigen Leiter vermitteln. (v. Helmholtz <sup>1)</sup>.)

Auf Grund der mitgetheilten chemischen und physikalischen Erfahrungen haben wir uns nun folgende Vorstellung von der Constitution des Kohlenstoffatoms gebildet. Wir nehmen an, dass dasselbe umgeben ist von einer Aetherhülle, welche bei einem isolirten Atome, wie dieses selbst, kugelförmige Gestalt besitzt; das Atom selbst betrachten wir als den Träger der spec. Affinitäten, die Oberfläche der Hülle als den Sitz der Valenzen. Jede Valenz denken wir uns bedingt durch das Vorhandensein zweier entgegengesetzter elektrischer Pole, welche in den Endpunkten einer im Vergleich zum Durchmesser der Aetherhülle kleinen geraden Linie befestigt sind. Wir bezeichnen ein solches System zweier elektrischer Pole als einen Doppelpol oder Dipol. Den vier Valenzen des Kohlenstoffatoms würden also vier solcher Dipole entsprechen. Die Mittelpunkte derselben denken wir uns gebunden an die Oberfläche der Aetherhülle, in dieser aber frei verschiebbar; die Dipole selbst seien freidrehbar um ihre Mittelpunkte.

Wir machen nun die weitere Annahme, dass der Kohlenstoff eine grössere Anziehung besitze zu der positiven als zu der negativen Elektrizität <sup>2)</sup>, und dass die positiven Pole der Valenzen eine etwas grössere Stärke besitzen, als die negativen. Das physikalische Analogon des Dipols würde darnach gegeben sein durch zwei einander berührende Kugeln, die eine aus Kupfer, die andere aus Zink bestehend, welchen eine kleine Menge positiver Elektrizität mit der Elektrisirmaschine zugeführt worden ist.

In Folge der freien Drehbarkeit der Dipole werden alle Valenzen ihre positiven Pole dem Kohlenstoffatom zuwenden. Würden die beiden Pole einer Valenz gleiche Stärke besitzen, so würde das Kohlenstoffatom zusammen mit den ihm zugehörenden Dipolen nach wie vor die positive Elektrizität anziehen. Diese Anziehung wird aber kompensirt durch die etwas grössere Stärke der positiven Pole der Valenzen.

Für das Verhältniss der Elektrizitätsmengen, welche in den beiden Polen concentrirt zu denken sind, kann eine genauere Bestimmung so lange nicht gegeben werden, als das Gesetz, nach welchem das Kohlenstoffatom auf die beiden Elektrizitäten wirkt, nicht bekannt ist. Immerhin übersieht man, dass jene Compensation erst in einem ge-

<sup>1)</sup> Faraday-Lecture, Chem. Soc. Trans. 1881, 277.

<sup>2)</sup> Die folgenden Entwicklungen sind von dieser speziellen Annahme unabhängig, sie können ganz in derselben Weise auch auf Grund der entgegengesetzten Hypothese ausgeführt werden, dass die Affinität des Kohlenstoffes zur negativen Elektrizität die grössere sei.

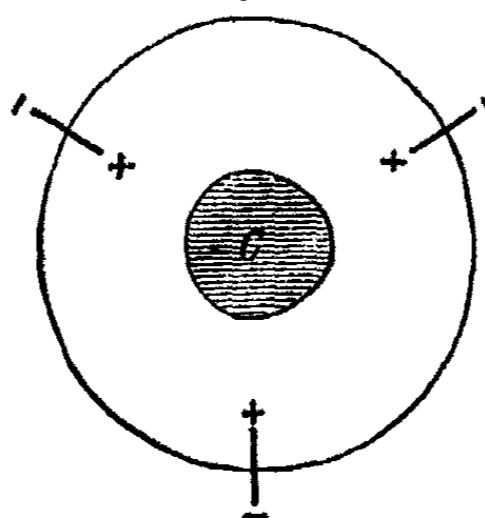
wissen Abstände von der Aetherhülle des Atoms eintreten kann, während in unmittelbarer Nähe der Aetherhülle die Anziehung auf die positive Elektrizität noch überwiegt; eine Bemerkung, welche von Wichtigkeit ist für die Erklärung der elektrolytischen Erscheinungen.

Unter allen Umständen aber ergibt sich sowohl aus der Orientirung der Dipole, wie aus der grösseren Stärke der positiven Pole das Resultat, dass die Valenzen eines und desselben Kohlenstoffatoms sich abstossen; bei einem isolirten Kohlenstoffatome wird daher Gleichgewicht vorhanden sein, wenn die Valenzen in den Ecken eines regulären Tetraeders sich befinden. Sie sind aber in diesen Punkten nicht fixirt, sondern bei der angenommenen freien Beweglichkeit in der Oberfläche der Aetherhülle werden sie durch äussere Einwirkungen jederzeit aus den normalen Gleichgewichtslagen abgelenkt werden können. Hierdurch wird es begreiflich, dass bei vollkommener Gleichheit der äusseren Wirkungen, wie im Grubengase, die Valenzen in den Ecken des Tetraeders verbleiben, während sie bei Anlagerung verschiedenartiger Atome oder Atomcomplexe eine Ablenkung erleiden können.

Das geometrische Bild einer Valenz würde nach dem Vorhergehenden bestehen in einer Linie, deren Endpunkte mit den Zeichen + und - versehen sind; das Aneinanderhaften zweier, auch gleichartiger Atome in den Molekülen wird dadurch in einfachster Weise verständlich gemacht.

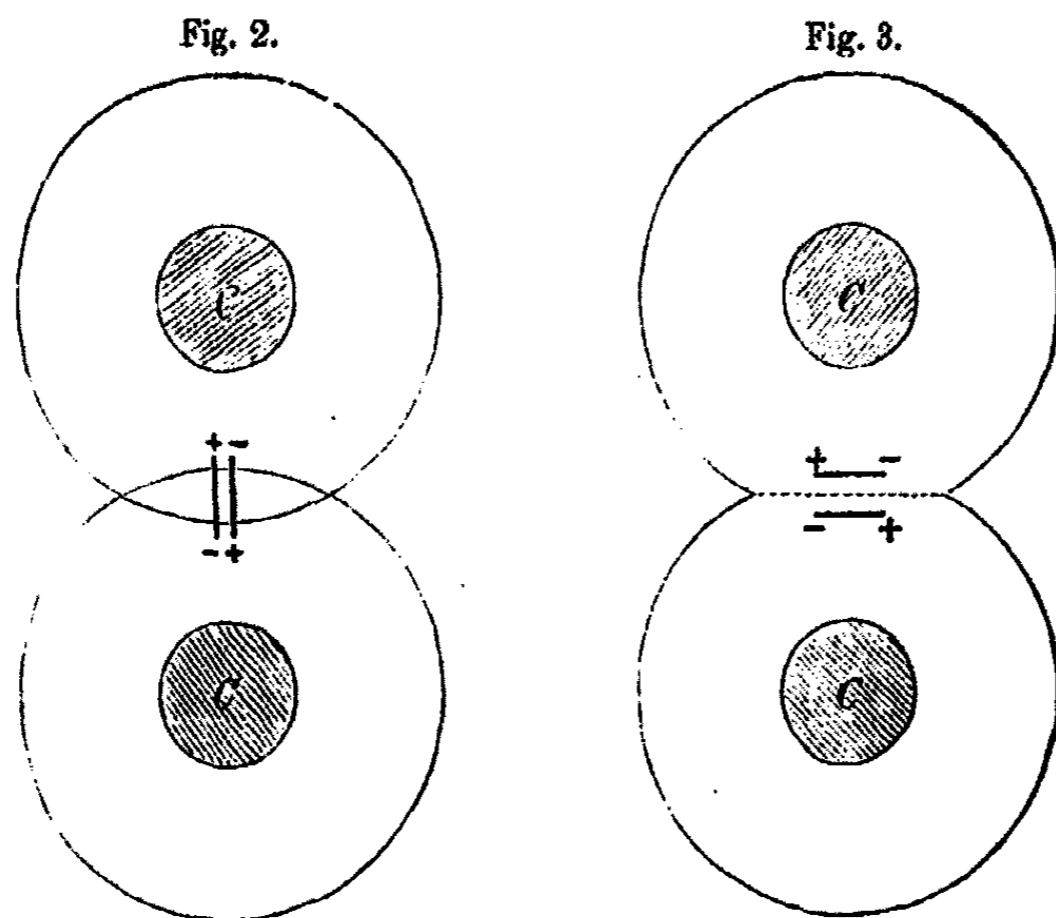
Das Bild des Kohlenstoffatoms ist durch die folgende Figur gegeben, in welcher von einer perspectivischen Darstellung abgesehen ist und von den vier Dipolen nur die in den Ecken der dem Auge zugewandten Tetraederfläche befindlichen drei in die Zeichnung aufgenommen sind.

Fig. 1.



Wir gehen über zu der Betrachtung der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome. Da bei allen flüssigen und gasförmigen Körpern die Moleküle in Translation und Rotation begriffen sind, so werden bei jeder Reaction Kohlenstoffatome vorhanden sein, deren Aetherhüllen einander

so sich nähern, dass zwei ihrer Dipole in unmittelbare Nachbarschaft gerathen. Dann aber werden diese in Folge der Abstossung der gleichnamigen, der Anziehung der ungleichnamigen Pole sich so an einander lagern, dass der positive Pol des einen neben den negativen des anderen zu liegen kommt und umgekehrt. Da nach unserer Voraussetzung die Dipole um ihre Mittelpunkte drehbar sind, so kann das System der vereinigten Dipole noch verschiedene Lagen gegen die gemeinsame Grenzfläche der Aetherhüllen einnehmen. Unter diesen befinden sich zwei, welche zunächst in geometrischer Hinsicht ausgezeichnet sind; bei der ersten stehen die vereinigten Dipole gegen jene Grenzfläche senkrecht; bei der zweiten sind sie dieser Fläche parallel. (Fig. 2 und Fig. 3.)



Bindung in dem Perchloräthan,  
der Bernsteinsäure etc.

Bindung in den Benzildioximen  
und ihren Derivaten.

Bei der ersten durch Fig. 2 dargestellten Lage wird durch eine Drehung des oberen Kohlenstoffatoms um die Linie  $CC$  die relative Lage der demselben zugehörigen Dipole nicht verändert, es wird somit dieses Atom jedem rotatorischen Antriebe folgen können; die Atome sind um die Axe  $CC$  frei drehbar. Anders die Sachlage in dem durch Fig. 3 dargestellten Falle; hier wird der in der Figur gezeichnete Dipol des oberen Kohlenstoffatoms in seiner Lage festgehalten durch den mit ihm vereinigten Dipol des unteren Atomes; eine Drehung des oberen Kohlenstoffatoms um die Linie  $CC$  würde eine Aenderung der relativen Lage der demselben angehörenden Dipole



bedingen; dieser aber widerstreben die inneren Wechselwirkungen der Dipole, und die Drehbarkeit der Kohlenstoffatome um die Linie  $CC$  wird dadurch aufgehoben. Die Existenz zweier isomerer Benzildioxime würde darnach zu erklären sein durch die Annahme, dass bei denselben die Bindung der Valenzen in der durch Fig. 3 dargestellten Weise erfolgt.

Ob im einzelnen Falle die eine oder andere Art der Bindung sich einstelle, das wird abhängen von der Natur der mit dem Kohlenstoffpaare verbundenen Elemente oder Gruppen. Sind die an den beiden verschiedenen Kohlenstoffatomen haftenden Gruppen sehr verschiedenartiger Natur — üben also die spezifischen Affinitäten derselben ihren orientirenden Einfluss in hohem Maasse, — so wird ein stabiles Verharren in der weniger begünstigten Lage schwer oder unmöglich sein, und die zeitliche, freie Rotation ausschliessende Form der Bindung wird in der unbegünstigten Lage nicht zu Stande kommen können. So wird z. B. für das symmetrische Dipikrylathan, in Folge der Anwesenheit der beiden, gegenüber den  $H_2$ -Gruppen stark negativen Pikrylgruppen, wohl nie in der unbegünstigten Form:



sondern nur in der begünstigten:



darstellbar sein.

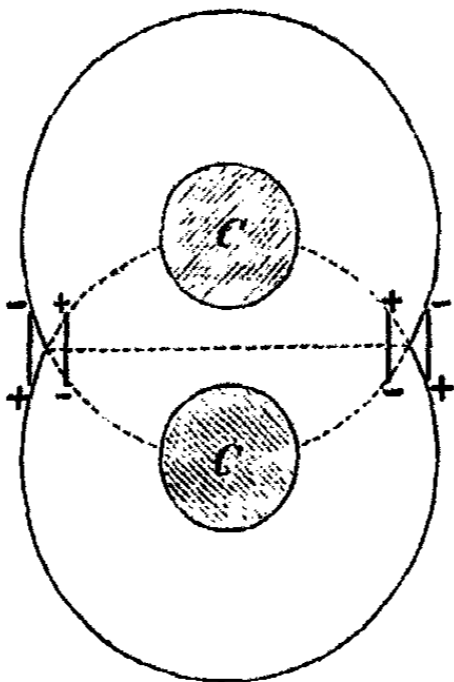
Stehen die Gruppen aber in ihren chemischen Functionen, bezw. dem Grade ihrer Negativität (Acidität), einander nahe, so dass die Affinitäten nur schwach orientirend wirken, so wird die Fixirung in beiden Lagen, der begünstigten wie der weniger begünstigten — die sich in diesem Falle in Bezug auf Stabilität nicht allzu sehr von einander unterscheiden — möglich sein. Dies ist nun gerade der Fall bei den Benzildioximen, in welchen mit den beiden Kohlenstoffatomen nur Isonitrosogruppen,  $N.OH$ , und Phenylgruppen,  $C_6H_5$ , in Verbindung stehen, also Atomcomplexe von mässigem, bei beiden etwa gleich zu setzenden Grade der Negativität.

So wird es leicht verständlich, dass gerade bei den Benzildioximen die stabile (freie Rotation ausschliessende) Form der einfachen Bindung zuerst beobachtet worden ist. —

Die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome ist in der folgenden Figur schematisch dargestellt, unter alleiniger Berücksichtigung derjenigen Valenzen, welche an der doppelten Bindung theiligt sind.

Eine Rotation der Atome um die Axe  $CC$  ist in diesem Falle ausgeschlossen, ebenso wie in dem Falle der »stabilen einfachen« — und der dreifachen Bindung.

Fig. 4.



Die vorstehend mitgetheilten Betrachtungen haben wir zunächst auf die einfachsten Fälle beschränkt, in welchen die Bindungsverhältnisse von Systemen mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen in Frage kommen, während wir complicirtere Verbindungen vorläufig ausser Betracht gelassen haben. Ebenso erschien es uns angemessen, die vorgetragene Hypothese über das Wesen der Valenz vorderhand nur am Kohlenstoffatom zu discutiren, obwohl es natürlich nahe liegt, für die ein-, zwei- und mehrwertigen Atome eine analoge Annahme zu machen, und bei diesen nur die Zahl und Verteilung der Dipole in anderer Weise vorauszusetzen. Wir sehen indessen von derartigen Betrachtungen vorläufig ab, unterlassen es auch, die sehr wohl in der von uns angeregten Weise zu discutirenden Erscheinungen des Wechsels der Valenz schon jetzt in Betracht zu ziehen, da eben ausreichende thatsächliche Unterlagen zur Zeit nur für das Kohlenstoffatom vorhanden sind. Die Ausdehnung der Betrachtungen auf andere Elemente liegt indessen so nahe, dass sie sich, wenn einmal das experimentelle Material für diese im genügenden Umfange vorliegt, von selbst ergeben wird. — Erwähnt sei, dass die Existenz von Molecularverbindungen durch unsere Hypothese in keiner Weise ausgeschlossen wird, da wir den Sitz der »specifischen Affinitäten« — über deren Ursache noch nichts Sicheres bekannt ist und die vielleicht auf Bewegungen der Atome beruhen — in die Atomkörper selbst legen, und durch unvollständige gegenseitige Neutralisation dieser Affinitäten das Zusammenhaften der Moleküle in den Molecularverbindungen sich erklärt.

Durch das eigenthümliche Phänomen der scheinbaren »Nullwerthigkeit« gewisser Atome — wie sie sich bei den vergasteten Metallen Quecksilber, Cadmium und Zink, sowie bei den in der Glühhitze dissociirten Molekülen des Jods, Broms und Chlors darbietet, wird unsere Hypothese nicht berührt. Die Discussion dieser Erscheinung liegt ausserhalb des Valenzproblems; dass in den isolirten Atomen jener Elemente die Valenzen nicht mehr vorhanden seien, wird wohl von Niemandem angenommen werden; vielmehr ist vorauszusetzen, dass die Bewegungsverhältnisse der fraglichen Atommoekeln bei der herrschenden hohen Temperatur derartige sind, dass sie Aeusserung der chemischen Verwandtschaft nicht zulassen. —

Obwohl wir uns sonach darauf beschränkt haben, die Hypothese zur Zeit nur an einer eng begrenzten Zahl von Fällen zu prüfen, so glaubten wir doch, dieselbe schon jetzt dem Urtheile der Fachgenossen unterbreiten zu sollen, da sie den Vorteil bietet, eine Reihe von Erscheinungen, die den beiden Gebieten der Chemie und der Physik angehören, dem Verständnisse näher zu bringen. Unsere Hypothese erklärt:

Wie so die vier Valenzen die regulär-tetraëdrische Stellung aufsuchen;

Wie so sie aus dieser abgelenkt werden können;

Wie so die Valenzen eines und desselben Kohlenstoffatoms sich nicht mit einander verbinden können, während die, verschiedenen Kohlenstoffatomen angehörigen Valenzen dies vermögen;

Wie so die einfache Bindung in zwei Arten — einer stabilen und einer, freie Rotation gestattenden — besteht;

Wie so bei doppelter und dreifacher Bindung die freie Rotation aufgehoben werden muss.

Das Wesen der »chemischen Verwandtschaft« lässt unsere Hypothese dagegen unberührt.

Wie sehr weit der Weg von diesem, heut dargelegten Standpunkte bis zu einer umfassenden physikalischen Theorie der chemischen Erscheinungen noch ist, das empfindet Niemand klarer als wir selbst. Möge unsere Untersuchung nur als ein bescheidener Fortschritt auf diesem noch so dunklen Pfade angesehen werden, welcher für einige Erscheinungen ein klareres Verständniss anzubahnen und zunächst zu weiterem Vordringen im Gebiete des Valenzproblems anzuregen bestimmt ist.

Göttingen, Chemisches Laboratorium und physikalisches Institut der Universität.

171. R. Anschütz: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einige Anilsäuren zweibasischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März.)

Nachdem ich kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt habe, dass sich die Anilsäuren quantitativ aus den Anhydriden zweibasischer Säuren und der äquimolekularen Menge primärer Basis in Aether- oder Chloroformlösung bilden, kam es mir darauf an, einen glatten Uebergang der Anilsäuren in die entsprechenden Anile bei relativ niedriger Temperatur zu ermitteln. In der That lässt sich dieses Ziel bei einigen Anilsäuren sehr einfach durch Einwirkung der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid auf die in Chloroform suspendirte Anilsäure erreichen.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Earp erhielt ich auf diesem Wege aus folgenden Anilsäuren leicht und quantitativ die Anile:

Succinanilsäure	lieferte Succinanyl,
Succin- <i>p</i> -Tolilsäure	› Succin- <i>p</i> -Tolil,
Succin- <i>o</i> -Tolilsäure	› Succin- <i>o</i> -Tolil,
Succin- $\alpha$ -Naphtilsäure	› Succin- $\alpha$ -Naphtil u. a. m.

Etwas complicirter verlief die Reaction bei der Fumaranilsäure, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Gautier der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterwarf, indem ausser der Abspaltung von Wasser eine Addition von Salzsäure stattfand und eine Substanz erhalten wurde, die eine der Formel des Monochlorsuccinanyl entsprechende Zusammensetzung besass. Hr. Gautier wird auch die von ihm dargestellte Fumar-*p*-Tolilsäure, Fumar-*o*-Tolilsäure, Fumar- $\alpha$ -Naphtilsäure u. a. m. auf ihr Verhalten gegen Phosphorpentachlorid prüfen.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ähnliche Säuren, vor allem auf einige Phenylhydrazilsäuren ist ebenfalls im hiesigen chemischen Institut in Angriff genommen. Die Einzelheiten dieser Beobachtungen sollen später an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden.

Bonn, den 28. Februar 1888.

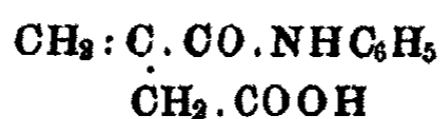
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3214; XXI, 88.

172. Richard Anschütz und Ferdinand Reuter: Ueber die  
Gottlieb-Michael'sche Itaconanilsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März.)

Vor Kurzem haben wir gezeigt<sup>1)</sup>, dass sich in der Kälte aus Itaconsäureanhydrid in trockenem Aether oder trockenem Chloroform und der äquivalenten Menge Anilin quantitativ eine Anilsäure bildet, die von der Gottlieb<sup>2)</sup>-Michael<sup>3)</sup>'schen Itaconanilsäure verschieden ist. Für letztere giebt Michael die Formel:

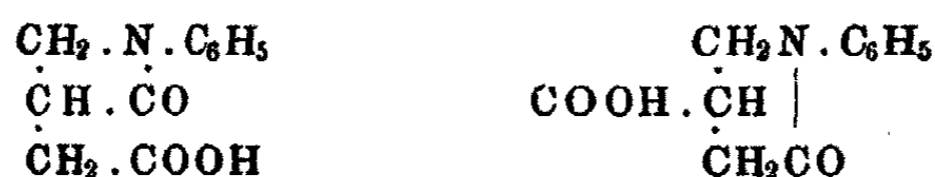


Weshalb Michael von den beiden möglichen Formeln für eine Itaconanilsäure



gerade die Formel I bevorzugt, theilt er nicht mit. Der aus dem Anhydrid der Itaconsäure erhaltenen Anilsäure muss nun eine der beiden Formeln I und II zugeschrieben werden, welche, können wir noch nicht entscheiden. Dagegen lässt sich beweisen, dass der Gottlieb-Michael'schen Itaconanilsäure keine der beiden obigen Formeln zukommt, sie ist vielmehr sehr wahrscheinlich ein Abkömmling einer homologen Phenylasparaginsäure, deren in  $\beta$ -Stellung zu der einen und in  $\gamma$ -Stellung zu der anderen Carboxylgruppe befindlicher Phenylamidorest sich mit einer dieser Carboxylgruppen unter Abspaltung von Wasser und Lactambildung vereinigt hat.

Im Folgenden stellen wir die wichtigsten Beobachtungen zusammen, welche für eine der Formeln:



sprechen. Zunächst fällt die ungewöhliche Beständigkeit der Säure gegen Alkalien und Mineralsäuren auf, mit deren Lösungen man sie kochen kann, ohne dass Anilin abgegeben wird. Mit Phosphorpentachlorid bildet sie ein krystallisirendes Säurechlorid, welches mit Anilin in das von Gottlieb dargestellte sogenannte Itaconsäuredianilid übergeht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 203.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 77.

<sup>3)</sup> Americ. Chem. Journ. (1887) 9, 20.

Durch Verseifen dieses Dianilides wird unschwer die Gottlieb-Michael'sche Itaconanilsäure erhalten. Behandelt man den Diäthyläther der Itabrombrenzweinsäure in Alkohol mit dem Doppelten der äquimolekularen Menge Anilin mehrere Stunden im geschlossenen Rohr bei 100°, so erhält man nach der Entfernung des bromwasserstoffsauren Anilins den Aethyläther der  $\gamma$ -Anilidobrenzweinsäure, welcher nach dem Verseifen mittelst kochender Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol beim Ansäuern direct das Lactam der Anilidobrenzweinsäure liefert. Von den beiden oben gegebenen Formeln für die Gottlieb-Michael'sche Itaconanilsäure halten wir die zweite für die wahrscheinlich richtige, nach ihr kann diese Säure als Paraconsäure aufgefasst werden, deren Lactonsauerstoff durch die  $\text{NC}_6\text{H}_5$ -Gruppe ersetzt ist und die Bildung beider Säuren aus Brombrenzweinsäure erfolgt völlig analog.

Die von Gottlieb gefundene Bildung der sogenannten Itaconanilsäure ist demnach wohl die erste Beobachtung einer Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung durch Addition eines primären Amins. In neuerer Zeit sind derartige Reactionen häufiger beobachtet worden. Wie sehr man sich durch das Ausserachtlassen der Möglichkeit eines derartigen Reactionsverlaufes einer völlig falschen Erklärung der hierhergehörigen Erscheinungen aussetzt, zeigen die Arbeiten von Michael über die Einwirkung von Anilin auf Maleinsäure und Itaconsäure wohl zur Genüge.

Die oben angedeuteten Beobachtungen werden im hiesigen chemischen Institut zur Zeit nach verschiedenen Richtungen hin ausgedehnt, vor allem auf Verbindungen, die ein zu einer Carboxylgruppe in  $\beta$ - $\gamma$ -Stellung befindliches doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar, oder an dem  $\gamma$ -Kohlenstoffatom ein Halogenatom enthalten, und wir möchten uns dies Thema für einige Zeit vorbehalten. Von den verschiedenen aus der Itaconsäure erhaltenen, dem Lactam der  $\gamma$ -Anilidobrenzweinsäure analogen Verbindungen ist bis jetzt nur noch die sehr beständige Phenylhydrazinverbindung, sowie die  $p$ -Toluidinverbindung von Hrn. Hensel analysirt und etwas genauer untersucht worden.

Das experimentelle Beweismaterial und die eingehendere Erörterung unserer Beobachtungsergebnisse wird in Kürze in Liebig's Annalen mitgetheilt werden.

Bonn, den 10. März.

**173. Arnold Reissert: Bemerkung.**

(Eingegangen am 15. März.)

Die vorstehenden Arbeiten des Hrn. Anschütz veranlassen mich zu der Bemerkung, dass ich seit längerer Zeit mit der Untersuchung von Verbindungen beschäftigt bin, welche eine analoge Constitution besitzen, wie die von Hrn. Anschütz studirten Körper. Die Resultate dieser meiner Arbeit werden in allernächster Zeit veröffentlicht werden.

**174. Reinhard F. Wagner: Ueber das Titanchlorid und die Titansäure.**

(Eingegangen am 15. März.)

Das passendste Ausgangsmaterial für Untersuchungen über das Titan ist ohne Zweifel das Titanchlorid, seitdem dasselbe käuflich zu haben ist. Das rohe Präparat hat stets eine gelbliche oder grünliche Farbe. Die erstere wird in der Regel durch Eisenchlorid, die letztere durch Chlor, oder auch, wie es sich herausstellte, durch gewisse Zersetzungsproducte des Titanchlorides verursacht, welche durch die Einwirkung von Feuchtigkeit entstehen. Dass Vanadinoxychlorid ebenfalls eine Gelbfärbung bedingen kann, hat neuerdings von der Pfordten<sup>1)</sup> nachgewiesen. In den von mir dargestellten oder aus chemischen Fabriken bezogenen Präparaten habe ich jedoch nur in einem Falle etwas Zinnchlorid, sonst ausser Eisen keine fremden Elemente entdecken können.

Chlor, Salzsäure und Eisenchlorid zu entfernen, gelingt schon durch ein- oder zweimalige langsame Destillation über Natriumamalgam. Um auch ganz geringe Mengen sonst noch möglicher Verunreinigungen (Siliciumchlorid, Zirkoniumchlorid u. s. w.) zu beseitigen, unterwarf ich die Präparate stets einer mindestens dreimaligen fractionirten Destillation. Die letzte mittlere Fraction enthielt dann auch keine Zersetzungsproducte des Titanchlorids (Oxychloride) mehr. Dieselben bleiben in dem Destillationsgefäss zurück, wenn man einen angemessenen Rückstand in dem letzteren lässt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 237, 202 (1886).

Durch Eintropfen von Titanchlorid in Wasser lässt sich keine klare Lösung erzielen. Spritzt man aber Wasser in kleinen Portionen in das Chlorid hinein, indem man hiernach stets umschüttelt, so erhält man unter Entweichen von Salzsäure und Titanchlorid zuerst feste Zersetzungsproducte, dann eine grünlichgelbe, sehr zähe Flüssigkeit, endlich eine farblose Lösung, welche trotz der starken bei dieser Einwirkung eingetretenen Erhitzung völlig klar ist und das Verhalten von  $\alpha$ -Titansäure (normaler oder Orthotitansäure) zeigt.

Das aus einer klaren Lösung in Salzsäure oder Schwefelsäure kalt gefällte und kalt ausgewaschene Orthotitansäurehydrat liefert nach dem Absaugen an der Luftpumpe beim Trocknen an der Luft, beziehungsweise in mässiger Wärme nicht blos weisses, sondern je nach der Behandlung auch grünes und weiterhin braunes bis schwarzes Hydrat, welches letztere schliesslich aus jedem Orthohydrat entsteht. Selbst das ganz dunkle Hydrat zeigt noch die der Orthotitansäure eigenthümliche Feuererscheinung. Unmittelbar nach dieser hat die Titansäure röthliche oder rothgelbe Farbe.

Erhitzt man noch genügend feuchtes, noch nicht hart und spröde gewordenes Orthotitansäurehydrat in einem Platintiegel in derselben Weise, wie dies bei der Verbrennung nasser Filter mit Niederschlägen geschieht, so vollzieht sich ein merkwürdiger Farbenwechsel an der Substanz, welcher auf der schnellen Aufeinanderfolge der verschiedenen Zustände der Titansäure beruht. Das Verglimmen findet dann in weniger lebhafter Weise Statt, weil es sich nicht auf ein Mal durch die ganze Masse zu erstrecken vermag.

Durch vorsichtiges Erhitzen kann man der Titansäure, an welcher sich die Glüherscheinung vollzogen hat, eine immer hellere Färbung verleihen, bis sie fast ganz weiss geworden ist. Dieses weisse Oxyd erscheint heiss noch immer zitronengelb, was mit Rücksicht auf das Verhalten der Metatitansäure bemerkenswerth ist, für welche man diese Färbung als charakteristisch ansah. Beim fortgesetzten Erhitzen wird die Titansäure mehr und mehr bräunlich. Ein zerstoßenem gewöhnlichen Rutil äusserst ähnliches Product kann man aus dem durchscheinenden grünen Hydrat erhalten.

Die Titansäure hat keinen Glanz und behält sehr lange weisse Farbe, wenn sie in noch feuchtem Zustande hoher Temperatur ausgesetzt wird. Solche erdige Titansäure nimmt nur durch andauerndes heftiges Glühen etwas Glanz und Durchscheinheit an.

Das durch Kochen gefällte Metatitansäurehydrat zeigt nach Rose<sup>1)</sup> keine Feuererscheinung und bleibt beim Glühen weiss. Das letztere ist nicht ganz richtig; Metatitansäure kann vielmehr schon durch

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 61, 507 (1844).



viertelstündiges Glühen eine bräunliche Farbe erlangen. Dieselbe ist ziemlich hell und wird selbst durch anhaltendes Glühen kaum dunkler.

Lässt man Orthotitansäurehydrat längere Zeit unter Wasser stehen, so verwandelt es sich zum Theil in Metatitansäurehydrat. Dasselbe ist der Fall, wenn man Orthohydrat mit kaltem, noch mehr, wenn man es mit heissem Wasser auswäscht. Wird solche Titansäure ge-  
glüht, so nimmt sie theilweise oder ganz eine graue oder bläulich-  
graue Farbe an. Manchmal ist auch ein mehr grünlicher Ton zu  
bemerken.

Die Wahrnehmung, dass die bei den Analysen erhaltene Titan-  
säure oft kein einheitliches Aussehen zeigt, veranlasste mich, das  
Verhalten der letzteren beim Trocknen und Glühen zu untersuchen.  
Nachdem sich hierbei herausgestellt hat, dass das Titandioxyd selbst  
durch geringfügige Unterschiede in der Behandlung verschiedene Fär-  
bungen annehmen kann, ist jener auffallende Umstand, an dem man  
zunächst Anstoss nehmen musste, erklärlich und unbedenklich geworden.  
Die Färbungen, welche ich an dem Titandioxyd hervorgebracht habe,  
sind diejenigen, welche am Rutil, Anatas und Brookit vorkommen.  
Die Färbungen dieser Mineralien brauchen daher nicht unbedingt von  
Beimengungen niederer Oxyde des Titans oder von Oxyden fremder  
Elemente herzurühren.

Leipzig, im Februar 1888.

**175. Ferd. Evers: Ueber die aus Dinaphtylsulfoharnstoff  
durch Addition von Alkylhaloïden entstehenden Basen und deren  
Umsetzungsproducte.**

[Aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin No. DCCIV.]

(Eingegangen am 13. März.)

Durch die Untersuchungen von Bernthsen und Klinger<sup>1)</sup>,  
W. Will<sup>2)</sup> und Rathke<sup>3)</sup>, welche im Anschlusse an die von Claus  
im Jahre 1874<sup>4)</sup> veröffentlichten Arbeiten über die durch Addition  
von Jodäthyl und Jodmethyl zu Sulfoharnstoff entstehenden Verbin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 492; XII, 574; XV, 566.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 1774.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VII, 235, und später: diese Berichte VIII, 41; Ann.  
Chem. Pharm. 179, 145.

dungen ausgeführt wurden, ist es erwiesen, dass bei der Einwirkung der Alkylhaloide auf die Sulfoharnstoffe die halogenwasserstoffsäuren Salze von Basen entstehen, denen die Constitution  $\text{NH} = \text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SR} \end{matrix}$  zukommt. Diese Verbindungen, für welche Bernthsen<sup>1)</sup> die Bezeichnung »Imidocarbaminthiosäureäther« eingeführt hat, sind von W. Will in der Phenylreihe, von Will und Bielschowski<sup>2)</sup> in der Toly- und von C. Reimarus<sup>3)</sup> in der Benzylreihe näher untersucht worden. Auf Veranlassung des Hrn. Privatdocenten Dr. W. Will habe ich auch den Dinaphtylsulfoharnstoff ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) in das Gebiet dieser Untersuchungen eingereiht und gebe im Folgenden eine Uebersicht über die Resultate derselben<sup>4)</sup>.

Der  $\alpha$ -Dinaphtylsulfoharnstoff, der bereits von Delbos<sup>5)</sup> und später von Schiff<sup>6)</sup> dargestellt worden ist, wurde durch 14stündiges Erhitzen von 100 g  $\alpha$ -Naphthylamin, 500 g absolutem Alkohol und 50 g Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler bei etwa 75° erhalten. Zusatz der berechneten Menge Aetzkalis beschleunigte zwar die Reaction, ergab aber kein so reines Product. Der  $\alpha$ -Dinaphtylsulfoharnstoff bildet glänzend weisse, fast geruchlose, nadelförmige Krystalle, die bei 203° (207.5° corrigirt)<sup>7)</sup> schmelzen und fast unlöslich sind in kaltem und heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Leicht lässt er sich aus heissem Nitrobenzol umkrystallisiren.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$		Gefunden
$\text{C}_{21}$	252	76.83	76.76 pCt.
$\text{H}_{16}$	16	4.88	4.95 »
$\text{N}_2$	28	8.54	8.67 »
S	32	9.75	10.02 »
	328	100.00	

Der  $\beta$ -Dinaphtylsulfoharnstoff, bereits von Cosiner<sup>8)</sup> dargestellt, wurde wie der  $\alpha$ -Dinaphtylsulfoharnstoff erhalten. Er krystallisirt in glänzenden, geruchlosen Blättern, die etwas löslich in heissem Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether sind und

<sup>1)</sup> Verhandlungen des naturhist. med. Vereins, Heidelberg; N. F. 3. B., H. 1. Ann. Chem. Pharm. 211, 85.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1309.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1348, und Inaug.-Dissert. Berlin 1887.

<sup>4)</sup> Siehe auch Inaug.-Dissert. Erlangen 1888.

<sup>5)</sup> A. de Ch. et de Phys. 3<sup>me</sup> sér. T. 21, p. 68. Ann. Chem. Pharm. 64, 371 Ref.

<sup>6)</sup> Journ. für prakt. Chem. 70, 277; 71, 109.

<sup>7)</sup> Nach Berger, diese Berichte XII, 1860, liegt der Schmelzpunkt zwischen 197—198°.

<sup>8)</sup> Cosiner, diese Berichte XIV, 60, giebt den Schmelzpunkt bei 193° an.

bei 198° (203 corrigirt) <sup>1)</sup> schmelzen. Besonders schön, perlmutterglänzend, krystallisirt er aus heissem Nitrobenzol.

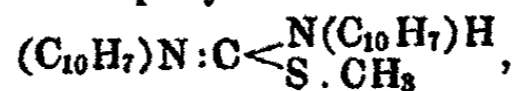
Analyse:

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S		Gefunden
C <sub>21</sub>	252	76.83	76.47 pCt.
H <sub>18</sub>	16	4.88	4.96 »
N <sub>2</sub>	28	8.54	8.72 »
S	32	9.75	10.14 »
	328	100.00	

#### Einwirkung von Jodmethyl auf $\alpha$ -Dinaphtylsulfoharnstoff.

Jodmethyl und  $\alpha$ -Dinaphtylsulfoharnstoff reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander. Bei Temperaturen unter 100° (60—90°) ist die Einwirkung eine sehr unvollkommene; bei Temperaturen über 110° tritt unter starker Mercaptanentwicklung vollständige Versetzung der Substanz ein. Am besten gelang die Reaction, wenn man gleiche Moleküle Jodmethyl und Dinaphtylsulfoharnstoff im geschlossenen Rohr bei 100° 7—8 Stunden lang erhitzte. Das stark nach Mercaptan riechende Reactionsproduct wurde mit einer grossen Menge Wasser ausgekocht, bis sich nichts mehr löste. Die Lösung geht sehr schwer vor sich und kann durch Zusatz von etwas Salzsäure beschleunigt werden. Sie wird, noch heiss, in stark verdünnte Natronlauge filtrirt, worauf sich die Base in Form weisser Flocken, die sich beim Umrühren zusammenballen, abscheidet. Dieselbe wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. (Ausbeute kaum 50 pCt. des angewandten Dinaphtylsulfoharnstoffs).

Der  $\alpha$ -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethyläther,



krystallisirt in farblosen, flachen, prismatischen Krystallen, die bei 136° schmelzen, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem Alkohol und Aether langsam, aber vollständig löslich sind. Die freie Base ist sehr beständig.

Analyse:

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>22</sub>	264	77.19	76.82	— pCt.
H <sub>18</sub>	18	5.26	5.54	— »
N <sub>2</sub>	28	8.19	8.84	8.38 »
S	32	9.36	9.74	— »
	342	100.00		

Salze. Das Jodhydrat, welches direct bei der Addition des Jodmethyls zu Dinaphtylsulfoharnstoff entsteht und sich aus der heissen

Lösung des Reactionsproductes in Form kleiner, farbloser Krystalle abscheidet, die am Lichte schnell gelb und dann unlöslich werden, schmilzt bei 174°. Das Gelbwerden des Salzes rührt, wie dies schon Rathke bei dem Jodhydrat der entsprechenden Phenylverbindung gezeigt hat, von der Bildung eines unlöslichen Polyjodides her. Dasselbe entsteht auch, wenn man die wässrige Lösung des Jodhydrates mit Jodjodkalium versetzt.

Ber. für $C_{22}H_{18}N_2S \cdot HJ$	Gefunden
J 27.02	27.20 pCt.

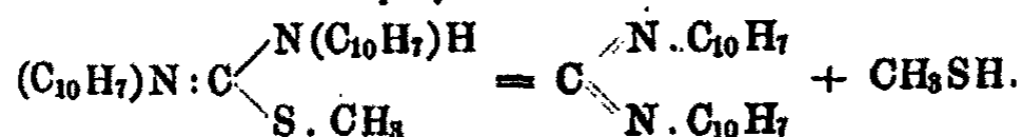
Das Platinsalz,  $(C_{22}H_{18}N_2S)_2H_2PtCl_6$ , erhielt ich als gelbes Krystallpulver. Es ist in viel heissem Wasser und heissem Alkohol löslich und schmilzt bei 202° unter Zersetzung.

Berechnet	Gefunden
Pt 18.00	18.00 pCt.

Da Claus und Hermes<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von 1 Mol. Jodalkyl auf 2 Mol. Sulfoharnstoff ein anderes Additionsproduct erhalten hatten, wie bei der Einwirkung gleicher Moleküle, nämlich eine Verbindung von der Zusammensetzung  $(CH_4N_2S)RJ$ , so versuchte ich, die entsprechende Substanz aus dem  $\alpha$ -Dinaphtylsulfoharnstoff zu gewinnen. Der Versuch ergab jedoch, dass ein Theil des letzteren unverändert blieb, während dieselbe Base, wie oben, erhalten wurde. Ein analoges Verhalten hat schon C. Reimarus bei der entsprechenden Benzylverbindung beobachtet.

#### Verhalten der Base bei höherer Temperatur.

Wird die Base vorsichtig in einem Kölbchen erhitzt, so entweicht Methylmercaptan, welches in einer mit etwas Alkohol und frisch gefälltem Quecksilberoxyd versehenen vorgelegten U-Röhre aufgefangen und als Quecksilbermercaptid (farblose Nadeln, die ohne zu schmelzen sich bei 118° zersetzen) identificirt werden kann. Der Rückstand lässt sich aus Benzol, welches Weith<sup>2)</sup> zum Umkrystallisiren des Carbodiphenylimids vorgeschlagen hat, nicht krystallisirt erhalten. Wird derselbe mit verdünnter Salzsäure gekocht, so geht er fast vollständig in  $\alpha$ -Dinaphtylharnstoff über, welcher, aus heissem Alkohol, worin er sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt, in kleinen nadelförmigen Krystallen erhalten wird, die bei 267° unter Zersetzung schmelzen. Die Base geht demnach beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Mercaptan in das  $\alpha$ -Carbodinaphtylimid über:



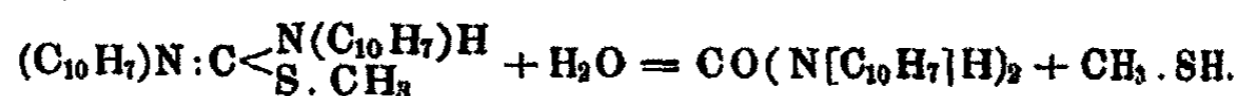
<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 41.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 12.

In reinem Zustande ist dieses Carbodiimid schon von Huhn<sup>1)</sup> in Priemen, die bei 93—94° schmelzen, durch Eintragen von Quecksilberoxyd in eine siedende Mischung von  $\alpha$ -Dinaphtyleulfarnstoff und Benzol erhalten worden.

#### Verhalten der Base gegen Alkali.

Wird die  $\alpha$ -Methylbase mit alkoholischem Kali einige Zeit erhitzt, so tritt starker Mercaptangeruch auf. Beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser entsteht ein reichlicher Niederschlag, der aus heissem Alkohol, worin er schwer löslich ist, umkrystallisiert, kleine nadelförmige Krystalle liefert. Dieselben erweisen sich durch ihren hohen Schmelzpunkt (268° unter Zersetzung) und durch ihre Schwerlöslichkeit als der im Sinne folgender Gleichung entstandene  $\alpha$ -Dinaphtylharnstoff:



#### $\alpha$ -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäureäthyläther.

Derselbe wurde wie die  $\alpha$ -Methylbase erhalten. Er bildet farblose, grosse prismatische Krystalle, die bei 98° schmelzen und in heissem Alkohol schwer löslich sind.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$		Gefunden
$\text{C}_{23}$	276	77.53	77.19 pCt.
$\text{H}_{20}$	20	5.62	5.98 »
$\text{N}_2$	28	7.87	8.24 »
S	32	8.98	9.40 »
	356	100.00	

Salze. Das Jodhydrat bildet kleine farblose, büschelförmig zusammenhängende Nadeln, die bei 157° schmelzen und, wie das Jodhydrat der  $\alpha$ -Methylbase, am Lichte gelb werden. Es ist in heissem Wasser sehr schwer löslich.

Platinsalz  $(\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ : kleine gelbe Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
Pt	17.53	17.50 pCt.

Die  $\alpha$ -Aethylbase verhält sich gegen Alkalien und bei höherer Temperatur genau so, wie die Methylbase.

Das  $\alpha$ -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiopropyl krystallisiert in grossen perlmutterglänzenden Blättern, die bei 95° schmelzen. Das Jodhydrat dieser Base bildet feine, glänzende, bei 97° schmelzende

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2405.

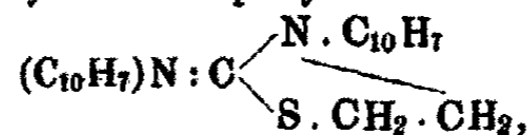
Nadeln und ist äusserst schwer löslich in Wasser, selbst bei Zusatz von Salzsäure. Die Ausbeute ist weit geringer wie bei der  $\alpha$ -Methylbase.

Ber. für $C_{24}H_{29}N_3S$	Gefunden
S 8.65	8.89 pCt.

Platinsalz:  $(C_{24}H_{29}N_3S)_2H_2PtCl_6$ .

Berechnet	Gefunden
Pt 17.13	16.93 pCt.

Das  $\alpha$ -Naphtylimidonaphthylcarbaminthioäthylen,



kann zweckmässiger durch Erhitzen am Rückflusskühler (bei  $100^\circ$ ) erhalten werden (Ausbeute etwa 60 pCt. des angewandten Dinaphthylsulfoharnstoffs). Es krystallisirt in sternförmig gruppirten, farblosen, glänzenden Nadeln, die bei  $139^\circ$  schmelzen und in heissem Alkohol langsam, aber reichlich löslich sind.

Analyse:

	Ber. für $C_{23}H_{18}N_3S$	Gefunden
$C_{23}$	276 77.97	77.39 pCt.
$H_{18}$	18 5.08	5.95 »
$N_3$	28 7.91	8.14 »
S	32 9.04	9.37 »
	354 100.00	

Das Platinsalz,  $(C_{23}H_{18}N_3S)_2H_2PtCl_6$ , ist ein gelbes krystallinisches Pulver, das sich oberhalb  $200^\circ$  zersetzt und in viel heissem Wasser und heissem Alkohol löslich ist.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	17.59	17.34	17.54 pCt.

Einwirkung von Jodmethyl auf  $\beta$ -Dinaphthylsulfoharnstoff.

Das  $\beta$ -Naphtylimidonaphthylcarbaminthiomethyl ist am besten nach der von Claus und später von Rathke angewandten Methode zu erhalten, welche die Einwirkung des Jodmethyls bei Gegenwart von Alkohol vor sich gehen liessen. Die Ausbeuten sind aber auch hierbei, wie bei allen später folgenden Additionsproducten des  $\beta$ -Dinaphthylsulfoharnstoffs wegen der leichten Zersetzlichkeit des Reactionsproductes sehr unbefriedigend. Gleiche Moleküle Jodmethyl und  $\beta$ -Dinaphthylsulfoharnstoff und die fünffache Menge Alkohol (96 pCt.) wurden unter Druck bei  $80^\circ$  im Wasserbade 5 Stunden lang erhitzt, das flüssige Reactionsproduct mit mässig heissem Wasser geschüttelt und in kalte verdünnte Natriumcarbonatlösung, besser verdünnte Ammoniakflüssig-

keit, filtrirt. Die Base schied sich dabei in kleinen, büschelförmig zusammenhängenden Nadeln aus. Dieselbe schmilzt bei  $110^{\circ}$  und ist sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. Aus Alkohol lässt sie sich schwer umkrystallisiren, da sie hierbei leicht in einen öligen, röthlichen, nicht näher untersuchten Körper übergeht.

Die Einwirkung des Jodmethyls auf  $\beta$ -Dinaphtylsulfoharnstoff erfolgt bei Gegenwart von Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch sind zur Vollendung der Reaction mehrere Wochen nothwendig. Zur Erzielung besserer Ausbeuten wäre diesem Verfahren der Vorzug zu geben.

#### Schwefelbestimmung.

	Berechnet	Gefunden
S	9.36	9.67 pCt.

Platinsalz. Glänzende, sternförmig gruppirte, eckige Kryställchen, die sich, ohne zu schmelzen, über  $150^{\circ}$  zersetzen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.00	17.95 pCt.

Das  $\beta$ -Naphtylimidonaphtylcarbaminthioäthyl wird wie die  $\beta$ -Methylbase erhalten, bildet seidenglänzende Nadeln, die bei  $106^{\circ}$  schmelzen und ist noch leichter zersetzlich, wie die  $\beta$ -Methylbase. In warmem Wasser ist die freie Base, ebenso wie die  $\beta$ -Methylbase, nicht ganz unlöslich.

	Berechnet	Gefunden
S	8.98	9.26 pCt.

Platinsalz. Kleine, gelbe, spitze Kryställchen, die sich über  $155^{\circ}$ , ohne zu schmelzen, zersetzen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	17.53	17.41 pCt.

Das  $\beta$ -Naphtylimidonaphtylcarbaminthiopropyl ist aus der wässerigen Lösung des Jodhydrates nicht direct krystallinisch zu erhalten. Beim vorsichtigen Lösen des Niederschlages in gelinde erwärmtem Alkohol erhält man die  $\beta$ -Propylbase in sehr kleinen, sternförmig zusammenhängenden Nadeln, die bei  $65-66^{\circ}$  schmelzen. Dieselben zersetzen sich leicht. Ausbeute äusserst gering.

Platinsalz. Gelbes krystallinisches Pulver, welches sich über  $120^{\circ}$ , ohne zu schmelzen, zersetzt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	17.13	16.77 pCt.

Das  $\beta$ -Naphtylimidonaphtylcarbaminthioäthylen wurde, wie die  $\alpha$ -Aethylenbase, durch Erhitzen des  $\beta$ -Dinaphtylsulfoharnstoffs mit Aethylenbromid am Rückflusskühler erhalten. Die Ausbeute war besser, wie bei dem  $\beta$ -Methyl-, Aethyl- und Propyläther. Die  $\beta$ -Aethylen-

base krystallisirt aus heissem Alkohol in silberglänzenden Blättern, die bei 172° schmelzen und am Lichte röthlich werden. Die Base ist ziemlich beständig.

Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S	Gefunden
N 7.91	8.06 pCt.

Das Platinsalz, (C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, ist ein gelbes krystallinisches Pulver, dass sich bei 146°, ohne zu schmelzen, zersetzt.

Berechnet	Gefunden
Pt 17.59	17.55 pCt.

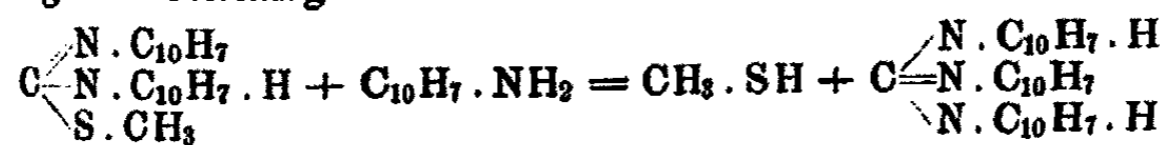
Einwirkung von Ammoniak und von Naphtylamin auf die freien Basen.

C. Reimarus hat den Versuch Rathke's, aus den Basen durch Einwirkung von Ammoniak das disubstituirte Guanidin zu erhalten, ohne Erfolg in der Benzylreihe wiederholt; ebensowenig gelang es ihm, durch Einwirkung von Benzylamin auf die Basen das noch nicht bekannte Tribenzylguanidin zu gewinnen. Beide Versuche gelingen in der Naphtylreihe sehr leicht.

2 g α-Methylbase wurden mit einer gesättigten Lösung von trockenem Ammoniakgas in absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150 bis 160° fünf Stunden lang erhitzt. Der stark nach Mercaptan riechende Inhalt der Röhre war zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Derselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden kleine, flache Nadeln erhalten, die bei 200° schmolzen. Obwohl diese Eigenschaften für das schon von Perkin<sup>1)</sup> dargestellte α-Dinaphtylguanidin stimmen, so wurde doch eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	Gefunden
N 13.50	13.64 pCt.

Das α-Trinaphtylguanidin wurde erhalten, indem man gleiche Moleküle α-Methylbase und α-Naphtylamin mit der fünffachen Menge absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr 5 Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzte. Das deutlich nach Mercaptan riechende, flüssige Reactionsproduct erstarrte auf Zusatz von etwas Wasser krystallinisch und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Die Reaction verlief nach folgender Gleichung:



Das α-Trinaphtylguanidin bildet flache, nadelförmige, farblose Krystalle, die bei 178° schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol langsam, aber reichlich löslich; in verdünnten Säuren ist es sehr schwer löslich.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 98, 238.



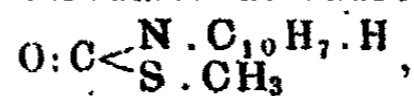
Analyse:

	Ber. für C <sub>31</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub>		Gefunden
C <sub>31</sub>	372	85.13	84.74 pCt.
H <sub>23</sub>	23	5.26	5.69 >
N <sub>3</sub>	42	9.61	9.66 >
	437	100.00	

Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf die Basen bei höherer Temperatur.

Der Versuch wurde mit der  $\alpha$ -Methyl- und Aethylenbase an- gestellt. 6 g Methylbase wurden mit 30 g zwanzigprocentiger Schwefel- säure im geschlossenen Rohr fünf Stunden lang auf 160° erhitzt. Der deutlich nach Mercaptan riechende Inhalt des Rohrs war zum Theil krystallinisch erstarrt. Die von der erstarrten Masse abgegossene Flüssigkeit gab auf Zusatz von verdünnter Natronlauge einen weissen Niederschlag von  $\alpha$ -Naphthylamin. Der feste Rückstand des Rohrs wurde mit heisser verdünnter Salzsäure zur Entfernung unveränderter Base ausgezogen und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Der  $\alpha$ -Naphthylcarbaminthiosäure-methyläther,

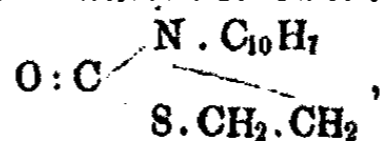


krystallisirt in büschelförmig zusammenhängenden, kleinen, farblosen Nadeln, die bei 122° schmelzen. Er ist in verdünntem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Wird der Aether mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten lange nadelförmige Krystalle von  $\alpha$ -Mono- naphthylharnstoff aus (zersetzen sich bei 250°, ohne vorher zu schmelzen).

Analyse:

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO S		Gefunden
C <sub>12</sub>	144	66.36	66.07 pCt.
H <sub>11</sub>	11	5.07	5.38 >
N	14	6.45	6.76 >
O	16	7.37	— >
S	32	14.75	15.07 >
	217	100.00	

Der  $\alpha$ -Naphthylcarbaminthiosäure-äthyläther,



wurde ähnlich wie der Methyläther, jedoch mittelst verdünnter Salz- säure und bei 200° erhalten. Da das Reactionsproduct sehr dunkel

gefärbt war, so wurde Entfärben mittelst Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren nöthig und die Ausbeute dadurch eine geringe. Der Aethylenäther krystallisirt in kleinen, fast farblosen, büschelförmig zusammenhängenden Nadeln, die bei 102° schmelzen.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NOS		Gefunden
C <sub>13</sub>	156	68.12	67.71 pCt.
H <sub>11</sub>	11	4.80	5.13 »

#### Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Basen bei höherer Temperatur.

Moleculare Mengen  $\alpha$ -Methylbase und Schwefelkohlenstoff wurden im geschlossenen, vorher getrockneten Rohr vier Stunden lang auf 168–180° erhitzt. Der Röhreninhalt war beim Erkalten erstarrt und hatte einen senförlartigen Geruch. Er wurde in heissem Alkohol gelöst. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, die zum Theil aus unveränderter Base bestanden. Dieselben wurden mit heisser verdünnter Salzsäure ausgezogen, der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Er bildete dann kleine Nadeln, die bei 185° unter Zersetzung schmolzen.

Aus der ersten Mutterlauge, in welcher neben  $\alpha$ -Naphtylsenfölnoch unveränderte Base enthalten war, konnte nach der von W. Will und Bielschowski vorgeschlagenen Methode<sup>1)</sup> mittelst kalter verdünnter Natronlauge nichts mehr ausgezogen werden. Auf Zusatz von etwas Wasser fiel das  $\alpha$ -Naphtylsenföln aus; dasselbe liess sich durch Auswaschen mit heisser verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Alkohol in centimeterlangen, gelben, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 53° schmolzen<sup>2)</sup>.

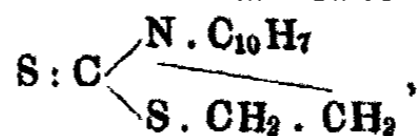
Der bei der Reaction entstandene  $\alpha$ -Naphtyldithiocarbaminsäure-methyläther,  $S : C \begin{matrix} \swarrow N \cdot C_{10}H_7 \cdot H \\ \searrow S \cdot CH_3 \end{matrix}$ , ist in verdünntem, heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, ebenso in Aether. In Wasser und verdünnten Säuren ist er unlöslich, in kalter Natronlauge spurenweise löslich; von heisser Natronlauge wird er vollständig gelöst, durch Säuren aus dieser Lösung aber nicht wieder gefällt.

Da die Ausbeute eine sehr geringe war, so konnte nur eine Stickstoff- und Schwefelbestimmung gemacht werden.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub>		Gefunden
N	6.01		6.33 pCt.
S	27.47		27.70 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1311.

<sup>2)</sup> Mainzer, diese Berichte XV, 1414 giebt den Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Naphtylsenfölns bei 58° an.

Der  $\alpha$ -Naphtyldithiocarbaminsäure-äthylenäther,

wurde in derselben Weise, wie der Methyläther, bei 160° erhalten. Da derselbe in Alkohol schwerlöslich ist, so lässt er sich vom Naphtylsenföhl leicht trennen. Er scheidet sich aus der noch heissen Lösung in perlmutterglänzenden Blättern aus, die bei 198—199° schmelzen. Aus der Mutterlauge krystallisirt auf Zusatz von etwas Wasser das  $\alpha$ -Naphtylsenföhl aus, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 53° schmilzt. Die Ausbeute ist befriedigend.

Der Aethylenäther ist in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich.

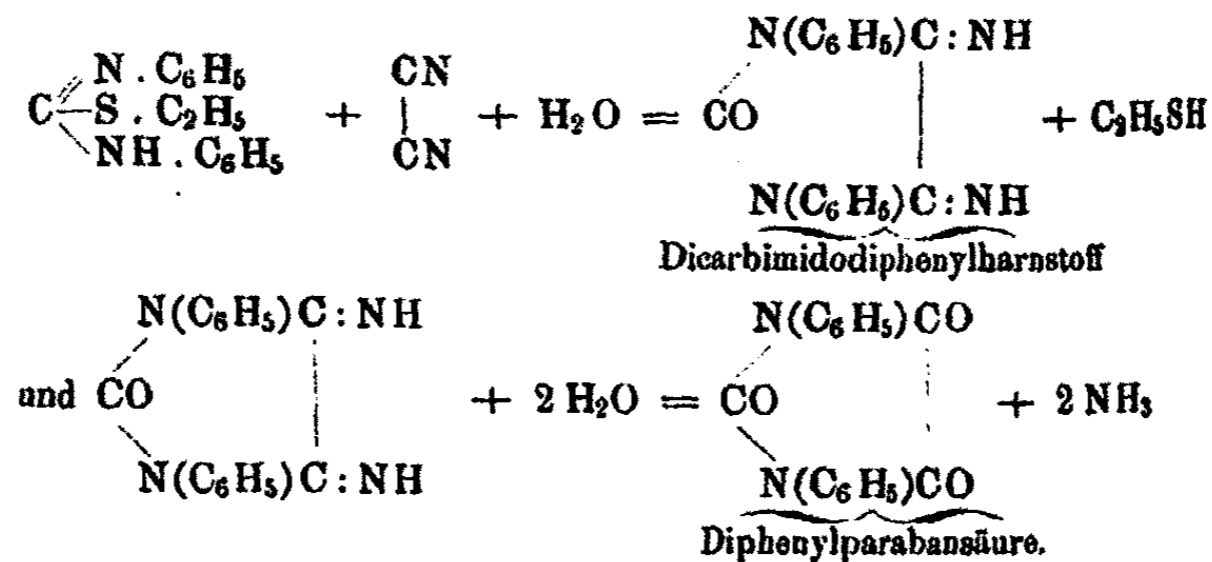
Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NS}_2$		Gefunden
$\text{C}_{13}$	156	63.67	63.48 pCt.
$\text{H}_{11}$	11	4.49	4.78 >
$\text{N}$	14	5.72	5.99 >
$\text{S}_2$	64	26.12	26.43 >
	245	100.00	

Einwirkung von Cyan auf den  $\alpha$ -Naphtylimidonaphtyl-carbaminthiosäure-methyläther.

Aehnlich wie die aromatischen Amine absorbiren nach Untersuchungen von Maly<sup>1)</sup> und Andreasch<sup>2)</sup> die Thioharnstoffe in alkoholischer Lösung leicht Cyan. Es entstehen Cyanide, welche durch Erhitzen mit Säuren in Thioparabansäuren übergehen.

C. Reimarus hat die Einwirkung von Cyangas auf die Imido-carbaminthiosäureäther der Benzyl- und Phenylreihe studirt und gefunden, dass auch hier die Reaction ähnlich verläuft, wie oben, dass jedoch nicht die Thioverbindungen, sondern unter Mercaptanabspaltung die entsprechenden Sauerstoffverbindungen entstehen:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 66, 129; 73, 180 und Journ. f. prakt. Chem. 104, 13.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 1447.

Cyan wirkt auf den Naphtylimidonaphtylcarbaminthiosäuremethylester nicht so einfach ein, wie auf die entsprechenden Phenyl- und Benzylverbindungen, da diese Base in Alkohol schwer löslich ist, die Einwirkung deshalb bei erhöhter Temperatur geschehen muss und hierdurch eine grössere Menge harziger Substanzen entsteht, welche die Krystallisation sehr beeinträchtigen.

10 g Methylbase wurden in heissem Alkohol gelöst und die bei möglichst mässiger Temperatur erhaltene Lösung mit Cyangas gesättigt. Aus der stark nach Mercaptan riechenden Lösung schieden sich beim Erkalten Krystalle aus, die zum Theil aus unveränderter Base bestanden und, mit Thierkohle entfärbt, zwischen 140 — 146° schmolzen. Es war nicht möglich, das Reactionsproduct von der unveränderten Base zu trennen, da Säuren ein Verseifen des ersteren bewirken; auch führten Krystallisationsmittel nicht zum Ziele. In der Erwartung, dass sich das Verseifungsproduct wegen seiner Unlöslichkeit in Säuren leichter rein darstellen liesse, wurden die Krystalle in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure einige Zeit erhitzt. Beim Erkalten schieden sich kleine, nadelförmige Krystalle aus, die, mit Aether ausgewaschen und mehrmals umkrystallisirt, bei 246° schmolzen. Wie die Analyse zeigte, waren diese Krystalle die erwartete Verbindung, die  $\alpha$ -Dinaphtylparabansäure, und die Reaction war demnach in derselben Weise verlaufen, wie dies Reimarus bei den entsprechenden Phenyl- und Benzylverbindungen nachgewiesen hat.

Analyse:

	Ber. für $C_{23}H_{14}N_2O_3$		Gefunden
$C_{23}$	276	75.41	75.13 pCt.
$H_{14}$	14	3.83	4.06 »
$N_2$	28	7.65	7.93 »
$O_3$	48	13.11	— »
	366	100.00.	



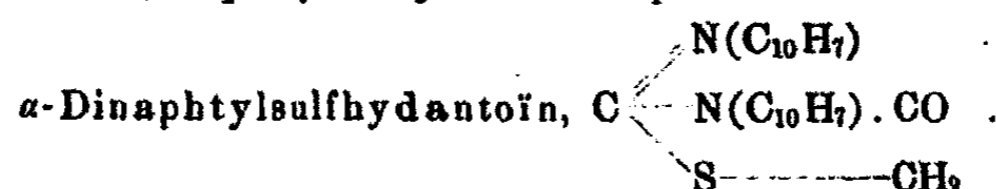
ist in heissem Alkohol langsam, aber reichlich löslich, in Aether schwer, in verdünnten Säuren und in Wasser unlöslich. Gegen Alkali verhält sie sich genau so, wie die zusammengesetzten Parabansäuren im Allgemeinen<sup>1)</sup>. Wird die Säure mit alkoholischem Kali einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt, so spaltet sie sich in Kohlensäure,  $\alpha$ -Naphtylamin und Oxalsäure, welche nach den üblichen Methoden nachgewiesen wurden.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Jahresber. 1861, 529.

Aus der bei der ersten Krystallisation erhaltenen Mutterlauge lässt sich noch ein weit grösserer Theil der Dinaphtylparabansäure gewinnen, wenn man dieselbe mit verdünnter Salzsäure erhitzt und die sich ausscheidenden Krystalle in verdünnter alkoholischer Lösung mit Thierkohle entfärbt. Die so gewonnene Säure bildet ebenfalls kleine, bei 246° schmelzende Nadeln.

Einwirkung von Monochloressigsäure auf die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen.

Die Monochloressigsäure wirkt auf Dinaphtylsulfoharnstoff ebenso glatt ein, wie auf Diphenylsulfoharnstoff. Trägt man moleculare Mengen  $\alpha$ -Dinaphtylsulfoharnstoff in geschmolzene Chloressigsäure ein, so entsteht unter starker Chlorwasserstoffentwicklung das dem Lange'schen<sup>1)</sup> Diphenylsulphydantoïn entsprechende



Dasselbe bildet gelbliche, glänzende, kleine eckige Blättchen, die bei 176° schmelzen<sup>2)</sup>, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol langsam, aber reichlich löslich sind. Durch Kochen mit Barytwasser, auch bei Zusatz von Alkohol, geht es nicht in Dinaphtylsulphydantoïnsäure über. Analog verhält sich auch das Diphenylsulphydantoïn.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}$		Gefunden
$\text{C}_{23}$	276	75.00	74.73 pCt.
$\text{H}_{16}$	16	4.35	4.60 >
$\text{N}_2$	28	7.61	7.73 >
S	32	8.69	8.99 >
O	16	4.35	
	368	100.00	

Das  $\beta$ -Dinaphtylsulphydantoïn schmilzt bei 174° und ist äusserlich dem  $\alpha$ -Dinaphtylsulphydantoïn gleich. Auch gegen Lösungsmittel und gegen Barytwasser verhält es sich wie dieses.

Analyse:

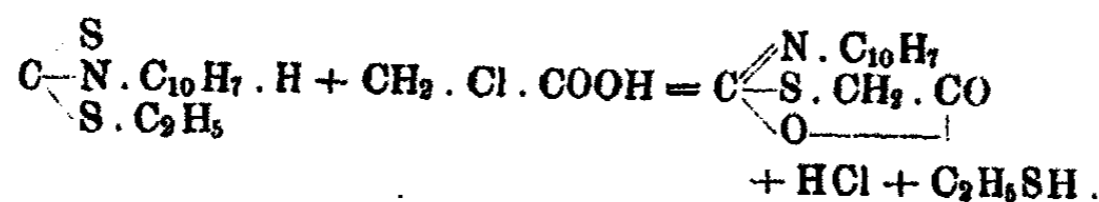
	Berechnet	Gefunden
$\text{C}_{23}$	75.00	74.80 pCt.
$\text{H}_{16}$	4.35	4.47 >
$\text{N}_2$	7.61	7.73 >
S	8.69	9.03 >
O	4.35	
	100.00	

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 595 und Inaug.-Diss. Göttingen 1880.

<sup>2)</sup> Bei derselben Temperatur schmilzt auch das Diphenylsulphydantoïn.

Auf die Imidocarbaminthiosäureäther, weder der Naphtyl- noch der Phenyl- oder Tolyreihe, wirkt Monochloressigsäure nicht ein.

Liebermann<sup>1)</sup> hat aus dem Phenylsulfurethan und Monochloressigsäure das Phenylsenfölglycolid erhalten — dieselbe Verbindung, die Lange aus dem Diphenylsulfhydantoin durch Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur dargestellt hat. Es lag der Gedanke nahe, dass die Einwirkung der Monochloressigsäure auf die Dithiocarbaminsäurealkyläther (Dithiourethane) in derselben Weise verlief, indem unter Mercaptanabspaltung die eine Bindung des an Kohlenstoff doppelt gebundenen Schwefelatoms gelöst und der Glycolsäurerest anaddirt würde:



Da die Alkyläther der Naphtyldithiocarbaminsäure schwer in grösserer Menge zu erhalten waren, so wurde der Versuch mit der leichter darstellbaren entsprechenden Phenylverbindung und den beiden Tolyverbindungen (*o*- und *p*-) angestellt.

Das nach den Angaben von W. Will dargestellte Phenylthiocarbaminsäureäthyl wurde mit der molecularen Menge Monochloressigsäure und der zehnfachen Menge stark verdünntem Alkohol unter Rückflusskühlung 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Die entweichenden Dämpfe wurden in Alkohol aufgefangen und mittelst des Quecksilber- und Bleisalzes als Aethylmercaptan identificirt. Aus der klaren Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten flache, nadelförmige Krystalle aus, die in heissem Wasser und in Alkohol und Aether leicht löslich waren und bei 143° schmolzen.

Lange giebt den Schmelzpunkt des Phenylsenfölglycolids bei 148° an. Er hat auch 2 Krystallformen des Glycolids (Nadeln und Blättchen) beobachtet.

Die Analyse gab stimmende Zahlen für das Phenylsenfölglycolid:

	Berechnet		Gefunden	
	für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NSO <sub>2</sub>		I.	II.
C <sub>9</sub>	108	55.96	56.07	55.92 pCt.
H <sub>7</sub>	7	3.63	4.26	4.21 „
N	14	7.25	7.41	— „
S	32	16.58	16.87	— „
O <sub>2</sub>	32	16.58	—	— „
	193	100.00.		

Um die Substanz zu identificiren, wurde dieselbe mit Barytwasser erhitzt. Es schied sich ein Oel aus, das die Reactionen des Anilins zeigte.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 121.

Die wässrige Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und gab dann, mit Eisenchloridlösung und Ammoniak versetzt, eine rothviolette Färbung — eine Reaction, die Andreasch<sup>1)</sup> entdeckt und zum Nachweis der Thioglycolsäure vorgeschlagen hat. Es ging aus alledem hervor, dass die Einwirkung der Monochloressigsäure in der erwarteten Weise verlaufen war.

Wie der Aethyläther verhält sich auch der Propyl- und Allyläther der Phenylthiocarbaminsäure; man erhält dasselbe, bei 143° schmelzende Phenylsenfölglycolid. Mit dem entsprechenden Methyläther ist mir dagegen die Reaction nicht gelungen. Ich erhielt dabei ein Gemisch zweier Krystallformen, welches zwischen 165 und 171° schmolz und nicht getrennt werden konnte.

Derselbe Versuch gelang auch mit den Tolyldithiourethanen. Die *o*-Verbindung giebt, mit Monochloressigsäure in derselben Weise, wie oben, behandelt das bei 120° schmelzende, in feinen Nadeln krystallisirende *o*-Tolylsenfölglycolid, das bereits von Völtzkow<sup>2)</sup> aus dem *o*-Tolylsulfurethan und Chloressigsäure dargestellt worden ist. Ebenso entsteht auch aus *p*-Tolyldithiourethan das von demselben Chemiker schon dargestellte *p*-Tolylsenfölglycolid, welches in kleinen Nadeln krystallisirt und bei 159° schmilzt (nach Völtzkow 162°).

Anders wie die Alkyläther der Thiocarbaminsäuren verhalten sich die Alkyläther derselben gegen Monochloressigsäure. Wird der Aethylenäther der Phenylthiocarbaminsäure mit Monochloressigsäure (gleiche Moleküle) und Alkohol am Rückflusskühler erhitzt, so entweicht neben Salzsäuredämpfen in Strömen Thioglycolsäure, welche nach der Andreasch'schen Reaction leicht nachgewiesen werden konnte. Aus der klaren Lösung scheiden sich beim Erkalten flache, nadelförmige, farblose Krystalle aus, die bei 79° schmelzen und in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich sind. Wie die Analyse zeigt, bestehen dieselben aus dem (Will'schen) Aethylenäther der Phenylcarbaminthiosäure:

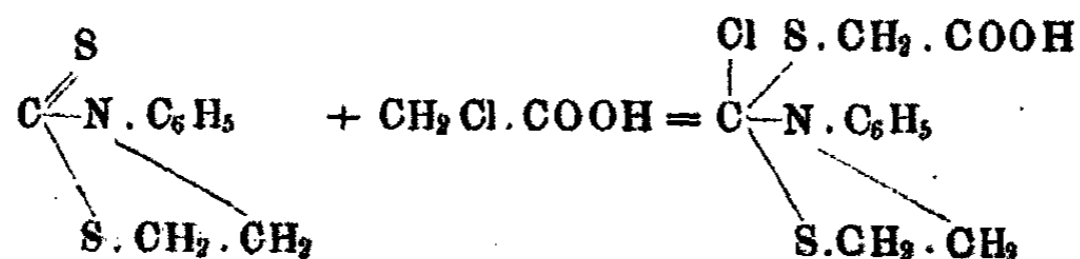
	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NOS		Gefunden
C <sub>9</sub>	108	60.33	60.11 pCt.
H <sub>9</sub>	9	5.03	5.32 >
N	14	7.82	8.04 >
O	16	8.94	— >
S	32	17.88	18.15 >
	179	100.00	

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff und Thioglycolsäure lässt sich nur in der Weise erklären, dass analog, wie bei der Einwirkung

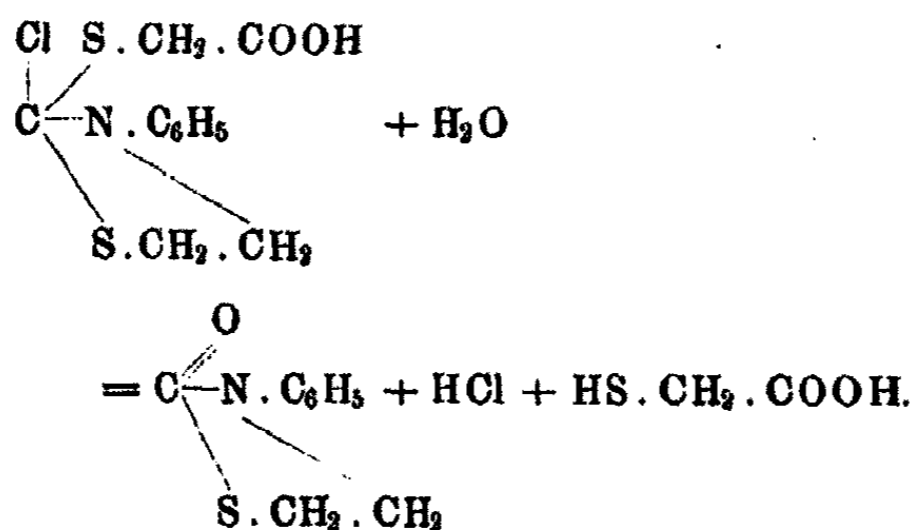
<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1385.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1579.

von Alkylhaloïden auf die Dithiourethane, ein Additionsproduct entsteht, welches, noch leichter zersetzlich, als das entsprechende Will'sche Jodmethyladditionsproduct, sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in die erwähnten Substanzen spaltet. Der Process lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



und



Es ist mir nicht gelungen, das Zwischenproduct zu isoliren. Nimmt man bei der Einwirkung der Chloressigsäure statt des Alkohols Benzol oder Eisessig, so erfolgt keine Reaction, ebenso wenig, wenn man das Dithiourethan in geschmolzene Chloressigsäure einträgt.

Der Versuch wurde auch mit dem Aethylenäther der  $\alpha$ -Naphtyl-dithiocarbaminsäure und dem der beiden Tolyldithiocarbaminsäuren (*o*- und *p*-) angestellt. Auch hier verlief derselbe in der obenerwähnten Weise. Man erhielt den  $\alpha$ -Naphtylcarbaminthiosäureäthylenäther, bezw. die beiden von W. Will und Bielschowski bereits dargestellten Aethylenäther der Tolyldithiocarbaminsäuren.

Berlin, den 9. März 1888.



176. Peter Griess: Neue Untersuchungen über  
Diazoverbindungen.

(XIII. Mittheilung.)

(Eingegangen am 15. März.)

Ueber das Verhalten der drei isomeren Diazobenzoë-  
säuren gegen Alkohole.

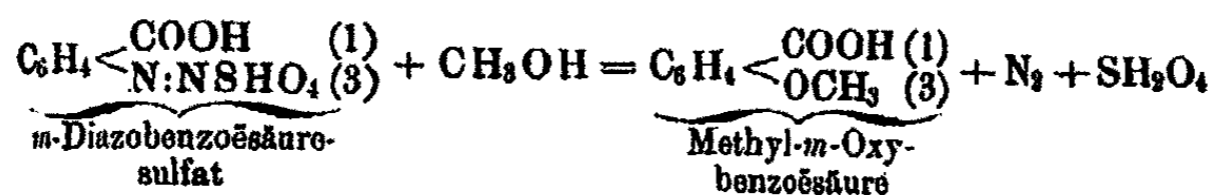
Die im Nachstehenden angeführten Beobachtungen sind einer grösseren, schon vor sehr langer Zeit begonnenen, aber immer noch nicht vollendeten Abhandlung über die Diazoverbindungen der aromatischen Amidosäuren entnommen. Wenn ich dieselben hier auszugsweise vorläufig mittheile, so geschieht dieses deshalb, weil ich ersehen habe, dass neuerdings in ähnlicher Richtung auch wieder von anderer Seite gearbeitet wird<sup>1)</sup> und ich gerne meinen betreffenden Fachgenossen eine etwaige unnöthige Wiederholung meiner Versuche ersparen möchte.

Ich habe bis jetzt nur das Verhalten der drei isomeren Diazobenzoësäuren gegen Methylalkohol, Aethylalkohol und Phenol einer genaueren Prüfung unterworfen. Bei Anwendung der beiden erst-erwähnten Alkohole geschah die Einwirkung einfach der Art, dass ein Theil der Diazobenzoësäure, in Form ihres schwefelsauren Salzes, mit etwa 10 Theilen sehr starkem Methyl- oder Aethylalkohol gemischt und die Mischung dann so lange auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis keine Stickstoffentwicklung mehr bemerkbar war. Darauf wurde der überschüssige Alkohol vollends abdestillirt und die im Rückstande verbleibenden Producte dann in zweckentsprechender Weise gereinigt. Etwas abweichend verfuhr man bei der Anwendung von Phenol. Von diesem wurden 2—3 Theile zum Schmelzen erhitzt, mit ihm dann ein Theil der betreffenden schwefelsauren Diazobenzoësäure zu einem Brei verrieben und das Ganze nun in einem geräumigen Kolbes, unter Umschütteln, bis zum Eintreten der stets sehr stürmisch verlaufenden Reaction gelinde erwärmt. Nach Beendigung der letzteren wurde die syrupartige, stark röthlich gefärbte Masse zur Entfernung des überschüssigen Phenols längere Zeit mit Wasser zum Kochen erhitzt und die hinterbleibenden Producte dann, wie weiter unten angegeben, vollkommen rein gewonnen.

<sup>1)</sup> Vergl. Remsen und Orndorff, Amer. Chem. Journ. 9, 387.

I. Zersetzung der 3 isomeren schwefelsauren Diazobenzoösäuren mit Methylalkohol.

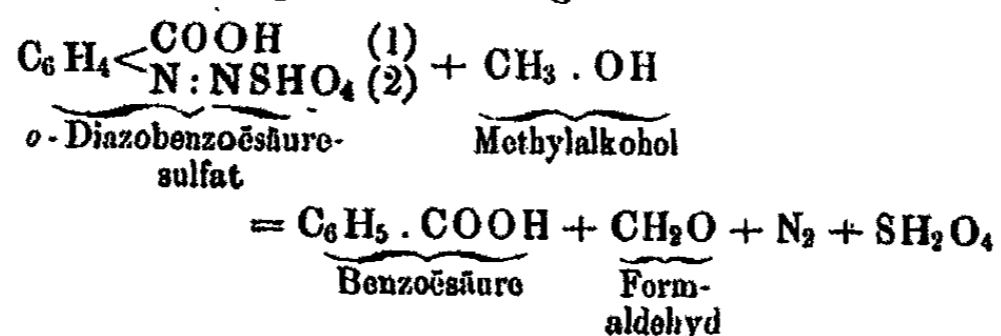
a) Meta-Diazobenzoösäuresulfat. Es wurde beim Kochen mit Methylalkohol vollständig in Methyl-*m*-Oxybenzoösäure übergeführt, nach folgender Gleichung:



Die entstandene Methyl-*m*-Oxybenzoösäure krystallisierte in weissen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen, bei 107° schmelzenden Nadeln.

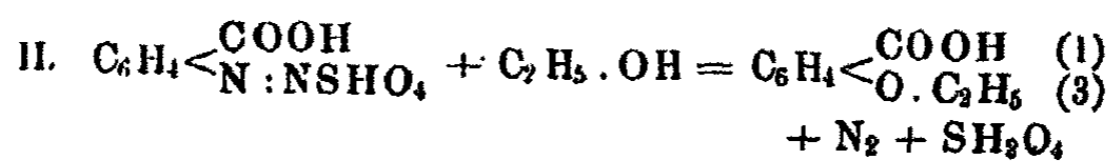
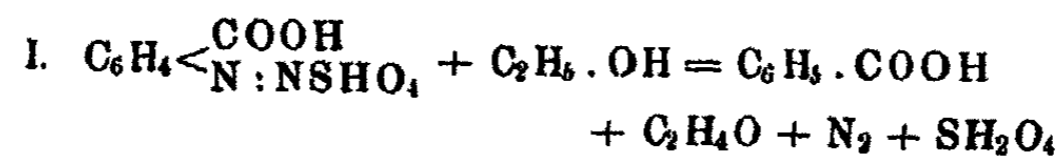
b) Para-Diazobenzoösäuresulfat. Dasselbe lieferte nur Methyl-*p*-Oxybenzoösäure (Anissäure), deren Schmelzpunkt bei 183 bis 184° gefunden wurde.

c) Ortho-Diazobenzoösäuresulfat. Bei seiner Zersetzung entstand keine Spur Methyl-*o*-Oxybenzoösäure sondern nur Benzoösäure, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



II. Zersetzung der 3 isomeren schwefelsauren Diazobenzoösäuren mit Aethylalkohol.

a) Meta-Diazobenzoösäuresulfat. Bei seiner Umsetzung mit Aethylalkohol finden gleichzeitig zwei verschiedene Prozesse statt, als deren Resultat eine Mischung von Benzoösäure und Aethyl-*m*-Oxybenzoösäure erhalten wird, nämlich:



Die Trennung dieser beiden Säuren kann leicht durch Umkrystallisieren aus Wasser bewerkstelligt werden, indem darin, in der Kälte, die Benzoösäure ziemlich leicht, die Aethyl-*m*-oxybenzoösäure aber fast ganz unlöslich ist. Nach vollständiger Reinigung bildete die

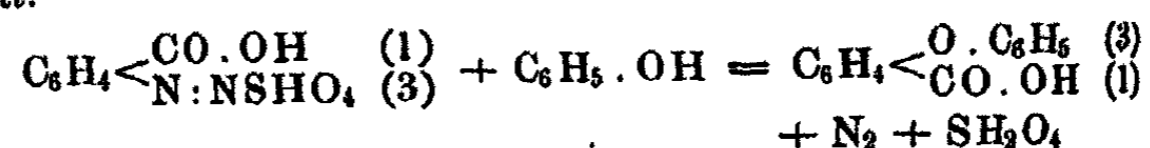
letztere weisse, gekrümmte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 137° lag. Zu bemerken wäre noch, dass ihre hier beschriebene Bildungsweise früher auch schon von Fittica<sup>1)</sup> beobachtet worden ist.

b) Para-Diazobenzoësäuresulfat. Auch bei ihm verläuft die Umsetzung gleichzeitig nach zwei verschiedenen Gleichungen, unter Bildung eines Gemisches von Benzoësäure und Aethyl-*p*-oxybenzoësäure, welche beiden Säuren, wie zuvor beschrieben, vermittelt Wasser ohne Schwierigkeit von einander getrennt werden können. Nach genügender Reinigung zeigten sie alle die ihnen zugehörigen Eigenschaften, so namentlich auch die richtigen Schmelzpunkte nämlich 121° und 107° beziehungsweise.

c) Ortho-Diazobenzoësäuresulfat. Es wird bei der in Rede stehenden Reaction genau so wie bei Anwendung von Methylalkohol vollständig in Benzoësäure übergeführt.

#### Zersetzung der drei isomeren schwefelsauren Diazobenzoësäuren mit Phenol.

a) Meta-Diazobenzoësäuresulfat. Es entsteht bei seiner Umsetzung mit Phenol die bis jetzt noch nicht bekannt gewordene Phenyl-*m*-oxybenzoësäure, die aber stets mit einer geringen Menge einer harzigen Substanz verunreinigt ist, welche letztere sich jedoch leicht durch Behandlung der rohen Säure mit etwas verdünntem Alkohol entfernen lässt. Ihre Bildung findet nach folgender Gleichung statt:



Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist, mit Anwendung von Thierkohle, vollständig gereinigte Phenyl-*m*-oxybenzoësäure bildet lange, weisse Nadeln, die auch in kochendem Wasser fast ganz unlöslich sind, von Alkohol und Aether aber schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen werden. Sie schmilzt bei 145° und ist, wenigstens in kleinen Quantitäten, ohne eine Zersetzung zu erleiden destillirbar. Ihr Baryumsalz krystallisirt in kleinen, weissen undeutlichen Blättchen, deren Zusammensetzung im lufttrockenen Zustande der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO.O} \end{array})_2 \text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  entspricht.

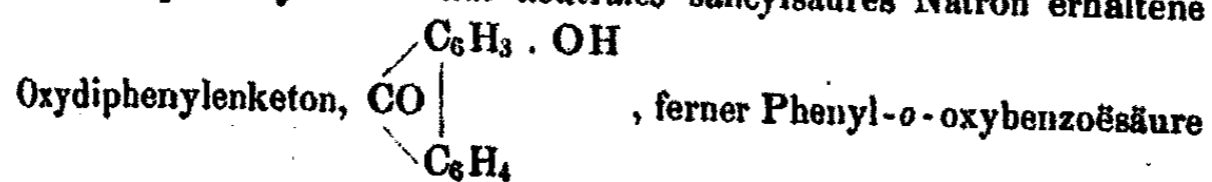
b) Para-Diazobenzoësäuresulfat. Es bildet sich daraus die Phenyl-*p*-oxybenzoësäure, welche bereits von Klepl<sup>2)</sup> beschrieben und von ihm bei der Destillation des »Paraoxybenzids«,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2$ , erhalten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1209.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 28, 200.

wurde. Die nach meiner Methode dargestellte Säure stimmte mit der Klepl'schen in allen ihren Eigenschaften, einschliesslich ihres Schmelzpunktes, der bei 160° liegend gefunden wurde, auf's Genaueste überein.

c) Ortho-Diazobenzoësäuresulfat. Seine Umsetzung mit Phenol ist viel verwickelter als diejenige der beiden ihm isomeren Sulfate, denn es werden dabei nicht weniger als 3 verschiedene Verbindungen gebildet, nämlich das von Richter<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures Natron erhaltene



und eine neue, wie es scheint, mit der letzteren isomere Säure, die ich jedoch noch nicht hinreichend genau untersucht habe. Die Trennung dieser Körper geschieht, indem man das von Phenol möglichst befreite, rohe Product der Reaction mit verdünnter Sodalösung digerirt, nach dem Erkalten von dem unlöslich bleibenden, anfangs öligen, allmählich aber krystallinisch erstarrenden Oxydiphenylketon abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, durch welche die darin gelösten Säuren wieder ausgefällt werden. Um diese von einander zu scheiden, löst man sie in viel kochendem Wasser auf, entfärbt mit Thierkohle und filtrirt, worauf sich beim nachherigen Erkalten des Filtrats die Phenyl-*o*-oxybenzoësäure nahezu vollständig abscheidet, wogegen die andere Säure in Lösung verbleibt und nach deren Eindampfen ebenfalls in Krystallen erhalten wird. Zur vollständigen Reinigung müssen beide Säuren noch mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

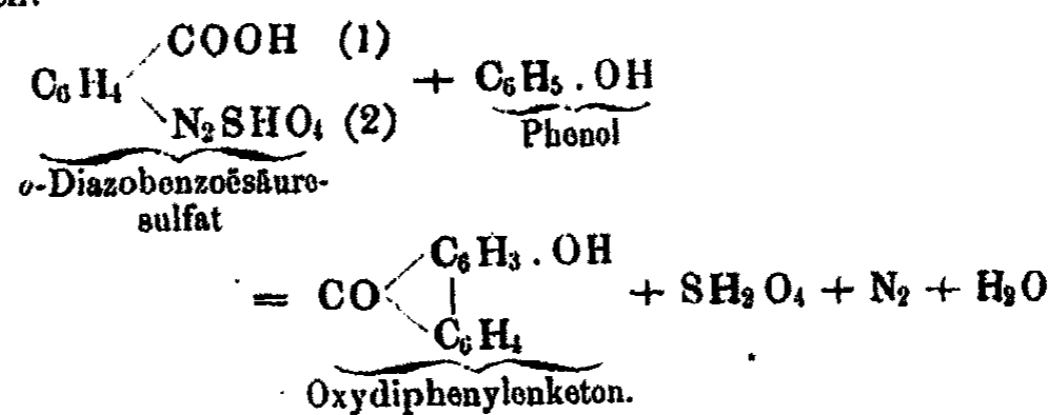
Folgendes sind die Eigenschaften der bei der in Rede stehenden Reaction gebildeten Verbindungen:



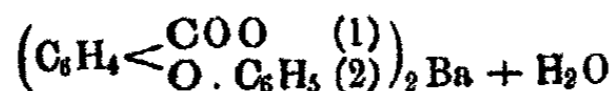
Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in heissem Alkohol, und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren daraus leicht rein erhalten werden, in welchem Zustande es dann vollkommen weisse Nadeln bildet, deren Schmelzpunkt bei 96° liegt und die ohne eine Zersetzung zu erleiden destillirbar sind. Obgleich diese Schmelztemperatur um 5° höher ist als diejenige, welche Richter für das von ihm dargestellte Oxydiphenylketon gefunden hat, so nehme ich doch keinen Anstand, es mit dem meinigen für identisch zu erklären.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 28, 294.

Die Bildung des letzteren kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden:



Phenyl-*o*-Oxybenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH (1)} \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \text{ (2)} \end{array}$ . Dieselbe ist selbst in heissem Wasser nur sehr schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten nach vorhergegangener Trübung in glänzend weissen, rhombischen Blättchen so gut wie vollständig wieder aus. Von Alkohol und Aether wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen. Sie hat einen schwach süssen und zugleich etwas kratzenden Geschmack und schmilzt bei 113°. Es ergiebt sich aus diesen Angaben, dass diese Säure, welche ich, beiläufig gesagt, schon seit mehreren Jahren in meinem Besitze habe, identisch ist mit der Phenylsalicylsäure, die Graebe auf andere Weise erhalten und in dem mir zuletzt zugekommenen Hefte dieser Berichte beschrieben hat. Ihr Baryumsalz krystallisirt in weissen, in heissem Wasser leicht löslichen Warzen, die nach der Formel



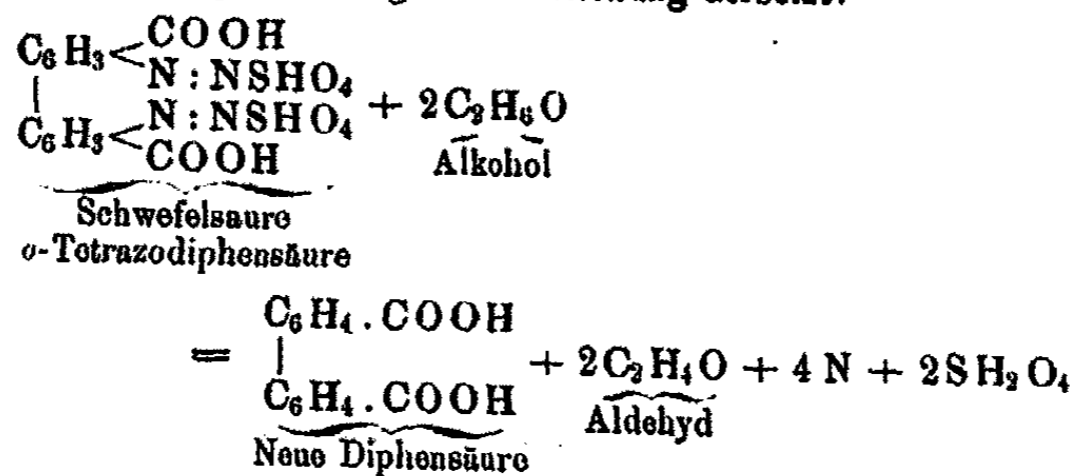
zusammengesetzt sind.

Neue Säure. Dieselbe bildet weisse glänzende Nadeln, oder auch kleine sechseitige Prismen, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 205° schmelzen. Wie bereits erwähnt, scheint diese Säure isomer zu sein mit der zuvor beschriebenen, welche Vermuthung jedoch noch sehr der Begründung bedarf.

Anhangsweise sei hier noch eines Versuchs über die Einwirkung von Aethylalkohol auf schwefelsaure *o*-Tetrazodiphensäure erwähnt. Letztere Verbindung entsteht sehr leicht, wenn man einen dicken, wässrigen Brei des schwefelsauren Salzes der früher von mir kurz beschriebenen<sup>1)</sup> *o*-Diamidodiphensäure unter guter Abkühlung so lange mit einem Strom salpetriger Säure behandelt, bis er vollständig gelöst ist, und die Lösung dann mit starkem Alkohol versetzt, durch welchen sie in kleinen, röthlichweissen, zu Sternchen vereinigten Blättchen ausgefällt wird. Erwärmt man dieselbe einige Zeit mit etwa der

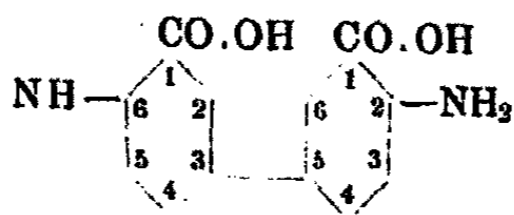
<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1612.

20fachen Menge Aethylalkohol auf dem Wasserbade, so wird sie allmählich vollständig nach folgender Gleichung zersetzt:



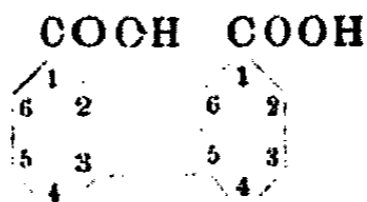
Der grösste Theil der gebildeten neuen Diphensäure scheidet sich, beim nachherigen Erkalten der Lösung, sofort krystallinisch ab. Man gewinnt sie vollständig rein, indem man sie in ihr Baryumsalz überführt, dieses aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt und sie aus seiner heissen verdünnten wässrigen Lösung wieder ausfällt. In kaltem Wasser ist sie nahezu ganz unlöslich und auch nur sehr wenig in kochendem, wogegen sie von heissem Alkohol, Aether und Chloroform viel leichter aufgenommen wird. Beim Ausfällen aus ihrer verdünnten ammoniakalischen Auflösung erhält man sie in weissen, mikroskopisch kleinen Nadelchen, aus kochendem Alkohol aber schießt sie in kleinen Blättchen an. Sie schmilzt erst über 340° zu einem fast farblosen Oel, das ohne eine Zersetzung zu erleiden destillirbar ist. Ihr Baryumsalz ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, krystallisirt daraus aber nur sehr allmählich und unvollständig wieder aus und zwar in Warzen

von der Zusammensetzung  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \cdot \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \cdot \end{array} \text{Ba} + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Wird seine wässrige Lösung kochend eingedampft, so scheidet es sich in Nadelchen ab, die nur  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser enthalten. Der trocknen Destillation unterworfen liefert es bei 70° schmelzendes Diphenyl und kohlen-saures Baryum. Da die o-Diamidodiphensäure aus Orthonitrobenzoësäure entsteht und sich bei der Destillation ihres Baryumsalzes glatt in Kohlensäure und Benzidin zerlegt<sup>1)</sup>, so ergibt sich daraus, dass ihre Constitution dem Bilde



<sup>1)</sup> Vergl. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, I. Aufl., S. 775.  
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XXI.

entsprechen muss, während diejenige der aus ihr, vermittelt ihrer Tetrazoverbindung, entstehenden neuen Diphensäure durch



auszudrücken ist.

### 177. Emil Fischer: Ueber die Hydrazone.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. März.)

Die Verbindungen der Hydrazine mit den Aldehyden und Ketonen sind in neuerer Zeit so häufig Gegenstand des Versuchs und der Discussion gewesen, dass es zweckmässig scheint, dafür einen besonderen Klassennamen einzuführen. Die Nomenclatur der Hydrazine habe ich so viel mir möglich derjenigen der Amine nachgebildet.

So wurden die Verbindungen des Phenylhydrazins mit dem Aethyl- und Benzaldehyd als

Aethylidenphenylhydrazin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und  
Benzylidenphenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

bezeichnet.

Für die entsprechenden Derivate der Ketone war diese Nomenclatur nicht anzuwenden; deshalb wurde hier einfach der Name des Ketons mit dem der Base verbunden, z. B.

Acetonphenylhydrazin,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und

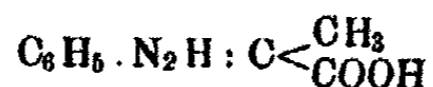
Phenylhydrazinbrenztraubensäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{HO}_2\text{C} \end{array} > \text{C} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Der einzelne Körper lässt sich so leicht bezeichnen; für die ganze Klasse blieb aber nur das schwerfällige Wort Hydrazinverbindung.

Offenbar aus Gründen der Bequemlichkeit haben deshalb verschiedene Fachgenossen diese Verbindungen Hydrazide genannt. [Das Wort passt aber hier nicht.

Hydrazid entspricht dem Amid. Phenylhydrazid ist also die Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2$ . Acetylphenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ , ist das Phenylhydrazid der Essigsäure, während die Phenylhydrazidoessigsäure als Analogon der Amidoessigsäure die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  hat.

Das Phenylhydrazid der Brenztraubensäure wäre also die noch unbekannte Verbindung  $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ , während man unrichtiger Weise mit diesem Namen das Condensationsproduct

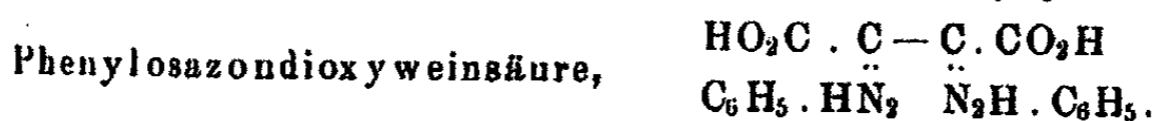
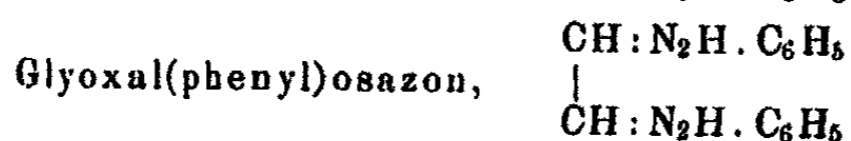
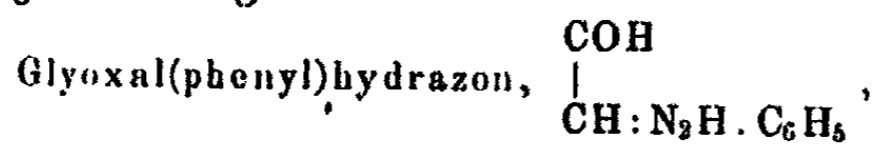


bezeichnet.

Um jeden Irrthum auszuschliessen, schlage ich nun für die Verbindungen der Hydrazine mit den Aldehyden und Ketonen den Namen Hydrazone<sup>1)</sup> vor.

In den bisher gebrauchten Wörtern Acetonphenylhydrazin, Acetonmethylphenylhydrazin, Phenylhydrazinbrenztraubensäure u. s. w. ist nur der eine Buchstabe »ic« in »oc« zu verwandeln und der Name erinnert zugleich an die Azokörper, mit welchen die Hydrazone isomer sind. Für die Doppelhydrazone mit benachbarten Hydrazongruppen wurde früher der Name »Osazone« vorgeschlagen, welcher bleiben kann.

Da fast nur das Phenylhydrazin als Reagens benutzt wird, so kann man in der Regel das Wort Phenyl auslassen und kurzweg von dem Hydrazon und Osazon eines Aldehyds oder Ketons sprechen. So ergeben sich folgende Namen:



Ist der Doppelaldehyd beziehungsweise das Keton, von welchem das Osazon sich ableitet, unbekannt, so kann man den Namen des letzteren aus demjenigen des Alkohols bilden. So sind die Wörter Glucosazon, Glycerosazon u. s. w. entstanden. Verbindungen, welche die Hydrazongruppe zweimal, aber nicht benachbart enthalten, werden zweckmässig als Dihydrazone bezeichnet.

<sup>1)</sup> Auf meine Veranlassung hat H. Laubmann diesen Namen bereits bei einigen Verbindungen gebraucht (Ann. Chem. Pharm. 243, 244).

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte XX, 835. Ziegler und Locher geben der Verbindung den Namen Monophenylizindioxyweinsäure, wobei sie sich auf das Beispiel von L. Knorr berufen, welcher die Phenylhydrazone früher einmal als Phenylizine bezeichnete. Sie haben aber übersehen, dass der Vorschlag Knorr's auf einer Ansicht über die Constitution der Hydrazone fusst, welche inzwischen sehr unwahrscheinlich geworden ist.



## Constitution der Hydrazone und Osazone.

Dass die Hydrazone isomer und nicht identisch seien mit den Azoverbindungen, ist mir niemals zweifelhaft gewesen. Da aber diese Frage in einzelnen Fällen noch jetzt von anderer Seite als eine offene betrachtet wird, so will ich die Gründe zusammenstellen, welche mich von Anfang an bestimmten, die Hydrazone als eine neue Körperklasse zu behandeln.

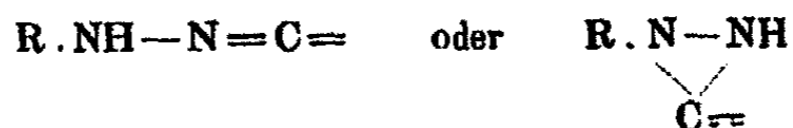
1. Die Hydrazonbildung erfolgt ganz gleich bei den primären und secundären Hydrazinen; bei den letzteren ist aber die Entstehung einer Azoverbindung ausgeschlossen.

2) Die meisten Hydrazone regenerieren beim Kochen mit Säuren die Hydrazinbase; nur in einzelnen Fällen entstehen statt dessen Indole.

Eine solche Zersetzung ist zwar denkbar, aber wenig wahrscheinlich für die Azokörper.

3) Das Hydrazon des Acetaldehyds ist isomer mit dem Azophenyläthyl (Benzolazoäthan).

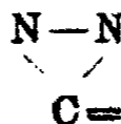
Dagegen liess ich es früher<sup>1)</sup> unentschieden, ob die Hydrazone der primären Basen nach Formel



constituirt seien.

Für die erste Formel spricht die Aehnlichkeit mit den Hydrazone der unsymmetrischen secundären Basen, für welche nur die Formel  $\text{R}_2:\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{}$  in Betracht kommt.

Allerdings verbinden sich auch die Hydrazokörper mit den Aldehyden<sup>2)</sup> und Ketonen<sup>3)</sup>, aber die Vereinigung erfolgt doch sehr viel schwieriger als bei den isomeren Basen, und gerade diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Atomgruppe  $\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{}$  leichter entsteht und stabiler ist, als die Gruppe



Zur Zeit, als ich diese Frage zuerst besprach, bestand aber ein anderer Grund gegen die Annahme, dass die Hydrazone der primären und der unsymmetrischen secundären Basen gleich constituirt seien. Das war die merkwürdige Verschiedenheit der Hydrazone der Brentraubensäure beim Erwärmen mit Säuren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2846.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2239.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1771 u. 2140.

Während die Verbindung des Methylphenylhydrazins dabei äusserst leicht in eine Indolcarbonsäure übergeführt wird, schien eine ähnliche Verwandlung der Phenylhydrazonbrenztraubensäure nicht möglich zu sein.

Dieser Unterschied ist inzwischen durch die Beobachtung beseitigt worden, dass sämtliche Hydrazone unter den richtigen Bedingungen in Indole verwandelt werden können.

Ich habe seitdem die Ansicht, dass die Phenylhydrazone allgemein nach der Formel  $C_6H_5 \cdot NH-N=C=$  constituirt sind; den directen Beweis dafür durch Methylierung des Aceton- oder Acetaldehydhydrazons zu liefern, ist mir aber nicht gelungen, weil die Reaction in anderem Sinne verläuft.

Mit besserem Erfolge hat Philips<sup>1)</sup> das Benzylidenphenylhydrazin in derselben Richtung untersucht. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des Hydrazons erhielt er dieselbe Verbindung, wie durch Combination des  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazins mit Benzaldehyd.

Diese Thatsache ergänzt die oben angeführten Gründe, und so lange keine Gegengründe gefunden sind, wird man der Hydrazonformel  $R \cdot NH-N=C=$  gerne den Vorzug geben.

Dasselbe gilt von den Osazonen, welche nach der Art der Bildung wie nach ihren Reactionen nichts anderes als Doppelhydrazone sind.

#### Schmelzpunkte der Hydrazone.

Für die Isolirung und Erkennung von Aldehyden oder Ketonen sind die Phenylhydrazone jetzt vielfach in Gebrauch.

Bei den festen Producten genügt in der Regel die Bestimmung des Schmelzpunktes. Dabei ist aber zu beachten, dass viele Hydrazone unter Zersetzung schmelzen. Man erhält hier, wie ich früher<sup>2)</sup> schon hervorhob, nur dann constante Schmelzpunkte, wenn die im Capillarrohr befindliche Probe möglichst rasch erhitzt wird.

Ein Beispiel der Art bietet die Phenylhydrazonbrenztraubensäure. Der von mir angegebene<sup>3)</sup> Schmelzpunkt  $192^{\circ}$  gilt nur für rasches Erhitzen. Bei langsamer Steigerung der Temperatur tritt schon unter dem eigentlichen Schmelzpunkte eine allmähliche Zersetzung ein und die Producte der letzteren bringen die noch unveränderte Substanz früher zum Schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2487.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 827.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 578.

Offenbar aus dem Grunde fanden die Herren Japp und Klingemann<sup>1)</sup>, welche sowohl meine corrigirte<sup>2)</sup> Angabe über den Schmelzpunkt, wie die Bemerkung über die Art des Erhitzens<sup>3)</sup> übersehen haben, den Schmelzpunkt der Verbindung bei 182° und später bei 185°.

**178. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. III.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. März.)

Die Ueberführung in die schwer löslichen und gut krystallisirenden Osazone ist unzweifelhaft das bequemste Mittel, um die bekannten Zuckerarten zu erkennen, sowie neue Körper dieser Klasse zu isoliren und ihre Zusammensetzung festzustellen. Die Vortheile der Methode, welche schon an verschiedenen Beispielen früher dargethan wurden, sind so gross, dass ich es nicht unterlassen habe, dieselbe zur Prüfung einiger zweifelhafter Zuckerarten zu benutzen.

**Phlórose.**

Mit diesem Namen bezeichnet Hesse<sup>4)</sup> den Zucker, welcher aus Phloridzin durch Kochen mit Säuren entsteht. Derselbe sei der Dextrose sehr ähnlich, unterscheide sich aber durch das geringere Drehungsvermögen. Die Hydrazinprobe ergiebt die Identität der Phlórose und Dextrose. Ich habe dieselbe angestellt, bevor ich Kenntniss hatte von der Arbeit Rennie's<sup>5)</sup>, welcher den gleichen Versuch ausgeführt hat. Meine Beobachtungen fallen mit den Angaben Rennie's zusammen.

**Crocose.**

Sowohl der Farbstoff wie der Bitterstoff des Saffrans liefern beim Erwärmen mit Säuren einen rechtsdrehenden Zucker, welcher von Kayser<sup>6)</sup> Crocose genannt wird und nur das halbe Reductionsvermögen der Dextrose haben soll. Auf meine Veranlassung hat

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3285; vergl. V. Meyer, diese Berichte XXI, 18.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 578.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 827.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 192, 173.

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. 1887, 636.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XVII, 2232.

Hr. O. Nastvogel denselben mit Phenylhydrazin geprüft. Zu dem Zwecke wurde Safran (von *Crocus electus*), nach sorgfältiger Behandlung mit Aether, mit Wasser ausgelaugt und die filtrirte Lösung mit verdünnter Salzsäure erwärmt, bis das Crocetin sich in rothen Flocken völlig abgeschieden hatte. Das mit Thierkohle behandelte und neutralisirte Filtrat gab beim Erwärmen mit Phenylhydrazin einen reichlichen Niederschlag von Phenylglucosazon (Schmelzpunkt 205°).

Hiernach besteht die sogenannte Crocose jedenfalls zum Theil aus Dextrose; ob darin noch ein anderer Zucker enthalten ist, lasse ich unentschieden.

#### Formose.

Das aus Formaldehyd und Calciumhydroxyd entstehende zuckerähnliche Product, welches zuerst von Butlerow<sup>1)</sup> beobachtet wurde, soll nach O. Loew<sup>2)</sup> ein einheitlicher Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$  sein, welchem er den Namen Formose beilegt.

Das einzige krystallisirende Derivat dieser Formose ist ihr Osazon. Dasselbe soll nach den Analysen von Loew die Formel  $C_{18}H_{22}N_4O_3$  haben, also ein Sauerstoffatom weniger enthalten als die Osazone der gewöhnlichen Zuckerarten. Da diese Angabe mit meinen Beobachtungen über die Bildung der Osazone in Widerspruch steht, so habe ich die Versuche des Hrn. Loew wiederholt und bin dabei zu wesentlich anderen Resultaten gelangt.

Das von Hrn. Loew analysirte Phenylformosazon ist ein Gemenge von mindestens zwei, wahrscheinlich aber drei oder vier Osazonen. Eins dieser Producte hat die Zusammensetzung  $C_{18}H_{22}N_4O_4$ , ist also das normale Osazon einer Zuckerart  $C_6H_{12}O_6$ .

Für die Darstellung des Formosazons wurde sowohl die nach Loew gereinigte Formose wie das Rohproduct, welches durch Einwirkung von Kalk auf Formaldehyd entsteht, direct verwandt. Das Resultat war in beiden Fällen dasselbe. Erhitzt man eine nicht zu verdünnte Formoselösung (5—10 pCt.) mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron einige Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein dunkles Oel ab. Seine Menge vermehrt sich beim Erkalten beträchtlich und das Product erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Dasselbe wurde filtrirt, mit Wasser gewaschen, auf Thonellern flüchtig getrocknet und dann mehrmals mit kaltem Benzol sorgfältig ausgelaugt. Dabei bleibt ein gelbes grösstentheils krystallinisches Pulver zurück, welches ungefähr zwischen 100—110° schmilzt. Dasselbe ist ein Gemenge verschiedener Körper, welche sich durch ihre Löslichkeit in Aether und Essigäther unterscheiden. Den leichter löslichen Theil habe ich in annähernd reinem Zustande erhalten. Ich

<sup>1)</sup> Compt. rend. 53, 145.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 33, 321.

will dafür den Namen Phenylformosazon beibehalten. Zur Isolirung desselben wird das oben erwähnte rohe Formosazon, nachdem es mit Benzol behandelt ist, zunächst mit ziemlich viel Aether ausgeschüttelt. Dabei geht ein beträchtlicher Theil des Formosazons in Lösung. Der Rückstand wird in heissem Essigäther gelöst; aus der concentrirten Lösung fällt bei längerem Stehen das schwer lösliche Product heraus, während Formosazon in der Mutterlauge bleibt.

Beim Verdampfen der ätherischen oder Essigäther-Mutterlauge bleibt das Formosazon als dunkles, bald erstarrendes Oel zurück. Dasselbe wird mit der 300fachen Menge Wasser ausgekocht. Das Filtrat scheidet beim Erkalten das Formosazon in sehr feinen gelben Nadeln ab. Im Vacuum getrocknet, haben dieselben die Zusammensetzung  $C_{18}H_{22}N_4O_4$ .

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60.33	60.34	60.09	60.42 pCt.
H	6.15	6.29	6.27	6.31 »
N	15.64	15.88	15.84	— »

Die Präparate stammen von verschiedenen Darstellungen her, No. II war nochmals aus heissem Benzol umkrystallisirt und ebenfalls im Vacuum getrocknet. Das Product fängt gegen  $130^{\circ}$  an zu sintern und schmilzt vollständig gegen  $144^{\circ}$ . Es ist demnach noch keine ganz einheitliche Substanz. Ich zweifle aber doch nicht daran, dass die oben angegebene Formel dem Haupttheil des Gemenges zugehört, vielleicht ist das Schwanken des Schmelzpunktes nur durch die Beimischung einer isomeren Verbindung bedingt. Das Phenylformosazon ist in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich. Von Alkohol und Essigäther wird es sehr leicht, von heissem Benzol viel schwerer gelöst.

Der in Aether und Essigäther schwer lösliche Theil des rohen Osazons kann jedenfalls viel weniger als einheitlicher Körper betrachtet werden. Durch öfteres Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt bis gegen  $200^{\circ}$ . Wahrscheinlich liegt hier ein Gemenge von verschiedenen Osazonen vor.

Die Analysen des Products ergaben Zahlen, welche ungefähr in der Mitte zwischen den Werthen liegen, welche sich für die Formeln  $C_{17}H_{20}N_4O_3$  und  $C_{18}H_{22}N_4O_4$  berechnen.

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_4O_3$	Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$	Gefunden	
			I.	II.
C	62.2	60.33	61.01	61.10 pCt.
H	6.1	6.15	6.33	6.26 »
N	17.1	15.64	16.5	— »

Das Product ist in Essigäther schwer, in Alkohol etwas leichter löslich.

Endlich habe ich noch ein drittes Osazon beobachtet, welches durch seinen Schmelzpunkt, der über  $204^{\circ}$  liegt und durch seine sehr geringe Löslichkeit in heissem Alkohol an das Phenylglukosazon und an das  $\alpha$ -Phenylakrosazon erinnert. Dasselbe ist in dem rohen Formosazon nur in geringer Menge enthalten. Es bleibt beim Auskochen des Rohproductes mit Wasser zurück und wird durch Auskochen mit kleinen Mengen heissen Alkohols von den leichter löslichen Producten getrennt. Ganz rein habe ich diesen Körper nicht erhalten. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass die sogenannte Formose ein Gemenge von wenigstens drei, wahrscheinlich aber noch mehr Aldehyd- oder Ketonalkoholen ist, dass ferner von diesen Producten eines die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$  besitzt und gerade so wie die Zuckerarten ein normales Osazon  $C_{18}H_{32}N_4O_4$  liefert. Will man den Namen Formose überhaupt beibehalten, so wird man ihn zweckmässig für diesen letzteren in die Klasse der Zuckerarten gehörigen Körper gebrauchen.

Derselbe ist übrigens auch enthalten in dem Methylenitan von Butlerow. Aus dem letzteren entsteht ein Osazon, welches im Wesentlichen dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Product aus Formose. Durch Krystallisation wurde daraus der leicht lösliche Bestandtheil, welcher oben als Formosazon bezeichnet wurde, isolirt. Die neueste Angabe von O. Loew<sup>1)</sup>, dass das Methylenitan kein Osazon liefere und mithin von der Formose ganz verschieden sein müsse, ist hiernach zu berichtigen.

Butlerow gehört also unstreitig die Ehre, aus dem Para-Formaldehyd durch Kalkwasser den ersten der Zuckerklasse angehörigen Körper synthetisch bereitet zu haben. Es gelang ihm aber nicht, das Product rein darzustellen. Sein Methylenitan ist, wie Loew mit Recht hervorhebt, ein Gemenge verschiedener Körper. Die Formose von Loew ist unstreitig schon ein viel reineres Product, und durch die verbesserte Darstellung des Formaldehyds sowie durch die glückliche Abänderung der Condensationsbedingungen hat Hr. Loew sich ebenso unzweifelhafte Verdienste um die Förderung dieser interessanten Synthese erworben. Aber auch seine Formose ist ein Gemenge, dessen Zerlegung in seine Bestandtheile nach dem augenblicklichen Stande unserer Kenntnisse nur mit Hülfe der Osazone möglich scheint. Aus den letzteren aber die Zuckerarten zu regeneriren, ist eine so mühselige Arbeit, dass ich es nicht gewagt habe, dieselbe zu unternehmen.

Bei der Ausführung dieser Versuche bin ich von Hrn. Dr. Rahnenführer auf's Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 37, 205.

179. Robert Otto und Wilhelm Otto:  
 Weitere Beiträge zur Kenntniss der Analogien zwischen alkyl-  
 sulfonirten Fettsäuren und Ketonsäuren.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 13. März.)

In einer kürzlich veröffentlichten Mittheilung<sup>1)</sup> hat der Eine von uns nachgewiesen, dass die alkylsulfonirten Fettsäuren mit aromatischen Alkylen, worin  $\text{SO}_2$  und  $\text{COOH}$  direct mit einander verbunden oder durch 2 Methylenradikale getrennt sind, insofern sich analog den der Ketonspaltung schwer oder nicht zugänglichen  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Ketonsäuren verhalten, als sie sich schwer oder nicht in Kohlendioxyd und Sulfinsäuren bzw. Sulfone spalten lassen, wogegen sich diejenigen jener Säuren, worin die beiden specifischen Radikale durch ein Methylen oder ein monoalkylirtes Methylen getrennt werden, den  $\beta$ -Ketonsäuren an die Seite stellen, weil sie, wie diese leicht in Kohlendioxyd und Ketone zerfallen, sich ebenso leicht in Kohlendioxyd und Sulfone zerlegen lassen.

Um nun Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob diese Gesetzmässigkeiten auch Platz greifen bei alkylsulfonirten Fettsäuren mit Alkylen, welche der Methanreihe angehören, haben wir eine Anzahl derartiger Verbindungen dargestellt und auf ihr in Betracht kommendes Verhalten untersucht. Es mögen im Nachstehenden die Ergebnisse dieser Versuche einen Platz finden.

I. Aethylsulfonacetsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Ueber diese in die Reihe der den  $\beta$ -Ketonsäuren vergleichbaren  $\beta$ -alkylsulfonirten Fettsäuren gehörende Verbindung liegen bereits einige Angaben von P. Claesson vor. Sie entsteht aus der Aethylthioglykolsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat<sup>2)</sup>, ihr Aethyläther bei Einwirkung von Chloressigäther auf äthylsulfinsaures Natrium<sup>3)</sup>.

Der von uns auf letzterem Wege, durch Erhitzen äquimolecularer Mengen der Verbindungen in Alkohol am Rückflusskühler während einiger Tage dargestellte Ester bildete ein dickliches, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches, wie der Phenylsulfonacetsäureester, sich

<sup>1)</sup> R. Otto: Analogien zwischen Ketonsäuren und alkylsulfonirten Fettsäuren; diese Berichte XXI, 89.

<sup>2)</sup> Bull. de la société chimique de Paris XXIII, 447.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] XV, 223.

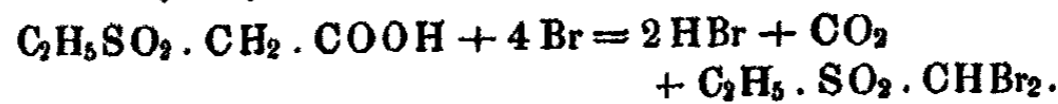
schon in der Kälte in concentrirter Kalilauge unter Erwärmung auflöste und dann dadurch schnell verseift wurde. Die aus der alkalischen Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure durch Aether aufgenommene freie Aethylsulfonacetsäure bildete einen dicken, farblosen und geruchlosen Syrup, der beim Erhitzen im Paraffinbade zwischen 180 und 190° sich unter lebhaftem Aufschäumen in Kohlendioxyd und ein Sulfon zerlegte, welches sich als identisch erwies mit dem von E. Beckmann<sup>1)</sup> durch Oxydation des Methyläthylsulfids dargestellten, bei 36° schmelzenden Methyläthylsulfon:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Das Natriumsalz der Aethylsulfonacetsäure war in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirte aus siedendem, etwa 90procentigem Alkohol in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche nach Kloos stark chromatisch polarisirten und in der Diagonale der rhombischen Fläche auslöschten. In absolutem Alkohol war das Salz, selbst bei Siedhitze, nur wenig löslich. Sowohl das aus absolutem Alkohol, als auch das aus 90procentigem erhaltene Salz erwies sich krystallwasserfrei.

	Berechn.	Gefunden im lufttrockenen Salze.	
Na	13.2	13.3	13.2 pCt.

Schon beim Erhitzen des wasserfreien Salzes für sich auf etwa 130° zersetzt sich dasselbe unter Bildung von Natriumcarbonat und Methyläthylsulfon. Völlig glatt findet diese Sulfonspaltung statt, wenn man das Salz unter Zusatz von freiem Aetzkali nur einige Zeit im Wasserbade erwärmt.

Auch gegen Brom verhält sich die Aethylsulfonacetsäure völlig analog der Phenylsulfonacetsäure. Wie diese dadurch unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das Dibromsubstitut des Methylphenylsulfons, so wird jene unter gleichen Bedingungen in Kohlendioxyd und das Dibromsubstitut des Methyläthylsulfons übergeführt:



Wenn man eine wässrige Lösung der freien Säure oder deren Natriumsalz bei gewöhnlicher Temperatur langsam mit Brom versetzt, so verschwindet dieses fast sofort und es scheidet sich unter Kohlensäureentwicklung ein Oel aus, welches in der Kälte erstarrt und aus heissem Alkohol, worin es reichlich löslich ist, in stark glasglänzenden, bei 54° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die aus dem Dibromsubstitut des Methyläthylsulfons bestehen. Der Process ist beendet, wenn die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, d. h. auf 1 Mol. der Säure 4 Atome Brom zugefügt wurden. Ein Mehr von Brom bleibt ausser Reaction. Bei Anwendung von 2 Atomen Brom entsteht

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] XVII, 455.



ebenfalls, indem die Hälfte der Säure ausser Reaction bleibt, nur das Dibromsubstitut.

0.4161 g desselben gaben 0.2064 g Kohlensäure <sup>1)</sup>.

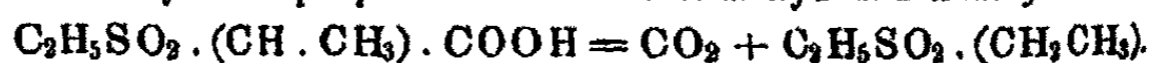
0.2091 g gaben 0.2957 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>3</sub>	13.5	13.5 pCt.
H <sub>5</sub>	2.3	— »
Br <sub>2</sub>	60.2	60.2 »
S	12.0	— »
O <sub>2</sub>	12.0	— »
	100.0	

Durch Zink und Salzsäure wurde die Aethylsulfonacetsäure schnell unter Bildung von Aethylmercaptan reducirt, zum Unterschiede von den alkylsulfonirten Fettsäuren mit aromatischen Radicalen, welche durch dieses Agens keine Veränderung erleiden, nur durch in alkalischer Lösung sich entwickelnden Wasserstoff, Natriumamalgam, unter Abspaltung der Gruppe RSO<sub>2</sub>, schliesslich als Mercaptid, zersetzt werden.

## II. $\alpha$ -Aethylsulfonpropionsäure, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub> · (CH · CH<sub>3</sub>) · COOH.

Auch diese Säure verhält sich analog den der Reihe der  $\beta$ -Keton-säuren entsprechenden  $\beta$ -alkylsulfonirten Fettsäuren mit aromatischen Alkylen. Ihr Aethylester entsteht, aber nicht eben leicht, beim Erhitzen äquimolecularer Mengen von  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäther und äthylsulfinsaurem Natrium in Weingeist am Rückflusskühler <sup>2)</sup>. Er bildet ein ganz schwach ätherisch riechendes, gelbliches, dickflüssiges Oel, welches selbst bei  $-10^{\circ}$  noch nicht starr wird, in Wasser unlöslich ist und in jedem Verhältnisse mit Aether und Alkohol gemischt werden kann. Mittelst concentrirter Kalilauge war die Verbindung ausnehmend leicht verseifbar — sie löste sich darin sofort und schon in der Kälte. Die aus der alkalischen Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Schwefelsäure aufgenommene freie Säure bildete ein dickliches, geruchloses, schwach gelb gefärbtes Oel, welches mit Wasser und Alkohol mischbar war. Bei etwa  $200^{\circ}$  zersetzte sich die  $\alpha$ -Aethylsulfonpropionsäure in Kohlendioxyd und Diäthylsulfon:



Das auf diesem Wege erhaltene Sulfon war identisch mit dem u. A. aus Aethylsulfid durch Oxydation entstehenden, und wie jenes bei  $70^{\circ}$  schmelzendem Sulfon.

<sup>1)</sup> Die Wasserbestimmung ging verloren.

<sup>2)</sup> Dem Reactionsproducte etwa nach beigemengter  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester lässt sich durch Erwärmen desselben im Wasserbade in offener Schale unschwer verflüchtigen.

Die gleiche und in diesem Falle völlig glatte Spaltung erfuhr die Säure beim Erhitzen mit Kalilauge im geschlossenen Rohre auf etwa 150°.

Das bei dieser Gelegenheit von uns dargestellte Natriumsalz der  $\alpha$ -Aethylsulfonpropionsäure blieb aus der wässrigen Lösung als sehr leicht, auch in Weingeist, lösliche gummiartige Masse zurück. Aus der wässrigen Lösung wurde das Salz durch Kalilauge ölig abgetrennt.

Durch Einwirkung von Brom auf die concentrirte wässrige Lösung der  $\alpha$ -Aethylsulfonpropionsäure schied sich ein Oel aus, welches auf Zusatz von Natriumcarbonat sich leicht wieder löste. Der alkalischen Flüssigkeit konnte durch Aether nichts entzogen werden. Beweis dafür, dass das Brom, wenn überhaupt, lediglich substituierend, aber nicht gleichzeitig spaltend, unter Bildung von gebromtem Sulfon und Kohlendioxyd, eingewirkt haben konnte. Wir bemerken hier, dass ebenso die der  $\alpha$ -Aethylsulfonpropionsäure entsprechende Phenylsulfonpropionsäure nach Versuchen des Hrn. Engelhardt, über welche bei einer anderen Gelegenheit berichtet werden soll, durch Einwirkung von Brom und auch von Chlor nur in Substitute verwandelt wird, keineswegs aber einer Sulfonspaltung unterliegt.

### III. $\beta$ -Aethylsulfonpropionsäure, $C_2H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Aequimoleculare Mengen von  $\beta$ -Jodpropionsäure und äthylsulfinsaurem Natrium wurden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt. Unter Bildung von Jodnatrium resultirte in etwa 3 Stunden eine mit Wasser klar mischbare Flüssigkeit, welcher, nach dem Verjagen des Alkohols und Uebersättigen mit Salzsäure, Aether ein stark jodhaltiges Oel entzog, das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch erstarrte und aus der unreinen  $\beta$ -Aethylsulfonpropionsäure bestand. Zu ihrer Reinigung wurde die Säure in wässrige Lösung übergeführt und diese bis zur Entfärbung im Sieden gehalten; die Verbindung hinterblieb aus der farblosen Flüssigkeit beim Verdunsten im Wasserbade in Gestalt einer faserig-krystallinischen Masse, die nach dem Pressen zwischen Papier durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser kleine, lebhaft glasglänzende Blättchen lieferte<sup>1)</sup>, welche in Alkohol und auch in Aether sehr leicht löslich waren und bei 112° schmolzen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Oder schiefe auslöschende Aggregate; an den isolirten Individuen, welche Zwillinge sind, beobachtete mein Colleague Dr. Kloos Begrenzungen durch parallele Krystallkanten; die optische Orientirung liegt schiefe gegen die begrenzenden Kanten.

<sup>2)</sup> Auffallender Weise schmilzt auch die  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure fast bei derselben Temperatur, bei 112—113°.

Das Natriumsalz der  $\beta$ -Aethylsulfonpropionsäure war in Wasser und auch in Weingeist sehr leicht löslich. Die siedend heiss gesättigte Lösung des Salzes in absolutem Alkohol erstarrte beim Erkalten zu einem Brei kleiner glasglänzender Blättchen. Natronlauge schied das Salz aus seiner wässrigen Lösung ölförmig ab.

Die Säure wurde nun mit einem grossen Ueberschuss von Aetzkali längere Zeit auf etwa  $150^{\circ}$  erhitzt; sie blieb unverändert, und der wässrigen Lösung der Masse konnte durch Aether nichts entzogen werden; erst bei  $200^{\circ}$  trat tiefere Zersetzung, unter Bildung von propionsaurem und auch schwefligsaurem Salz ein. Auch beim Destilliren für sich zersetzte sich ein grosser Theil der Säure tiefer, unter Bildung von Mercaptan, Schwefligsäure und anderen nicht näher untersuchten Producten.

Diese Ergebnisse berechtigen zu der Annahme, dass die der einfachsten unter den  $\gamma$ -Ketonsäuren, der Lävulinsäure, vergleichbare äthylsulfonirte Fettsäure, in welcher zwei Methylengruppen die beiden typischen Radikale trennen, ebenso wenig wie die  $\beta$ -Phenylsulfonpropionsäure, der Sulfonspaltung zugänglich ist.

Um Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob das Gesetz der Sulfonspaltung auch bei höheren Gliedern der Reihe, der den  $\beta$ -Ketonsäuren entsprechenden alkylsulfonirten Fettsäuren Platz greift, haben wir schliesslich noch die:

IV.  $\alpha$ -Phenylsulfonnormalbuttersäure,  
 $C_6H_5SO_2 \cdot (CH \cdot C_2H_5) \cdot COOH$ ,

in den Bereich unserer Untersuchungen hereingezogen. Es hat sich dabei ergeben, dass auch diese Säure, worin die beiden specifischen Radikale durch ein äthylirtes Methylen von einander getrennt sind, leicht der Sulfonspaltung unterliegt.

Zur Darstellung der Säure wurde auf folgende Weise verfahren:

Eine Lösung äquimolecularer Menge von  $\alpha$ -Monobromnormalbuttersäure,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$ <sup>1)</sup> und Benzolsulfinsäure wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und dann über freiem Feuer eingedampft, so zwar, dass die dabei saure Reaction annehmende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit durch Natriumcarbonat neutralisirt wurde. Schliesslich wurde die dunkelbraune und nach Pyrotraubensäure riechende trockene Masse noch einige Zeit auf etwa  $100^{\circ}$  erwärmt, dann in Wasser aufgenommen und mit Schwefelsäure übersättigt. Dieser Flüssigkeit entzog nun Aether die  $\alpha$ -Phenylsulfonbuttersäure, im wesentlichen nur neben Benzolsulfinsäure. Zur Beseitigung

<sup>1)</sup> Siedepunkt  $145-160^{\circ}$  bei  $40-60$  mm. Nach Friedel und Machuca soll die Säure bei gewöhnlichem Drucke zwischen  $212$  und  $217^{\circ}$  sieden. (Ann. Chem. Pharm. CXX, 283.)

der letzteren wurde der Rückstand der ätherischen Lösung in Wasser aufgenommen und bis zur völligen Zersetzung der Sulfinssäure in Disulfoxyd und Sulfonsäure gekocht. Nach Beseitigung des wasserunlöslichen Disulfoxyds entzog Aether der wässrigen Flüssigkeit nur die  $\alpha$ -phenylsulfonirte Buttersäure. Diese hinterblieb aus der ätherischen Lösung anfangs in Gestalt einer syrupösen Masse, die nach und nach krystallinisch erstarrte. Diese wurde nach dem Abpressen zwischen Papier in ganz verdünntem Weingeist aufgenommen und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation gebracht. So wurde die Säure in Gestalt stark glasglänzender Nadeln erhalten, die nach Beobachtungen von Hrn. Kloos öfters eine Begrenzung durch zwei stumpfe Endflächen zeigen und parallel zu ihrer Längserstreckung auslöschen, also möglicherweise rhombisch sind. Die raue Begrenzung der Flächen macht eine Messung der Krystalle unmöglich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 123—124°. Sie sind leicht in Aether und Alkohol, weniger in Wasser löslich<sup>1)</sup>.

Baryumsalz. Bleibt aus der wässrigen Lösung als gummiartige Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist, in absoluten Alkohol sich nicht löst. Das Salz ist wasserfrei.

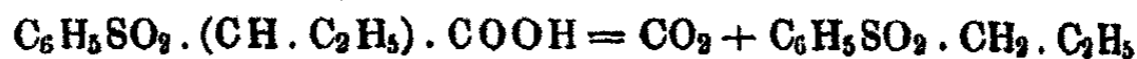
<sup>1)</sup> Die Ausbeute an Säure war eine sehr schlechte; wahrscheinlich weil der grösste Theil des Natriumsalzes der Brombuttersäure für sich zersetzt wird, worauf schon das oben erwähnte Sauerwerden der Salzlösung hindeutet.

Im Anschluss an diesen Versuch haben wir auch benzolsulfinsaures Natrium auf das Natriumsalz der  $\alpha$ -Dibromnormalbuttersäure (vergl. R. Otto, Synthese der Xeronsäure aus  $\alpha$ -Dibromnormalbuttersäure; Ann. Chem. Pharm. CCXXXII, 272) einwirken lassen. Nachdem von dem Einen von uns nachgewiesen worden war, dass sich benzolsulfinsaures Natrium und  $\alpha$ -dichlorpropionsaures Natrium in wässriger Lösung zu Chlornatrium, Natriumcarbonat, Aethyldiphenylsulfon und Aethylidenchlorphenylsulfon:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$  umsetzen (vgl. R. Otto: Ueber Einwirkung der Alkalisalze dihalogensubstituierter Säuren der aliphatischen Reihe auf die gleichen Salze von Sulfinensäuren, diese Berichte XIX, 1835) schien das Studium der etwa zwischen jenen Verbindungen stattfindenden Reaction angezeigt zu sein. Der Versuch, bei welchem wir in wässriger Lösung auf das sulfinsaure Salz (2 Mol.) das dibrombuttersaure Salz (1 Mol.) einwirken liessen, ergab, dass keine wesentliche Wechselwirkung zwischen den Verbindungen stattfand; die neutrale Salzlösung ward nach kurzem Erwärmen sauer, und wurde die neutrale Reaction durch Zusatz von Natronlauge hergestellt, so nahm die Lösung bei weiterem Erwärmen bald wieder saure Reaction an. Als schliesslich die Lösung neutral blieb, entzog ihr Aether nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, ausser einer grossen Menge unveränderter Benzolsulfinsäure, nur eine minimale Menge eines bromfreien, bei 79—80° schmelzenden krystallinischen Körpers. Der Versuch wurde unter Anwendung von etwa 20 g Dibrombuttersäure angestellt. Es scheint hiernach, als wenn unter den obwaltenden Verhältnissen das dibrombuttersaure Salz für sich zersetzt wird.

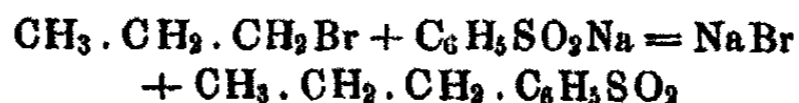
Gefunden im lufttrockenen Salze <sup>1)</sup>	Berechnet
Ba 23.5	24.0 pCt.

Natriumsalz. Bleibt aus wässriger Lösung amorph zurück. Die Lösung scheidet auf Zusatz von concentrirter Kalilauge das Salz ölig ab.

Bei der Destillation zerlegt sich die  $\alpha$ -Phenylsulfonbuttersäure gemäss der Gleichung:



in Kohlendioxyd und Normalpropylphenylsulfon. Dieses krystallisirte aus verdünntem Weingeist in Aggregaten von perlmutterglänzenden Blättchen oder Schüppchen, die bei 44° schmolzen, in Alkohol, auch in Benzol reichlich löslich waren und sich selbst in siedendem Wasser nur wenig lösten. Das Sulfon erwies sich als identisch mit dem synthetisch aus Normalpropylbromid und benzolsulfinsaurem Natrium, durch Erhitzen in Alkohol am Rückflusskühler nach Gleichung:



dargestellten Sulfon<sup>2)</sup>.

Noch leichter, schon bei 100°, erleidet die Phenylsulfonbuttersäure die Sulfonspaltung bei Gegenwart von überschüssigem Aetzkali:

Brom wirkte bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck auf eine wässrige Lösung der Säure nicht ein. Nachdem eine solche mit dem Agens mehrere Tage gestanden hatte und dann durch gelindes Erwärmen von dem Brom befreit war, entzog ihr Aether nur unveränderte Säure.

Die in Vorstehendem entwickelten Thatsachen gestatten den sicheren Schluss, dass die den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ketonensäuren vergleichbaren alkylsulfonirten Fettsäuren, welche der Methanreihe angehörende Alkyle enthalten, den früher nur für die gleichen Säuren mit aromatischen Alkoholradikalen aufgestellten Gesetzen unterworfen sind; sie berechtigen aber wohl auch ohne experimentellen Beweis zu der Annahme, dass ebenso die der  $\alpha$ -Reihe angehörenden Säuren der Formel  $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{COOH}$  mit Alkoholradikalen der Sumpfgasreihe sich den entsprechenden Verbindungen mit aromatischen Alkylen, die Aethylsulfonameisensäure z. B. der Phenylsulfonameisensäure, analog verhalten.

Giebt man diesen Analogieschluss zu, so erlangt das Eingang dieser Abhandlung ausgesprochene Gesetz der Sulfonspaltung ausnahmslos für alle Kategorien der den Ketonensäuren entsprechenden schwefelhaltigen Säuren Gültigkeit.

<sup>1)</sup> Aus concentrirter wässriger Lösung durch Alkohol gefällt.

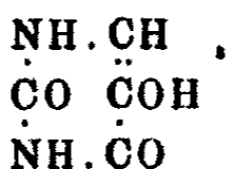
<sup>2)</sup> Das aus Isopropylbromid und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellte Isopropylphenylsulfon:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3$  bildete ein gelbliches dickflüssiges Oel, welches bei  $-10^\circ$  noch nicht erstarrte.

180. Robert Behrend und Oscar Roosen:  
Ueber synthetische Versuche in der Harnsäurereihe.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns gefunden<sup>1)</sup>, dass bei der Reduction des Nitrouracils neben Amidouracil eine der Barbitursäure isomere Verbindung entsteht. Es musste damals noch unentschieden gelassen werden, ob der Körper als das Ureid einer Oxybrenztraubensäure oder einer  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxyacrylsäure aufzufassen sei. Neuere Untersuchungen haben für die letztere Annahme entschieden, der zufolge der Isobarbitursäure die Formel



zukommt. Hydroxylamin wirkt nämlich auf die Isobarbitursäure nicht ein, dagegen liefert dieselbe beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, welches man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Gestalt schwerlöslicher, farbloser, concentrisch gruppirter Prismen erhält. Die Analyse zeigt, dass ein Wasserstoffatom der Isobarbitursäure durch Acetyl ersetzt ist.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	42.4	42.8 pCt.
H	3.5	3.8 „
N	16.5	16.6 „

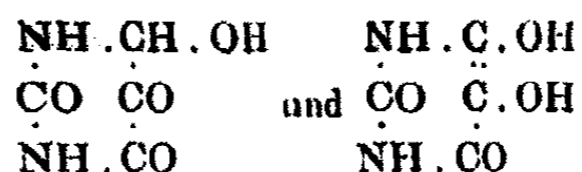
Beim Uebergiessen mit Bromwasser geht die Isobarbitursäure in Lösung; nach Zusatz von 1 Molekül Brom auf 1 Molekül der Säure tritt bleibende Rothfärbung ein. Die Lösung scheidet beim Verdunsten centimeterlange derbe Prismen ab, denen die Zusammensetzung der Dialursäure zukommt. Die neue Säure krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser, von denen eines bei 100°, das zweite erst bei 140—150° völlig entweicht, nicht ohne dass dabei Rothfärbung und anscheinend geringe Zersetzung eintritt.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	26.7	26.7	26.6 pCt.
H	4.4	4.9	4.5 „
N	15.6	15.9	— „
1 $\text{H}_2\text{O}$	10.0	10.5	— „
2 $\text{H}_2\text{O}$	20.0	22.5	21.6 „

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 229, 39.

Von der bekannten Dialursäure unterscheidet sich der Körper durch Krystallform und Wassergehalt, Leichtlöslichkeit in Wasser, sowie durch seine Beständigkeit gegen oxydirende Agentien; er sei daher als Isodialursäure bezeichnet. Auch Amidouracil und Hydroxyxanthin werden durch Bromwasser leicht in Isodialursäure verwandelt.

Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf die Verbindung ein. Eine eingehendere Untersuchung der dabei entstehenden Körper wird wohl eine Entscheidung zwischen den denkbaren Formeln:



ermöglichen.

Die letztere Formel ist die des Monureides der Trioxyacrylsäure; da nun nach den schönen Untersuchungen von Emil Fischer die Harnsäure als das Diureid der Trioxyacrylsäure erscheint, so dürfte man erwarten, durch Einwirkung von Harnstoff auf Isodialursäure, falls dieser die letztere Formel zukommt, Harnsäure entstehen zu sehen.

Erwärmt man Isodialursäure mit dem gleichen Gewicht Harnstoff und der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so tritt nach kurzer Zeit völlige Lösung ein. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält so ein weisses krystallinisches Pulver, dessen Analysen zu der Formel der Harnsäure  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$  führen.

	Berechnet	Gefunden
C	35.7	35.7 pCt.
H	2.4	2.6 >
N	33.3	33.4 >

Der Körper erweist sich als eine Säure; er zersetzt Carbonate. Beim Abdampfen mit Chlorwasser und Betupfen des Rückstandes mit Ammoniak giebt er die Murexidreaction. Bringt man eine verdünnte Lösung des Körpers in Natriumcarbonat auf ein mit Silbernitratlösung getränktes Stück Filtrirpapier, so entsteht augenblicklich ein schwarzer Fleck.

In Fehling'scher Lösung löst sich der Körper zunächst auf; beim Erwärmen entsteht alsbald ein weisser Niederschlag, der bei fortgesetztem Kochen schnell unter Bildung von Kupferoxydul roth wird.

Aus heissem Wasser krystallisirt der Körper in den für die Harnsäure charakteristischen rechtwinkligen Täfelchen.

Eine Löslichkeitsbestimmung wurde in der Weise angestellt, dass eine bestimmte Menge des Körpers in heissem Wasser gelöst wurde. Nach zwei Tagen wurde die abgeschiedene Substanz abfiltrirt und das Filtrat in einer Platinschale zur Trockene gebracht.

270 cem von 18° enthielten 0.0301 g des Körpers, woraus sich die Löslichkeit = 1 : 9000 berechnet.

Für Harnsäure fand Bensch<sup>1)</sup> die Löslichkeit in Wasser von 20° = 1 : 14000—15000.

Wir möchten dieser Differenz kein entscheidendes Gewicht beimessen, da Bensch seine Lösung volle 8 Tage behufs völliger Abscheidung der Harnsäure stehen liess und wir ferner die Lösung unseres Körpers in Gefässen aus gewöhnlichem Natronglas vornahmen. Es ist aber bekannt, dass die Löslichkeit der Harnsäure durch Alkalien oder Salze beträchtlich erhöht wird.

Das Natronsalz der Säure erhielten wir durch Lösen derselben in einer heissen Lösung von Natriumbicarbonat. Beim Erkalten derselben schied sich ein voluminöser, sehr schwer löslicher Niederschlag ab, der sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadelchen bestehend erwies. Dasselbe Salz bildete sich auch beim Lösen der Säure in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure.

Ber. für $C_5H_3N_4O_3Na + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
Na	11.56	10.9 pCt.
H <sub>2</sub> O	4.52	4.8 »

Das Baryumsalz fiel beim Versetzen der heissen Lösung des Natronsalzes als unlöslicher amorpher Niederschlag.

Ber. für $(C_5H_3N_4O_3)_2Ba + 2H_2O$		Gefunden
Ba	27.02	26.33 pCt.

Wir veröffentlichen diese noch unfertige Arbeit, da eine eingehende Vergleichung unserer Harnsäure mit der natürlichen voraussichtlich noch einige Zeit in Anspruch nehmen dürfte.

Leipzig, den 14. März 1888. I. Chem. Labor. der Universität.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 54, 191.

Nächste Sitzung: Montag, 26. März 1888, Abends 7<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Uhr,  
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.





## Sitzung vom 26. März 1888.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr Tiemann macht die Gesellschaft auf § 6 der Geschäftsordnung der Redaction aufmerksam. Dieser Paragraph lautet:

»Mittheilungen, deren Aufnahme in ein bestimmtes Heft der »Berichte« gewünscht wird, sind der Redaction möglichst vor der dem Erscheinungstage des betr. Heftes vorangehenden Sitzung der Gesellschaft, d. i. 22 — 16 Tage vor dem Erscheinungstage zuzustellen.«

Die Redaction sei nach Kräften bemüht, Abhandlungen, welche ihr vor dem im § 8 der betr. Geschäftsordnung bezeichneten Schluss der Redaction eines Heftes zugehen, in diesem Hefte zum Abdruck zu bringen; bei der grossen Fülle des einlaufenden Materials sei es ihr aber nicht möglich, bezüglich der redactionellen Erledigung der später als 16 Tage vor dem Erscheinungstage eines Heftes eingesandten Mittheilungen irgend eine bindende Verpflichtung zu übernehmen, sie müsse sich vielmehr vorbehalten, später eingegangene Mittheilungen, besonders solche von grösserem Umfange im Interesse der correcten Drucklegung des gesammten unter der Presse befindlichen Heftes für das nächste Heft zurückzustellen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Blackshear, C. C.,	}	Baltimore, Md.;
Richardson, G. M.,		
Roode, R. J. J. de,		
Graham, R. O.,		
Rich, J. M.,		
Linn, A. F.,		
Kapf, Sigmund,	}	Erlangen;
Hoermann, August,		
Hoffmann, Theodor,		

Baltzer, Otto, }  
 Morath, Hermann, } München;  
 Träger, Dr. Julius, Leipzig;  
 Miller, William Lash, }  
 Nikolitsch, Marko, } Berlin;  
 Prager, Bernh.,  
 Trillat, Auguste, Pont de Beauvoisin (Frankr.);  
 Tutton, Alfred Edwin, London;  
 Löscher, Dr. Karl,  
 Tummeley, Eduard, }  
 Hanow, Heinrich, } Greifswald;  
 Held, Hans,  
 Schulze, Wilhelm,  
 Bode, Joh., Marburg;  
 Sert, Francisco Bultó, Mülhausen i./E.;  
 Koenig, Theodor, }  
 Jonas, August, } München;  
 Zielke, O., Karlsruhe i./B.;  
 Otte, Rudolf,  
 Walker, James, }  
 Bischof, Arthur Wright, } München;  
 Besemfelder, Eduard,  
 Bammann, Johannes,  
 Nagai, Prof. Dr. Nagajosi, Tokio (Japan).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Noo dt, U. H. E. Huber, Leiden [Niederlande] (durch  
 A. P. N. Franchimont und J. M. van Bemmelen);  
 Brömme, R., Georgenstr. 35, Berlin (durch F. Tiemann  
 und J. Biedermann);  
 Veltman, Rudolf, Apotheker, Recklinghausen i./Westf.  
 (durch F. Hartmann und J. Schmieder);  
 Griffin, Martin L., Analytical and Consulting Chemist,  
 Holyoke, Mass. U. S. A. (durch B. F. Davenport und  
 F. Tiemann);  
 Tammann, Gustav, Privatdocent, Dorpat (durch A. Pinier  
 und F. Tiemann);  
 Robertson, A. B., Lehrer der Chemie an der Glasgow  
 Academy, Glasgow (durch W. Dittmar und F. Tiemann);  
 Genieser, Dr. Adolf, Alt-Jauer [Schlesien] (durch C. Will-  
 gerodt und K. Elbs);

Scheid, Carl,  
 Langen, Hans R.,  
 Predari, Franz,  
 Müller, Adolf,  
 Czapski, Alfred,  
 Ebel, Adolf,

} Universitätslaboratorium Freiburg i./B.  
 } (durch C. Willgerodt und K. Elbs);

Rodrian, Alfred, Fabrikant, in Firma C. Desaga, Heidel-  
 berg (durch M. Salzmann und S. Gabriel);

Ling, Arthur R., 53 Sugden Road,  
 Wandsworth,

} London S.W. (durch  
 } H. E. Armstrong  
 } und F. Tiemann);

Crompton, Holland, Central Insti-  
 tution, Exhibition Road,

Schering, R., Apotheker, Chausseestr. 19, Berlin N. (durch  
 J. F. Holtz und F. Tiemann);

Weiner, J., Georgenstr. 35, Berlin N.W. (durch F. Tie-  
 mann und J. Biedermann);

Kobert, Prof. Dr., Dorpat (durch A. Bannow und M.  
 Grodzki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, Hermann. Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. V,  
 Lfg. 7. (Phtalid-Pininsäure.) Braunschweig 1888.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden aus-  
 wärtigen Mitglieder:

Hrn. Prof. Dr. M. Wallach aus Bonn a./Rh. und  
 Hr. Dr. S. Ruhemann aus Cambridge (Engl.).

Der Vorsitzende:  
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:  
 A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 181. J. Mohler: Ueber Pyridinbasen aus Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 9. März.)

Vor etwa einem Jahre erschien in diesen Berichten (Bd. XX, S. 127) von Hrn. Prof. Lunge in Gemeinschaft mit J. Rosenberg eine Abhandlung über die Lutidine des Steinkohlentheers, welche den Anfang einer Untersuchung über die in der »Reinigungssäure« des Leichtöls enthaltenen Körper bilden sollte. Es erstreckte sich diese erste Untersuchung bloß auf einen Theil der von der Reinigungssäure aufgenommenen Basen; das Resultat derselben war die Nachweisung von drei Lutidinen. Von diesen wurden zwei, das  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin und das  $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin mit Hilfe ihrer Quecksilberdoppelsalze isolirt, während auf die Existenz des dritten, eines  $\alpha\beta'$ -Lutidins, nur aus den Oxydationsproducten der Fraction 160 — 170° geschlossen werden konnte. Hr. Prof. Lunge hatte sich damals die Fortsetzung dieser Arbeit für sein Laboratorium reservirt, und habe ich dann, auf seine Veranlassung, dieses Thema übernommen. Es lag mir nun vorerst ob, die Angaben über die Picoline des Steinkohlentheers zu ergänzen, und dann Versuche anzustellen zur Isolirung des vermuthlich im Theer vorhandenen  $\alpha\beta$ -Lutidins.

Das Ausgangsmaterial zu meinen schon vor 1½ Jahren begonnenen Versuchen lieferte eine Reinigungssäure, die uns von der chemischen Fabrik des Hrn. Dr. C. Weyl in Mannheim gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Dieses Material wurde deshalb gewählt, weil damals das jetzt so leicht zugängliche »Pyridinbasengemisch« noch nicht im Handel war. Dreissig Liter der Reinigungssäure wurden mit 120 l Wasser extrahirt, filtrirt und die Lösung der Sulfate zur Syropdicke abgedampft; es fand hierbei keine nennenswerthe Abscheidung von Pyrrolroth statt, auch liess sich kein Pyrrol als solches nachweisen, wie dies bei der von Goldschmidt und Constan untersuchten Reinigungssäure der Fall war<sup>1)</sup>. Die Basen wurden mit Natronlauge abgeschieden, mit Wasserdampf abdestillirt, das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und zu einem Syrup vom Vol.-Gew. 1.163 abgedampft. Das hieraus mit concentrirter Natronlauge abgeschiedene Basengemenge zeigte nach mehrtägigem Trocknen mit Aetznatron das spec. Gew. 0.973 bei 15°. Die Ausbeute betrug ca. 10 kg an getrockneten Basen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2976.

Bei der nun folgenden fractionirten Destillation bediente ich mich zuerst des Hempel'schen Glasperlenaufsatzes, fand aber bald, dass bei so grossen Flüssigkeitsmengen der Kugelaufsatz von Le Bel-Henninger viel vortheilhafter arbeitet.

Wie auch Goldschmidt und Constam fanden, geht etwa die Hälfte der Gesamtmenge bis  $117^{\circ}$  über, besteht also wesentlich aus Pyridin. Da ca. 5 kg eines solchen Rohpyridins mir zur Verfügung standen, habe ich noch einmal nach dem Cespitin  $C_5H_{13}N$  gesucht, welches Fritzsche<sup>1)</sup> aus dem Theer isolirt haben will, und das Goldschmidt und Constam später nur für wasserhaltiges Pyridin ansprachen. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation von  $\beta$  zu  $\beta^0$  und jeweiliges scharfes Trocknen der einzelnen Fractionen gelang es mir fast quantitativ die ganze Basenmenge auf einen Siedepunkt über  $114^{\circ}$  zu bringen. Unter  $110^{\circ}$  Siedendes blieb von diesen 5 kg auch kein Tropfen zurück; diese Thatsache, das Verhalten der anfangs unter  $110^{\circ}$  siedenden Fractionen gegen Aetzkali und der Umstand, dass scharf getrocknetes Pyridin beim Vermengen mit kleinen Quantitäten Wasser sich erheblich erwärmt, sprechen also vollständig zu Gunsten der von Goldschmidt und Constam ausgesprochenen Ansicht und für die Existenz eines Pyridinhydrates  $C_5H_5N, 3H_2O$ .

#### Die Picoline des Steinkohlentheers.

Von diesen ist das  $\alpha$ -Picolin schon von Goldschmidt und Constam mit Hilfe seines Platindoppelsalzes aus Theerbasengemenge isolirt und in sein Oxydationsproduct, die Picolinsäure übergeführt worden. Aus der Gegenwart von Isonicotinsäure unter den Oxydationsproducten der Fraction  $130-140^{\circ}$  ihres Basengemisches schlossen die genannten Forscher auch auf die Anwesenheit von  $\gamma$ -Picolin im Steinkohlentheer, was durch K. E. Schulze (diese Berichte XX, S. 413) bestätigt wurde, welchem es gelungen war, mittelst des Quecksilberdoppelsalzes das  $\gamma$ -Picolin zu isoliren. Fraglich war also nur noch die Existenz des  $\beta$ -Picolins im Steinkohlentheer<sup>2)</sup>.

Wie nun meine Versuche ergeben haben, kommt dasselbe auch darin vor, scheint aber, wenigstens in dem von mir untersuchten Basengemenge eine untergeordnete Rolle zu spielen, was seine Abscheidung

<sup>1)</sup> Jahresberichte f. Chemie 1868, 401.

<sup>2)</sup> Meine Arbeit war schon vor Ende 1887 abgeschlossen und ist ihre Publication nur in Folge Aenderung meines Wohnsitzes etwas verzögert worden. Obwohl inzwischen durch die Untersuchungen von Ladenburg (diese Berichte XXI, 235) die Gegenwart des  $\beta$ -Picolins in dem von ihm untersuchten Theerbasengemisch indirect, durch Isolirung von Nicotinsäure bei der Oxydation, nachgewiesen und das  $\gamma$ -Picolin von ihm genau untersucht worden ist, glaube ich doch den Text wie oben belassen zu sollen.

von seinen zwei Begleitern, dem  $\gamma$ -Picolin und dem  $\alpha\alpha'$ -Lutidin, sehr erschwerte. Nach den bisher in der Literatur vorhandenen Angaben hatte ich dasselbe in den Fractionen von 140–150° zu suchen. Die anfangs mit diesen Fractionen in stark sauren Lösungen angestellten Fällungsversuche mit Mercurichlorid gestatteten mir jedoch nur die Abscheidung des  $\alpha\alpha'$ -Lutidins im reinen Zustande. In nur schwach sauren Lösungen erzielte ich etwas bessere Resultate. Ich arbeitete stets mit einer kalt gesättigten Sublimatlösung, einer verdünnten Salzsäure aus 1 Volumen concentrirter Säure und 3 Volumen Wasser und mit den trockenen Basen. Die Basis wurde mit dieser Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruchs angesäuert, und dann partiell mit Sublimatlösung gefällt. Durch die mikroskopische Prüfung der einzelnen Fällungen und Vereinigung der gleichartigen Producte liessen sich aus den Fractionen 139–148° leicht drei verschiedene Salze isoliren. Das zuerst ausfallende, in Blättern krystallisirende Product zeigte, schon nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 186–187°, war also identisch mit dem Doppelsalze des schon von Lunge und Rosenberg nachgewiesenen  $\alpha\alpha'$ -Lutidins. Die zweite Fraction bestand aus Nadeln, die jedoch zuerst noch kein reines Product vorstellen; die dritte Krystallisation endlich, ein schweres körniges Pulver, erwies sich unter dem Mikroskop als aus Würfeln und polyedrischen Körnern bestehend. Dasselbe war in reinem Wasser schwer unter theilweiser Zersetzung, in angesäuertem Wasser leicht löslich. Aus dieser letzten Lösung krystallisirten beim längeren Stehen kräftige Blätter, welche ganz das Aussehen des Lutidindoppelsalzes hatten und bei 182–184° schmolzen. Beim successiven Fällen eines reinen, aus dem bei 187° schmelzenden Doppelsalze hergestellten,  $\alpha\alpha'$ -Lutidins erhielt ich wirklich zuletzt auch das körnige Salz, mit allen Eigenschaften des aus der Rohfraction abgeschiedenen. Eine Quecksilberbestimmung ergab Zahlen, die gut für die Formel  $C_7H_9N, HCl, 2 HgCl_2$  stimmten.

0.6344 g lufttrockenes Salz gaben		g HgS oder in Procenten:
	Ber. für $C_7H_9N, HCl, 2 HgCl_2$	Gefunden
	Hg 58.35	58.50 pCt.

Das Lutidinchlorhydrat vermag also mit einem und mit zwei Molekülen Mercurichlorid Doppelsalze zu bilden. Während das erstere immer in sauren Lösungen entsteht, bildet sich das zweite nur aus sehr verdünnten, fast neutralen Lutidinsalzlösungen bei Gegenwart von viel Quecksilberchlorid.

In der aus Nadeln bestehenden Fällung hatte ich Grund, das  $\beta$ -Picolin zu vermuthen. Um zu entscheiden, ob wirklich ein  $\beta$ -substituirtes Pyridin vorliege, wurde die aus dieser Nadelfraction regenerirte Base der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Weidel unterworfen.

Die auf übliche Weise isolirte Säure war nicht einheitlich. Durch fractionirtes Fällen mit Kupferacetat gelang es aber, ein blaugrünes und ein gelblichgrünes Kupfersalz abzuscheiden. Das letztere gab nach dem Entkupfern mit Schwefelwasserstoff eine bei 305° schmelzende Säure in Form eines schwer löslichen, glanzlosen weissen Pulvers, war also identisch mit Isonicotinsäure. Aus dem in relativ kleiner Menge erhaltenen blaugrünen Kupfersalz gewann ich eine in feinen Nadelchen krystallisierende Säure von constantem Schmelzpunkt 131—132°. Wie die Stickstoffbestimmung ergab, lag eine Monocarbon-säure vor.

0.2550 g Substanz gaben bei 16° und 710 mm Barometerstand 27.1 ccm feuchten Stickstoff oder in Procenten:

Ber. für $C_5H_4NCOOH$	Gefunden
N 11.38	11.57 pCt.

Das Silbersalz, aus der Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat in weissen Flocken erhalten, gab nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser an einem dunkeln Orte schöne glänzende Nadeln.

0.0602 g Substanz gaben 0.0282 g Silber.

Ber. für $C_5H_4NCOOAg$	Gefunden
Ag 46.95	46.84 pCt.

Diese Zahlen, sowie die Eigenschaften des Kalksalzes und der freien Säure zeigten zur Genüge, dass Nicotinsäure vorlag.

Die nun wieder in Angriff genommenen Versuche zur Isolirung des  $\beta$ -Picolins führten dann auch zu einem Resultate, als ich in möglichst neutralen Lösungen fällte. Aus der mittleren, aus Nadeln bestehenden Fraction erhielt ich nach dem Umkrystallisiren aus neutralem Wasser zwei deutlich verschiedene Salze. Das eine, welches schon in der warmen Lösung in kugeligen pilzartigen Vegetationen sich ausschied, war sehr schwer löslich in neutralem, leicht in saurem Wasser. Aus letzterer Lösung wurden Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 140—141° erhalten; die hieraus abgeschiedene Base siedete von 144—148° und gab bei der Oxydation nur Nicotinsäure. Das Platinsalz erhielt ich in langen feinen Prismen vom Schmelzpunkt 193° (unter Zersetzung). Wie die Stickstoffbestimmung in der freien Base ergab, konnte nur  $\beta$ -Picolin vorliegen.

0.2003 g Base gaben bei 14° C. und 710 mm Barometerstand 27.5 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_7N$	Gefunden
N 15.05	15.00 pCt.

Das vorhin erwähnte Platinsalz war wasserhaltig; dasselbe liess sich schon aus der Rohfraction 139—148° abscheiden. Wurde diese mit concentrirter Salzsäure stark übersättigt und mit Platinchlorid gefällt, so schieden sich erst fast quadratische Blättchen des bei 232 bis



233° schmelzenden  $\gamma$ -Picolindoppelsalzes aus; dann sechseckige Blättchen des  $\alpha'$ -Lutidinchloroplatinats. Aus den Mutterlaugen hiervon krystallisirten beim Stehen die schon oben beschriebenen Prismen; die daraus abgeschiedene Base stimmte in allen Eigenschaften mit der aus dem pilzartigen Quecksilberdoppelsalz vollständig überein, so dass ich trotz des abweichenden Schmelzpunktes (Hesekiel gab denselben zu 214° an), dieses Platindoppelsalz für dasjenige des  $\beta$ -Picolins ansehen musste.

Eine von C. Stoehr in diesen Berichten (Bd. XX, 2727) publicirte Arbeit ergab nun Resultate, die ziemlich mit meinen Beobachtungen über das  $\beta$ -Picolin übereinstimmten. Die Angaben über Quecksilber- und Platindoppelsalz sind ganz dieselben, wie ich sie oben gemacht habe. Einzig den Siedepunkt habe ich, vielleicht wegen seines minimalen Wassergehaltes, noch etwas niedriger gefunden. Stoehr giebt denselben zu 148—149° an, während meine Base von 144 bis 146° vollständig überging. Im letzten Hefte der Berichte erschien noch eine Abhandlung von F. Bachér (Bd. XXI, 293), nach welcher das  $\beta$ -Picolin aus Acetamid und Glycerin einen Siedepunkt von 142 bis 144° zeigen soll, während die Eigenschaften der beiden Doppelsalze ganz mit denen des Steinkohlentheerpicolins und des Stoehr'schen Productes aus Strychnin übereinstimmten.

Hoffentlich wird die von Stoehr angekündigte Untersuchung des  $\beta$ -Picolins aus Thieröl diese letzte Differenz in den Siedepunkten der  $\beta$ -Picoline verschiedener Provenienz noch beseitigen.

Aus den vom Quecksilberdoppelsalz des  $\beta$ -Picolins abfiltrirten Mutterlaugen wurden dicke spröde Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt anfangs bei 132° lag, bei fortgesetztem Umkrystallisiren aus reinem Wasser aber stets stieg, ohne constant zu werden. Durch Umkrystallisiren aus saurem Wasser konnten jedoch aus allen diesen Krystallisationen etwas weniger derbe Nadeln erhalten werden, die bei 125° sinterten und bis 130° schmolzen. Die aus diesem Salz abgeschiedene Base siedete bei 144—145°, gab mit Platinchlorid ein schwerlösliches, bei 232° schmelzendes Doppelsalz und bei der Oxydation nur Isonicotinsäure. Die Base konnte also nur  $\gamma$ -Picolin sein. In Wasser war sie leicht löslich; der Geruch war weit milder als der des Pyridins. K. E. Schulze hatte für sein Theerpicolindoppelsalz denselben Schmelzpunkt 125—130° angegeben. Der von Lange (diese Berichte XVIII, 3439) angegebene Schmelzpunkt von 136° ist jedenfalls bloß ein zufälliger, denn aus dem bei 125—130° schmelzenden Salze hatte ich Producte von beliebigem Schmelzpunkte von 130 bis 150° erhalten, und daraus aus saurem Wasser wieder das Ausgangsproduct gewonnen.

In den Fractionen 150—170° ihres Basengemenges hatten Lunge und Rosenberg, gestützt auf das Vorkommen von Isocinchomeron-

säure in den Oxydationsproducten, auf die Existenz eines neuen Lutidins, des  $\alpha\beta$ -Dimethylpyridins, geschlossen. Mit Mercurichlorid hatten die genannten Forscher aber vergebens versucht, diese Base zu isoliren. Auch mir ging es, obwohl ich unter den verschiedensten Bedingungen arbeitete, nicht viel besser. Aus den Fractionen 150 bis 160° konnte ich zwar mit Leichtigkeit und in grossen Mengen das charakteristische, bei 130° schmelzende Doppelsalz des  $\alpha\gamma$ -Lutidins abscheiden; die Fractionen 160—170° gaben aber stark roth gefärbte Fällungen, die nach vielfach wiederholtem Umkrystallisiren weder constant schmelzende, noch einheitlich aussehende Producte lieferten. Das diesen Fractionen schon in bedeutenden Quantitäten beigemengte Anilin erwies sich als grosses, wenn auch nicht einziges Hinderniss für die Isolirung einer einheitlichen Base. Zu guten Resultaten gelangte ich erst, als ich das stark mit Salzsäure übersättigte Basengemenge mit Ferrocyankalium der fractionirten Fällung unterwarf. Es gelang mir zwar nicht, das von Lunge und Rosenberg in diesen Fractionen vermuthete Lutidin zu gewinnen, wohl aber das symmetrische Trimethylpyridin von Hantzsch, das bisher nur auf synthetischem Wege aus Aldehydammoniak und Acetessigester erhältlich war.

#### Symmetrisches Collidin aus Steinkohlentheer.

Zur Isolirung dieser Base dienten mir die vereinigten Fractionen 160—172°. 1 Volumen Basis wurde mit 2 Volumen concentrirter Salzsäure übersättigt und dann successive 5 Volumen 10procentige Ferrocyankaliumlösung zugesetzt. Es entstanden schwach grünliche, sehr feinpulverige Niederschläge. In den ersten Fällungen konnte man unter dem Mikroskop kleine quadratische bis rechteckige Täfelchen neben wenig derben schiefen Prismen beobachten; spätere Fällungen zeigten fast ausschliesslich nur diese Prismen. Diese letzteren Fällungen wurden vereinigt, mit kaltem Wasser etwas gewaschen und mit Natron die Base regenerirt. Dieselbe war in Wasser in der Kälte langsam aber in ziemlich grosser Menge löslich, und schied sich beim Erwärmen vollständig wieder aus. Der Siedepunkt war jedoch noch nicht constant.

Wurde die schwach saure Lösung dieser Base (in Salzsäure von 1 Theil concentrirter Säure zu 3 Theilen Wasser) mit Sublimatlösung gefällt, so fiel ein schwerer krystallinischer Niederschlag nieder, aus schuppenförmig an einander gelagerten Prismen bestehend. Schmp. 148—150°. Das Salz war in neutralem Wasser schwer löslich; beim weiteren Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf 155°, um sich dann nicht mehr zu ändern. Beim gestörten Krystallisiren schied sich das Salz in rhombenförmigen bis sechsseitigen Tafeln aus, bei ruhiger Krystallisation aber in langen, schrotsägeförmig geränderten, flachen Prismen.

Wie sich später herausstellte, war dies das Quecksilberdoppelsalz des symmetrischen Collidins.

0.4504 g exsiccatorrocknes Product gaben 0.2987 g Quecksilber.

	Berechnet	Gefunden
für $C_5H_2(CH_3)_3N, HCl, 2HgCl_2$		
Hg	57.18	57.17 pCt.

Das gepulverte Salz wurde mit concentrirter Natronlauge zersetzt, mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Aetznatron versetzt und noch warm im Scheidetrichter die Base abgetrennt. Nach scharfem Trocknen der Flüssigkeit erhielt ich bei der Elementaranalyse Zahlen die für ein Collidin sprachen.

0.2699 g Basis gaben 0.2310 g Wasser und 0.7819 g Kohlensäure oder in Procenten:

	Berechnet für $C_8H_{11}N$	Gefunden
C	79.34	79.03 pCt.
H	9.09	9.49 »

Ob ein Trimethylpyridin, ein Methyläthylpyridin oder ein Propylpyridin vorlag, musste die Oxydation entscheiden. Ich hatte dieselbe, gestützt auf eine voreilige, zu hoch ausgefallene Stickstoffbestimmung und im Glauben, das gesuchte  $\alpha$ - $\beta'$ -Lutidin vor mir zu haben, mit der reinen Base, aber mit der auf ein Lutidin berechneten Menge Kaliumpermanganat ausgeführt.

Ich nahm die Oxydation mit 2 procentiger Permanganatlösung auf dem Wasserbade vor und verfuhr zur Abscheidung der Säuren ganz nach den Angaben von Weidel und Herzig<sup>1)</sup>. Die rohe Säure stellte ein schwach röthliches Pulver dar, war in reinem Wasser äusserst schwer, leichter in salzsäurehaltigem, löslich.

Der Schmelzpunkt lag bei 260°, bei welcher Temperatur sie sich bräunte und bald darüber sich zersetzte.

Die Isocinchomeronsäure verlangt aber nach übereinstimmenden Angaben den Schmelzpunkt 236°.

Eine Identität der beiden Säuren war also nicht anzunehmen. Da das Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser zu grosse Verluste hervorrief, verwandelte ich die Säure in das Ammonsalz und fällte aus dessen concentrirter Lösung in der Wärme tropfenweise durch verdünnte Salzsäure die Säure wieder aus. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation erhielt ich ein fast weisses, krystallinisches Pulver, das constant bei 273—274° schmolz und auch bei dieser Temperatur sich zersetzte. Die im Trockenschrank bis zum constanten

<sup>1)</sup> Wiener Acad. Berichte 1879, II. Abth., Bd. 80, 821.

Gewicht getrocknete Säure gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0.1230 g Substanz gaben 0.0477 g Wasser und 0.2381 g Kohlensäure oder in Procenten:

	Ber. für $C_5H_7N(COOH)_2$	Gefunden
C	52.84	50.28 pCt.
H	4.31	2.99 »

welche Zahlen auch gegen die Identität mit Isocinchomeronsäure sprachen.

Mittlerweile hatte die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in der Base gezeigt, dass dieselbe als Collidin aufzufassen ist. Da ich aber zur Bildung einer Tricarbonsäure zu wenig Kaliumpermanganat angewendet hatte, war zu erwarten, dass sich bei meinem Oxydationsversuch eine methylierte Pyridincarbonsäure gebildet hatte. In der That findet man auch den Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ - $\gamma$ -Pyridindicarbonsäure zu  $274^0$  angegeben.

Die procentische Zusammensetzung derselben stimmte ziemlich mit den Ergebnissen der obigen Elementaranalyse: die Säure verlangt C = 53.03 pCt., H = 3.86 pCt. Auch in ihrem ganzen übrigen Verhalten liess sich meine Säure vollkommen mit der von S. Altar beschriebenen<sup>1)</sup> identificiren. Sie bildet mit Blei- und Quecksilbersalzen weisse flockige Niederschläge, färbt sich mit Ferrosulfat röthlich und zeigt unter dem Mikroskop die charakteristischen magnetnadelförmigen Krystalle. Beim Erhitzen auf dem Uhrglas sublimirt sie; das Sublimat, wahrscheinlich die  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Pyridincarbonsäure, schmolz bei  $300^0$  noch nicht.

Durch den Nachweis dieser Säure war auch zugleich der vollständige Constitutionsbeweis für mein Collidin geliefert. Dasselbe konnte nach obigem nur das symmetrische Trimethylpyridin von Hantzsch sein, was sich beim Vergleich seiner Derivate mit den schon von Hantzsch beschriebenen auch in jeder Beziehung bestätigte. Hr. Prof. Hantzsch hatte die grosse Güte mir eine Probe seines synthetischen Collidins zum eingehenden Vergleich zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Mein Steinkohlentheercollidin stellt eine wasserhelle Flüssigkeit von aromatischem, etwas säuerlichem Geruch dar, die sich bei monatelangem Stehen nicht färbt. Hantzsch giebt zwar<sup>2)</sup> gerade als charakteristisch für seine Base an, dass sie sich an der Luft sehr bald bräunt; es mag aber dieses Verhalten leicht auf kleine Verunreinigungen, von vielleicht pyrrolartiger Natur, zurückzuführen sein. Den Siedepunkt

<sup>1)</sup> S. Altar. Dissertation: Ueber die Oxyd. symm. Trialkylpyridine.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 32.

fand ich durch Bestimmung im Fractionirkölbehen und im Geisler-  
schen Apparat übereinstimmend mit Hantzsch zu 171—172° (corr.).

Die spezifische Gewichtsbestimmung ergab mit 13.0137 g angestellt  
0.9224 bei 15°; für das synthetische Product ist 0.917 angegeben.

Die Base ist in kaltem Wasser reichlich, aber nur sehr langsam  
löslich und scheidet sich beim Erwärmen fast quantitativ wieder aus.

Das Golddoppelsalz bildet lange, reingelbe Nadeln, die an der  
Luft spröde und matt werden. Das trockene Salz schmilzt bei 114  
bis 115°; unter Wasser bildet es schon bei niederer Temperatur ein  
braunes Oel.

0.1154 g bei 90° getrocknetes Salz gaben 0.0492 g Gold.

	Berechnet	Gefunden
für $C_8H_{11}N, HCl, AuCl_3$		
Au	42.68	42.64 pCt.

Das Dichromat erhielt ich durch Fällen der Base mit Chrom-  
säure als gelben Niederschlag, der sich aus Wasser zu prachtvollen,  
langen, gelben Säulen umkrystallisiren liess; dieselben sind aber licht-  
empfindlich und werden besonders am Sonnenlicht missfarbig graugelb.

0.3494 g ergaben beim vorsichtigen Erhitzen 0.1151 g  $Cr_2O_3$ , entsprechend  
22.60 pCt. Chrom.

Die Formel  $(C_8H_{11}N)_2, H_2Cr_2O_7$  verlangt 22.78 pCt. Chrom. Das  
Salz zersetzt sich bei 190°.

Das Pikrat krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln vom  
Schmelzpunkt 155 — 156°.

Was das symmetrische Collidin besonders von seinen niederen  
Homologen unterscheidet, ist die Beständigkeit seiner mit Mineralsäuren  
gebildeten Salze. Das Sulfat, Nitrat und Chlorhydrat sind an der Luft  
nicht zerfliesslich. Das Chlorhydrat bildet feine Nadeln; es ist nicht  
schmelzbar, sublimirt aber unter theilweiser Zersetzung. Zu seiner  
Abscheidung wird am besten die Basis in Salzsäure gelöst, zur Trockne  
verdampft und die weisse Salzmasse in wenig Alkohol gelöst; aus  
dieser Lösung fällt Aether das Chlorhydrat in weissen Nadeln, die  
beim Trocknen zu einer ziemlich festen Masse zusammenbacken.  
Dieselbe zieht zwar etwas Wasser an, aber nie so viel, um feucht zu  
erscheinen. Cl = 22.36 pCt., berechnet 22.54 pCt.

Das Sulfat bildet kräftige, durchsichtige Prismen vom Schmelz-  
punkte 203° und das Nitrat sechseitige Blätter, die erst bei ihrem  
Zersetzungspunkte (über 300°) schmelzen.

Aus dem mir von Hrn. Prof. Hantzsch überlassenen synthetischen  
Collidin habe ich auch das Quecksilberdoppelsalz dargestellt, und es  
ganz mit dem meinigen übereinstimmend gefunden, so dass über die  
Identität der beiden Basen kein Zweifel mehr herrschen kann.

Gelegentlich der Isolierung des symmetrischen Collidins habe ich auch die Ferrocyanide der niedriger siedenden Pyridinbasen etwas näher studirt. Es zeigte sich, dass besonders das Pyridinsalz sehr charakteristische Eigenschaften besitzt. Dasselbe bildet monokline Prismen in Combination mit Domen. Es ist schwerer löslich als die Ferrocyanide der homologen Basen und von ausgesprochen gelber Farbe. Nach einer Stickstoffbestimmung und einer Eisenbestimmung hat dasselbe die Zusammensetzung  $(C_5H_5N)_2, H_4FeCy_6, 2H_2O$ . Da es sich von dem relativ leicht löslichen Doppelsalz des  $\alpha$ -Picolins leicht durch blosses Waschen mit kaltem Wasser trennen lässt, so eignet sich dieses Salz vortrefflich zur schnellen Darstellung von reinem Pyridin aus dem Rohpyridin des Theers. Durch eine grössere Versuchsreihe habe ich gefunden, dass man am besten 200 ccm des Rohpyridins mit 400 ccm Salzsäure (conc.) und 1000 ccm 30procentiger Ferrocyanidkaliumlösung fällt. Der entstehende körnige, gelbe Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser etwas gewaschen. Ausbeute = 260 g, entsprechend 106 g Pyridin. Das Ferrocyanid mit concentrirter Natronlauge zersetzt, erlaubt sogleich ein nur wenig wasserhaltiges Pyridin abzuscheiden, was bei den bisher üblichen Verfahren der Reinigung mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure nicht möglich war.

Die Ferrocyanide der Picoline sind sehr löslich, etwas weniger die des  $\alpha'$ - und des  $\alpha\gamma$ -Lutidins. Die wässrige Lösung dieser Salze hält sich in der Kälte ziemlich lange. Nach und nach tritt jedoch Blaufärbung ein.

Beim Erhitzen der Lösungen über  $70^\circ$  zersetzen sich die Salze rasch unter Entwicklung von Blausäure und Bildung eines blauen amorphen Niederschlags; nur das Pyridinsalz giebt einen grünlichen Niederschlag<sup>1)</sup>.

Zürich. Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Die Untersuchung der Basen aus Steinkohlentheer wird in meinem Laboratorium fortgesetzt und ist jetzt Hr. Burn damit beschäftigt. Lunge.

182. Heinrich Goldschmidt und Julien Holm:  
Ueber gemischte Diazoamidverbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. März.)

1. Benzylamin und Diazochloride.

Während über rein aromatische Diazoamidkörper zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden sind, hat man sich mit solchen Verbindungen dieser Körperklasse, die sich von anderen Aminen als den Basen der Anilinreihe ableiten, noch wenig beschäftigt. Namentlich die Einwirkungsproducte von Diazosalzen auf primäre Amine der Fettreihe sind wenig untersucht. Hierüber liegt nur eine Mittheilung von v. Baeyer und Jaeger<sup>1)</sup> vor, die Diazobenzolnitrat auf Aethylamin reagiren liessen, wobei Diazobenzoläthylamin,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ , als öliges Product erhalten wurde.

Da das Benzylamin in neuerer Zeit ein leicht zugänglicher Körper geworden ist, haben wir uns mit der Untersuchung seines Verhaltens gegen Diazochloride beschäftigt. Wir haben gefunden, dass hierbei unter Abspaltung von Salzsäure wohlcharakterisirte Diazoamidkörper erhalten werden. Zunächst untersuchten wir die Einwirkung von

Diazobenzolchlorid auf Benzylamin.

Benzylamin (2 Moleküle) wurde in Wasser gelöst und hierzu unter Kühlung eine Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Molekül) gegossen. Hierbei schied sich ein gelbliches Oel aus, dass nach kurzer Zeit zu einer compacten, gelben Masse erstarrte. Diese wurde mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurden die zurückbleibenden gelben Krystalle mehrmals aus heissem Ligroin umkrystallisirt. So wurden blassgelbe, dünne, durchsichtige Blättchen vom Schmelzpunkt  $72^\circ$  erhalten, die der Analyse unterworfen wurden. Diese stimmte auf die Formel  $C_{13}H_{13}N_3$ .

- I. 0.1216 g Substanz gaben 0.3296 g Kohlensäure und 0.0689 g Wasser.  
II. 0.1418 g gaben 26.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $18^\circ$  und 724.5 mm Druck.  
III. 0.1278 g gaben 23.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $19^\circ$  und 723 mm Druck.

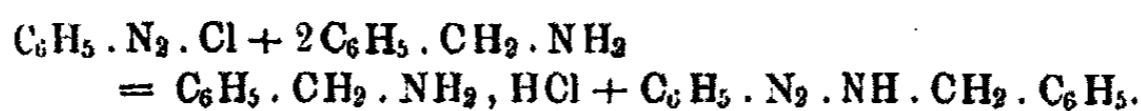
	Gefunden			Ber. für $C_{13}H_{13}N_3$
	I.	II.	III.	
C	73.92	—	—	73.93 pCt.
H	6.35	—	—	6.16 >
N	—	20.44	20.25	19.91 >

Der Körper löste sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol. Gegen Säuren ist er, ebenso wie seine höheren Homologen, sehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 150.

empfindlich. Mit verdünnter Salzsäure übergossen, entwickelt er schon in der Kälte reichlich Stickstoff.

Seiner Entstehung nach soll der Körper Diazobenzolbenzylamin,  $C_6H_5 \cdot N = N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , sein.



Nun hat es sich aber bekanntlich herausgestellt, dass solche Diazoamidverbindungen, in denen die Gruppe  $N_2 \cdot NH$  zwei verschiedenartige Reste verknüpft, nicht immer die Constitution besitzen, die ihnen nach ihrer Bildungsweise zukommen sollte. So reagirt z. B. der Körper, der aus *p*-Diazotoluolchlorid und Anilin erhalten wird, in vielen Fällen so, als wäre er nicht Diazotoluolanilin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_7H_7$ , sondern Diazobenzoltoluidin,  $C_7H_7 \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ . Und in der That kommt dieser Verbindung, wie unsere Untersuchungen, über welche wir später berichten werden, ergaben, diese letztere Formel zu. So war es also von vornherein nicht ausgeschlossen, dass die Verbindung  $C_{13}H_{13}N_3$  nicht Diazobenzolbenzylamin, sondern Diazobenzylanilin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , sei.

Wir versuchten zuerst, durch das Studium der Spaltung des Körpers  $C_{13}H_{13}N_3$  mittelst Salzsäure diese Frage zu lösen. Wenn auch neuerdings erst wieder die interessanten Untersuchungen von Nölting und Binder <sup>1)</sup> gezeigt haben, welche widersprechende Resultate man durch derartige Spaltungen von Diazoamidkörpern erhält, so war es doch in unserem Fall möglich, dass die Spaltung nur in einem Sinne verlief, da ja die beiden in der Verbindung enthaltenen Radicale Phenyl und Benzyl total verschiedener Natur sind. Der Versuch ergab aber, dass sich die Verbindung ganz analog anderen gemischten Diazoamidkörpern, wie z. B. Diazobenzoltoluidin, verhielt. Wie dieser Körper bei der Spaltung mit Säuren Phenol, Kresol, Anilin und Toluidin gleichzeitig liefert, sich also hierbei wie ein Gemenge von Diazobenzoltoluidin und Diazotoluolanilin verhält, so reagierte auch die Verbindung  $C_{13}H_{13}N_3$  (Schmp. 72°) wie ein Gemenge von Diazobenzolbenzylamin und Diazobenzylanilin.

Den Versuch haben wir, wie folgt, ausgeführt: Der Körper wurde mit mässig verdünnter Salzsäure übergossen und die Mischung unter Rückfluss so lange gekocht, als noch Gasentwicklung zu beobachten war. Die schön roth gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destillirt. Im Destillat wurde eine in Alkali lösliche Verbindung und eine unlösliche nachgewiesen. Erstere war Phenol, letztere Benzylchlorid. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde von etwas ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und dann alkalisch gemacht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3004.



Hierbei veränderte sich die rothe Farbe in hellgelb. In der Flüssigkeit konnte etwas Benzylamin und viel Anilin nachgewiesen werden. Was der Farbstoff war, welcher sich beim Versetzen mit Natronlauge in gelben Flocken abschied, die sich in Säuren wieder mit rother Farbe lösten, konnten wir nicht ermitteln, da er nur in geringen Mengen entstand und sich rasch zersetzte. Vielleicht war er nichts Anderes als Amidoazobenzol, vielleicht auch ein den Benzylrest enthaltender Amidoazokörper. Auffallend ist, dass bei der Zersetzung des weiter unten beschriebenen Condensationsproductes von *p*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin keine Spur eines Farbstoffes beobachtet wurde.

Da nun die Spaltung mittelst Salzsäure, wenn man von dem Farbstoff absieht, neben Stickstoff, Phenol, Benzylchlorid, Anilin und Benzylamin als Hauptproducte geliefert hat, so lässt sich durchaus kein sicherer Schluss auf die Constitution ziehen. Denn wenn der Körper Diazobenzolbenzylamin ist, so kann er, Umlagerungen ausgeschlossen, als Spaltungsproduct nur Phenol und Benzylamin geben, ist er aber Diazobenzylanilin, so sind nur Benzylchlorid und Anilin zu erwarten:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HOH} = \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$$

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

Da die Spaltung nach beiden Richtungen hin verläuft, so muss jedenfalls unter dem Einfluss von Wasser und Salzsäure eine Umlagerung eintreten, wodurch ein Schluss auf die Constitution unmöglich wird.

Des Weiteren haben wir

#### *p*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin

aufeinander einwirken lassen. Die Versuchsbedingungen waren dieselben, wie bei der ersten Verbindung. Die Isolirung und Reinigung der entstehenden festen, gelben Substanz war ebenfalls die gleiche, wie bei dem Körper  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ . Die neue Verbindung bildete schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt  $77^\circ$ , die sich in Benzol, Alkohol und Aether leicht lösten. Die Analyse stimmte auf ein *p*-Diazotoluolbenzylamin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ .

I. 0.2194 g Substanz gaben 0.6008 g Kohlensäure und 0.1356 g Wasser.

II. 0.0966 g Substanz gaben 16.8 ccm feuchten Stickstoff bei  $17^\circ$  und 719 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$
	I.	II.	
C	74.68	—	74.67 pCt.
H	6.86	—	6.66 >
N	—	18.95	18.67 >

Die Spaltung der Verbindung mit Salzsäure gab kein besseres Resultat, als bei der vorigen Verbindung. Neben Stickstoff wurden *p*-Kresol, Benzylchlorid, Benzylamin und *p*-Toluidin nachgewiesen.

Ein Farbstoff hatte sich nicht gebildet. Beobachtet wurde noch, dass Benzylchlorid und *p*-Toluidin in weit grösserer Menge, als Kresol und Benzylamin erhalten wurden. Die Verbindung scheint also zum grössern Theil als Diazobenzyltoluidin, zum kleinern als Diazotoluolbenzylamin zu reagiren.

#### *o*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin

reagiren ebenfalls leicht miteinander. Das Reactionsproduct ist ein dunkelgelbes Oel, das nicht rein erhalten werden konnte. Während die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ N_2 \end{matrix} . NH . CH_2 . C_6H_5$  18.67 pCt. Stickstoff verlangt, wurden bei zwei Analysen 17.6 und 17.5 pCt. gefunden. Von Salzsäure wird auch dieses Derivat schon in der Kälte unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

#### $\beta$ -Diazonaphthalinchlorid und Benzylamin

geben einen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether und aus Benzol bräunlich gefärbte Kryställchen vom Schmelzpunkt 110° bildet. Die Analyse stimmte auf ein  $\beta$ -Diazonaphthalinbenzylamin,  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> . N<sub>2</sub> . NH . CH<sub>2</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

0.0534 g Substanz gaben 8 ccm Stickstoff bei 18° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>
N	16.43	16.09 pCt.

#### 2. Neue Methode zur Constitutionsbestimmung gemischter Diazoamidokörper.

Die oben mitgetheilten Spaltungsversuche der vom Benzylamin derivirenden Diazoamidokörper hatten zu keinem sichern Resultate geführt. Bei allen Reactionen von Diazoamidoverbindungen, bei denen nicht, Wasser, Alkohol, Säuren und ähnliche Verbindungen ausgeschlossen sind, ist eben eine Umlagerung möglich, die man sich so zu denken hat, dass z. B. die Elemente des Wassers sich an die doppelte Bildung der Diazogruppe anlagern. So wird es begreiflich, dass, um ein Beispiel anzuführen, Diazobenzol-*p*-Toluidin bald dieser Formel, bald der Formel des Isomeren C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> . N<sub>2</sub> . NH . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> entsprechend, reagirt. Wird dieser Körper mit verdünnten Säuren gekocht, so bildet sich bekanntlich Phenol, *p*-Kresol, Anilin und *p*-Toluidin. Das ist verständlich, wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung der Säure ein Additionsproduct C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> . N . N . N . C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> entsteht. Ein solches vermag eben die



vier oben genannten Spaltungsproducte zu liefern. Dass die Diazo-



glauben wir gefunden zu haben in der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Diazoamidokörper. Wir haben diese zunächst auf die oben beschriebenen Benzylaminderivate angewandt.

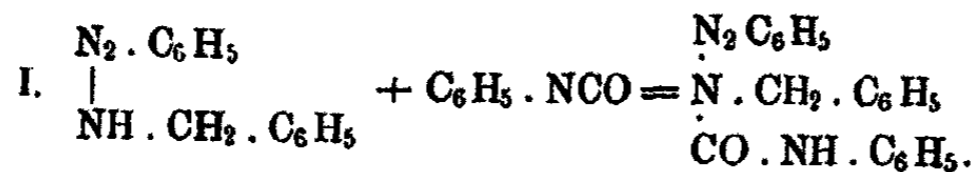
Die aus Diazobenzolchlorid und Benzylamin erhaltene Verbindung vom Schmelzpunkt  $72^{\circ}$  wurde in Benzol gelöst und hierzu Phenylisocyanat (1 Molekül auf 1 Molekül des Diazoamidokörpers) zugefügt.

Die Mischung wurde einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Benzol im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterließ eine gelbliche Krystallmasse, die dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. So wurden schneeweiße, lange, feine Nadelchen vom Schmelzpunkt  $119^{\circ}$  erhalten, während in den Mutterlaugen eine sehr geringe Menge von Carbanilid nachgewiesen werden konnte. Der Analyse zufolge war die neue Verbindung durch Addition von ein Molekül Phenylisocyanat und 1 Molekül Diazoamidokörper entstanden.

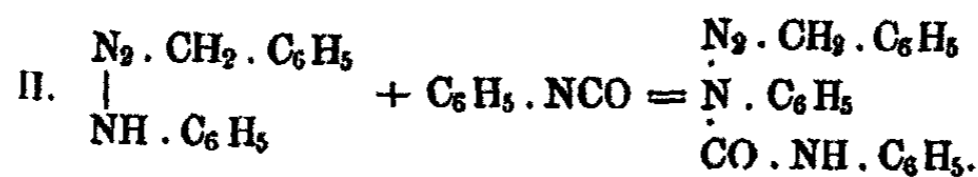
- I. 0.1841 g gaben 0.4898 g Kohlensäure und 0.092 g Wasser.
- II. 0.1146 g gaben 17.5 cm feuchten Stickstoff bei  $14^{\circ}$  und 726 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O$
	I.	II.	
C	72.56	—	72.73 pCt.
H	5.55	—	5.45 „
N	—	17.15	16.97 „

Der neue Körper hatte sich jedenfalls durch Einwirkung des Phenylcyanats auf den Imidwasserstoff des Diazoamidokörpers gebildet. Kommt letzterem die Formel eines Diazobenzolbenzylamins zu, so ist die neue Verbindung Diazobenzolbenzylphenylharnstoff.



Ist hingegen der Diazoamidokörper Diazobenzylanilin, so muss durch Phenylcyanat Diazobenzoldiphenylharnstoff entstehen:

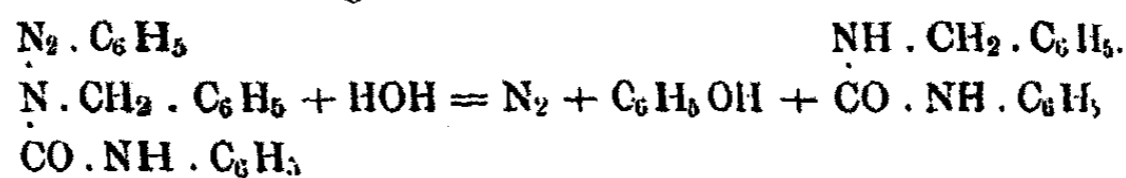


Eine Umlagerung ist hier so gut wie ausgeschlossen, da weder Wasser noch Säuren während des Processes auf die Reaktionsmasse wirken können.

Es kann also dem resultirenden Harnstoff nur die eine oder die andere Formel zukommen.

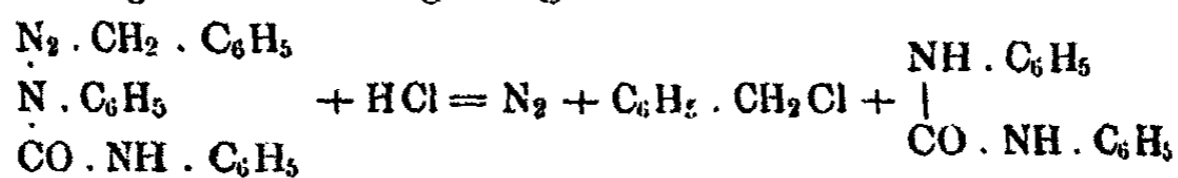
Ob nun dem Harnstoff die Formel (I) zukommt oder die Formel (II), muss sich durch die Spaltung desselben mit Säuren erkennen lassen. Hierbei ist eine Umlagerung nicht mehr möglich, da ja an Stelle des Imidwasserstoffes die Gruppe  $-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  getreten ist.

Kommt ihm die Formel (I) zu, so wird er sich beim Kochen mit Salzsäure nach folgendem Schema zersetzen:



Die Spaltungsproducte müssen demnach Stickstoff, Phenol und Benzylphenylharnstoff sein.

Unter Annahme von Formel (II) muss durch Kochen mit Salzsäure folgende Zersetzung erfolgen:



Die Spaltungsproducte sind demnach Stickstoff, Benzylchlorid und Diphenylharnstoff.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass das bei  $119^\circ$  schmelzende Product mit mässig verdünnter Salzsäure so lange gekocht wurde, bis Alles gelöst war. Die Lösung hatte eine intensiv rothe Färbung angenommen. Sie wurde mit Wasserdampf destillirt. Hierbei ging Phenol und etwas Benzylchlorid über.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde heiss filtrirt, wobei etwas Harz zurückblieb. Die Flüssigkeit setzte beim Erkalten eine reichliche Menge feiner, weisser Kryställchen ab. Diese waren nach mehrmaligem Waschen mit Wasser völlig rein und zeigten den Schmelzpunkt  $167^\circ$ . Nun ist aber der Schmelzpunkt des Benzylphenylharnstoffes zu  $168^\circ$  angegeben<sup>1)</sup>. Dass wirklich dieser Körper vorlag, bestätigte die Analyse.

0.1026 g gaben 11.9 ccm feuchten Stickstoff bei  $17^\circ$  und 714 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$
N 12.63	12.39 pCt.

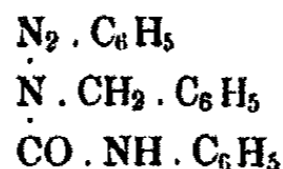
In der Mutterlauge, aus der sich die Krystalle ausgeschieden hatten, liessen sich beim Alkalisigmachen Basen nachweisen.

Dieses Resultat der Zersetzung lässt sich folgendermaassen interpretiren: Ein Theil der Moleküle zerfällt im Sinne der oben gegebenen Gleichung. Es entsteht Stickstoff, Phenol und Benzylphenylharnstoff. Das Auftreten letzteren Körpers beweist unzweifelhaft, dass dem Körper

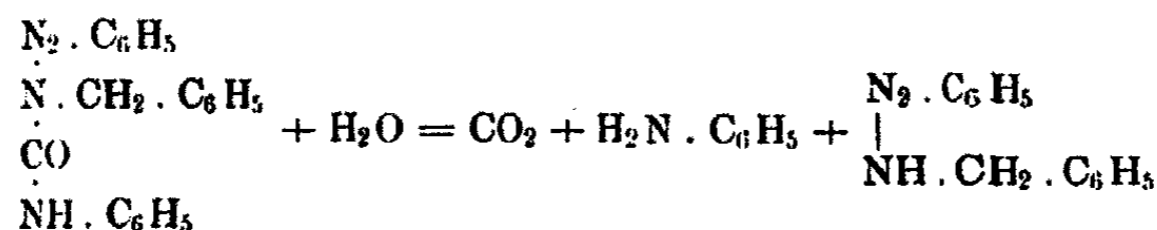
<sup>1)</sup> Letts, diese Berichte V, 93.

I  
p  
n  
d  
R  
P  
T

wirkungsproduct von Phenylcyanat auf den Diazoamidokörper die Formel des Diazobenzolbenzylphenylharnstoffs,



zukommt. Damit ist für den Diazoamidokörper selbst die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  bewiesen, d. h. er ist Diazobenzolbenzylamin. Dass bei der Zersetzung auch Benzylchlorid auftritt, erklärt sich, wenn man bedenkt, dass der Diazoharnstoff durch die Säure auch in dem Sinne gespalten werden kann, dass zunächst Kohlensäure, Anilin und Diazobenzolbenzylamin entstehen.



Das Diazobenzolbenzylamin zerfällt natürlich in Berührung mit Salzsäure sofort weiter, und daher rührt das Benzylchlorid, das ja sein normales Spaltungsproduct ist, sowie auch der rothe Farbstoff.

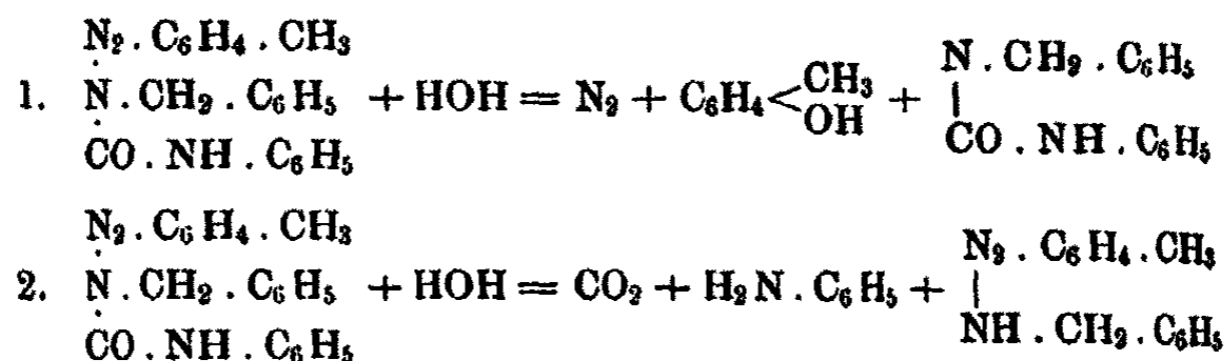
Wir haben ferner das Condensationsproduct von *p*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin auf seine Constitution geprüft. Die Einwirkung des Phenylisocyanats wurde unter den oben angegebenen Bedingungen vorgenommen. Die neue Verbindung wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. So wurden feine, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 115—116° erhalten, während in den Mutterlaugen nur äusserst geringe Spuren eines bei 200° schmelzenden Körpers gefunden wurden, der möglicherweise *p*-Tolylphenylharnstoff (Schmp. 211°) war. Die Analyse des bei 115—116° schmelzenden Körpers stimmte auf die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ .

0.1312 g gaben 19.7 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 711 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	16.42	16.26 pCt.

Die Verbindung wurde der Zersetzung mit Salzsäure unterworfen. Die Reaction verlief ähnlich der Zersetzung des Diazobenzolbenzylphenylharnstoffs, nur trat keine Farbstoffbildung ein. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging *p*-Kresol und etwas Benzylchlorid über, aus der zurückbleibenden Lösung schieden sich die charakteristischen Kryställchen von Benzylphenylharnstoff aus, die auch den Schmelzpunkt 167° besaßen. In der Mutterlauge waren auch hier Anilin, Toluidin und Benzylamin enthalten.

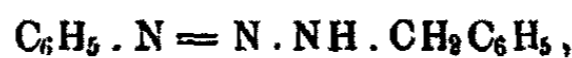
Die Zersetzung ist nach zwei Richtungen verlaufen:



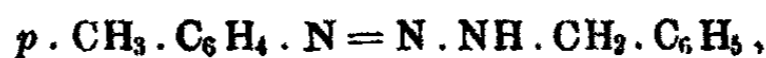
Der nach Gleichung 2 resultierende Diazoamidokörper zerfällt natürlich weiter in Toluidin, Benzylamin, Benzylchlorid und Kresol.

Jedenfalls geht aus diesem Versuche hervor, dass das Condensationsproduct von *p*-Diazotoluolchlorid und Benzylamin das *p*-Diazotoluolbenzylamin,  $p \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{N} = \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , ist. Das Einwirkungsproduct von Phenylisocyanat auf dasselbe ist der *p*-Diazotoluolbenzylphenylharnstoff.

Aus diesen Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass die Einwirkung der Diazochloride auf Benzylamin ganz normal verläuft. Es ist also die Verbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$  (Schmp. 72°) Diazobenzolbenzylamin,



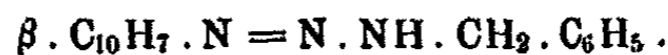
die Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3$  (Schmp. 77°) aus *p*-Diazotoluolchlorid *p*-Diazotoluolbenzylamin,



das ölige Product aus *o*-Diazotoluolchlorid *o*-Diazotoluolbenzylamin,



und der Körper  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3$  (Schmp. 110°) aus  $\beta$ -Diazonaphthalinchlorid  $\beta$ -Diazonaphthalinbenzylamin,



Da die Basen der Benzylaminreihe nach dem Verfahren des Einen von uns <sup>1)</sup> leicht in grösserer Menge dargestellt werden können, so ist im hiesigen Laboratorium auch das Studium der Diazosubstitutionsproducte der Homologen des Benzylamins in Angriff genommen worden. Hr. A. Gessner wird demnächst über Diazoamidokörper, die vom Cumylamin deriviren, berichten. Unsere neue Methode zur Constitutionsbestimmung von Diazoamidokörpern ist auch bei den rein aromatischen Gliedern dieser Körperklasse anwendbar. Wir haben mit ihrer Hilfe schon die Constitution mehrerer derartiger Diazoamidokörper ergründet, worüber demnächst Mittheilung gemacht werden wird.

<sup>1)</sup> H. Goldschmidt, Diese Berichte XIX, 3232.

3. Aethylamin und *p*-Diazotoluolchlorid.

Nach den beim Benzylamin erzielten Resultaten schien es uns von Interesse, die Einwirkung von Diazochloriden auf die Amine der Methylaminreihe zu studiren. Da das einzige bisher bekannte Glied dieser Reihe, das Diazobenzoläthylamin von v. Baeyer und Jäger, ein Oel ist, so versuchten wir zunächst, durch Anwendung von kohlenstoffreicheren Gliedern der Reihe zu festen Producten zu gelangen. Wir bereiteten uns daher aus Oenanthaldoxim ein grösseres Quantum von Heptylamin und liessen auf diese Base *p*-Diazotoluolchlorid einwirken. Das Condensationsproduct war aber auch hier öliger Natur und konnte nicht rein erhalten werden.

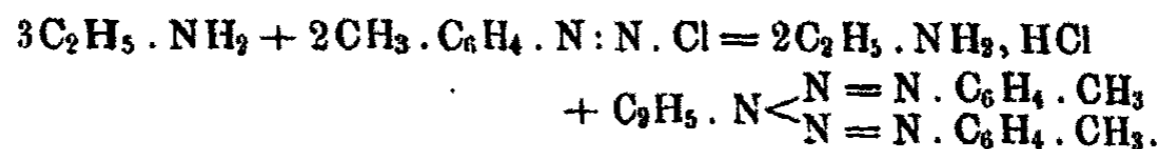
Darauf versuchten wir, wie sich Aethylamin gegen *p*-Diazotoluolchlorid verhält. Zu einer wässrigen Lösung von Aethylamin (2 Mol.) gaben wir nach und nach eine Lösung von *p*-Diazotoluolchlorid (1 Mol.). Anfänglich schied sich ein Oel aus, das aber, als die ganze Menge des Diazochlorids zugefügt war, zu einer dicken Krystallmasse erstarrte. Die Flüssigkeit besass dann noch immer starken Aethylamingeruch. Die Krystalle wurden ihr mittelst Aether entzogen, die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende, etwas klebrige Masse wurde scharf abgepresst und mehrmals aus heissem Ligroin umkrystallisirt. So wurden hellgelbe, durchsichtige Nadelchen erhalten. Die neue Verbindung schmilzt bei 121° unter heftiger Gasentwicklung, löst sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in kaltem Ligroin und Alkohol, ziemlich leicht in heissem Ligroin. Von verdünnten Säuren wird sie nicht so leicht angegriffen, wie die auf analogem Wege erhaltenen Benzylaminderivale. Erst beim Kochen löst sie sich darin unter Stickstoffentwicklung. Wir glaubten aus der Bildungsweise des Körpers schliessen zu können, dass er *p*-Diazotoluoläthylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , sei. Die Analysen aber, die wir mit Präparaten von drei verschiedenen Darstellungen ausführten, stimmten nicht auf diese Formel, sondern auf die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5$ .

- I. 0.1504 g gaben 0.3756 g Kohlensäure und 0.0936 g Wasser.
- II. 0.1808 g gaben 0.4508 g Kohlensäure und 0.1158 g Wasser.
- III. 0.128 g gaben 30 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.
- IV. 0.1022 g gaben 23.8 g feuchten Stickstoff bei 29° und 714 mm Druck.

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_5$	für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3$
C	68.10	68.00	—	—	68.32	66.26 pCt.
H	6.91	7.11	—	—	6.76	7.98 „
N	—	—	25.36	25.12	24.91	25.76 „



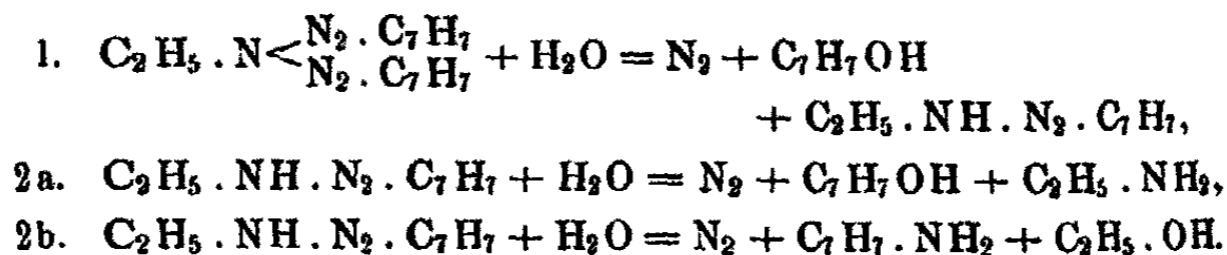
Eine Verbindung  $C_{16}H_{19}N_5$  muss man sich aus Aethylamin und *p*-Diazotoluolchlorid in der Weise entstanden denken, dass zwei Moleküle des Diazochlorids auf drei Moleküle der Base eingewirkt haben:



Wir haben die Darstellung des Körpers darauf in der Weise vorgenommen, dass wir Aethylamin und Diazochlorid in dem dieser Gleichung entsprechenden Verhältniss (3 Mol. Base auf 2 Mol. Diazochlorid) anwandten und erzielten dabei sehr gute Ausbeuten.

Die neue Verbindung ist der erste Repräsentant der Disdiazamidoverbindungen und wäre als Dis-*p*-Diazotoluoläthylamin zu bezeichnen.

Wir haben das Verhalten des Dis-*p*-Diazotoluoläthylamins beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure untersucht. Die Krystalle lösten sich unter Gasentwicklung nach und nach auf. Dann wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei *p*-Kresol überging. Der Rückstand wurde alkalisch gemacht, wobei Aethylamingeruch auftrat. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine ziemlich grosse Menge von *p*-Toluidin, das durch den Schmelzpunkt und Ueberführung in die bei  $147^\circ$  schmelzende Acetylverbindung identificirt wurde. Das Auftreten von *p*-Toluidin deutete darauf, dass bei der Zersetzung des Disdiazokörpers zunächst ein Diazotoluolrest abgespalten wird und intermediär das *p*-Diazotoluoläthylamin,  $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ , entsteht, das dann wie andere Diazoamidkörper in doppeltem Sinne zerfällt:



Es sind Versuche im Gang, auch aus anderen Aminen die Disdiazamidoderivate darzustellen.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

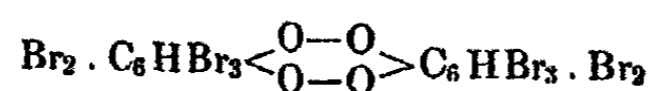
## 183. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 15. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

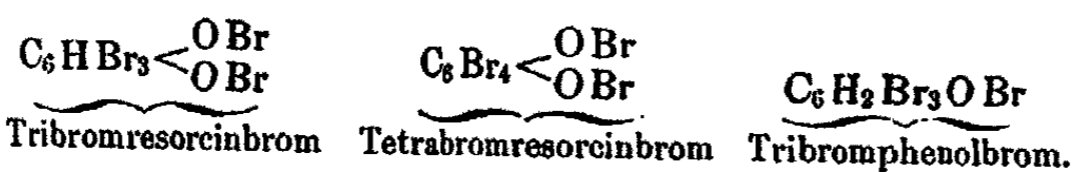
Erste Mittheilung.

Die ersten Repräsentanten der hier zu besprechenden Klasse von Verbindungen sind aller Wahrscheinlichkeit nach die von Stenhouse<sup>1)</sup> aus dem Resorcin und Orcin dargestellten eigenthümlichen Pentahalogenderivate. Stenhouse hat keine Ansicht über die Constitution derselben geäußert, er erwähnt nur, dass sie mit Kekulé's Ansicht über die genannten beiden Phenole nicht in Einklang zu bringen seien. Bald darauf haben sich Liebermann und Dittler<sup>2)</sup> mit diesen Verbindungen beschäftigt und auf Grund verschiedener Versuche rationale Formeln für dieselben aufgestellt; sie glauben z. B. das Pentabromresorcin, für welches sie den Namen Tribromresochinonbromid vorschlagen, durch die Formel



ausdrücken zu dürfen.

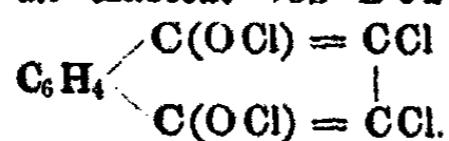
Jenen Pentahalogenderivate entsprechende Derivate des gewöhnlichen Phenols hat dann später R. Benedikt<sup>3)</sup> dargestellt und beschrieben, wobei er eine sehr eigenartige Auffassung derselben, die übrigens auch von Liebermann und Dittler discutirt worden ist, geltend macht und auf die Stenhouse'schen Verbindungen anwendet. Benedikt betrachtet diese Derivate, sowie die verschiedenen von ihm dargestellten Phenolderivate als Halogenoxylderivate, er nimmt an, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Halogen vertreten sei; z. B.:



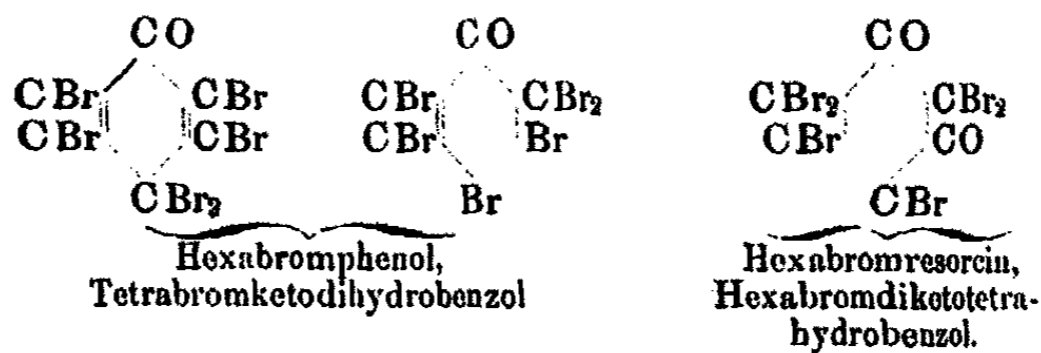
Verschiedene bei den genannten Verbindungen gemachte Beobachtungen lassen sich in der That mit jener Auffassung in Einklang bringen und haben die Constitutionsformeln Benedikt's gewiss vielfach Zustimmung gefunden, es ist wenigstens kein Versuch gemacht worden, dieselben zu widerlegen und jene Verbindungen in anderer Weise zu deuten. Auch Claus<sup>4)</sup> adoptirt bezüglich des von ihm

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 168, 174.<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 169, 252.<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 127; Monatsh. d. Chem. 1880, 349.<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 1954.

erhaltenen Chloradditionsproductes aus Dichlornaphtochinon die Ansicht von Benedikt und betrachtet die Verbindung als



Ich selbst bin durch die bei der Untersuchung des  $\beta$ -Naphtochinons gemachten Beobachtungen sehr bald zu der Ueberzeugung gekommen, dass die von Benedikt gegebenen Formeln nicht die richtigen sein können, dass in den Halogenoxylverbindungen vielmehr Derivate vorliegen, welche als charakteristische Gruppen CO und  $\text{CCl}_2$  resp.  $\text{CBr}_2$  enthalten und die daher als Ketochloride oder Bromide hydrürter Benzolkohlenwasserstoffe anzusehen sind; z. B.:



Einige vorläufige Versuche, welche angestellt wurden, um die erwähnten Phenol- und Resorcinderivate mit dem Tri- und Tetrachlordiketohydronaphtalin resp. mit dem Tetrachlorketohydrindonaphten zu vergleichen, ergaben zunächst kein Resultat, wohl aber wurde aus Brenzcatechin eine Verbindung erhalten, welche dem Tetrachlordiketohydronaphtalin im Verhalten ähnlich war und ebenso liess sich sofort erkennen, dass das Dichlor- $\alpha$ -naphtochlorochinon von Claus ein Tetrachlordiketohydronaphtalin ist; isomer mit dem kürzlich von mir beschriebenen<sup>1)</sup>.

Am geeignetsten erschienen nun im Hinblick auf die bei den Chlorproducten des  $\beta$ -Naphtochinons und Indonaphtenketons gesammelten Erfahrungen Versuche mit den beiden Naphtolen zu sein; es lag auf der Hand, dass wenn wirklich bei der Einwirkung von Chlor auf Phenole Ketoderivate entstehen, hier Verbindungen erhalten werden mussten, welche in naher Beziehung zu den oben erwähnten standen. Das hat sich auch im vollem Umfange bestätigt und habe ich in einer vorläufigen Mittheilung<sup>2)</sup> bereits kurz über diese Versuche berichtet und meine Ansicht bezüglich der sogenannten Bromoxyl-derivate dargelegt. Gleichzeitig hat Hantzsch dieselbe Ansicht ausgesprochen und dabei den Namen Chinonchloride

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 491.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2058.

resp. -bromide vorgeschlagen, welche Bezeichnung für einzelne dieser Derivate sehr bezeichnend ist, insofern als dieselben durch Wasser in die entsprechenden Chinone verwandelt werden; andere stehen aber den Chinonen nicht so nahe, besitzen gar keinen Chinoncharakter mehr und habe ich deshalb für die ganze Gruppe den Namen Keto-chloride vorgezogen.

Das allgemeine Verhalten dieser Ketoderivate wird natürlich von ihrer Constitution abhängen; es wird je nach Zahl und Stellung der Carbonylgruppen verschieden sein und lässt sich für einzelne Derivate mit einiger Sicherheit vorhersagen. Bei denen, welche 2 Carbonylgruppen in benachbarter Stellung enthalten, wird man unter dem Einfluss von Alkali die Bildung von Oxycarbonsäuren erwarten dürfen, welche einen um ein Kohlenstoffatom ärmeren Ring enthalten, als das Ausgangsproduct, so dass die aus Brenzcatechin oder auch aus *o*-Amidophenol entstehenden Derivate ein besonderes Interesse verdienen<sup>1)</sup>; bei denjenigen Derivaten, welche CO und CCl<sub>2</sub> neben einander enthalten, wird unter denselben Umständen wahrscheinlich Spaltung der Kette und Bildung einer gechlorten Carbon-säure eintreten; ein Benzolderivat wird auf diese Weise in ein Fettsäurederivat übergehen können.

Jedenfalls bietet sich der experimentellen Untersuchung hier ein weites Feld, um so mehr als auch viele Phenolderivate mit in den Kreis derselben hineingezogen werden können, so z. B. die Oxycarbonsäuren, die Sulfonsäuren und andere<sup>2)</sup>.

Bei den meisten Versuchen wird man sich an Stelle des von Benedikt angewandten Broms des Chlors bedienen müssen, welches vielen Phenolen gegenüber ungleich reactionsfähiger ist. Diese Verschiedenheit zwischen Chlor und Brom tritt auch in dem Verhalten einzelner Keto-chloride und Bromide scharf hervor, wie dieses die Versuche von Gerland und mir über Dichlor- und Dibromtriketohydronaphtalin deutlich zeigen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Fr. Küster begonnen habe, entsteht aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol dasselbe Product: ein Hexachlordiketon, C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, welches sich in Soda unter Bildung der Säure C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>(OH)COOH auflöst. Bei der Oxydation giebt diese Säure einen flüssigen, charakteristisch riechenden, sehr flüchtigen Körper, wahrscheinlich C<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>O, welcher sich in Natronlauge unter Bildung einer gut krystallisirenden Säure löst.

<sup>2)</sup> Nach vorläufigen von Dr. Kegel ausgeführten Versuchen geben Salicylsäure und *p*-Oxybenzoesäure einfach Substitutionsproducte, während *m*-Oxybenzoesäure und Oxynaphtoësäure hierher gehörige Derivate zu geben scheinen. Auch mit Verbindungen der Fettreihe sind Versuche ausgeführt worden, bisher aber ohne Erfolg.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3225.

Die Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol habe ich in Gemeinschaft mit meinem Assistenten Dr. Kegel jetzt nahezu beendet und stellen wir die bei der Untersuchung des  $\alpha$ -Naphthols erhaltenen Resultate in Nachfolgendem zusammen.

Einwirkung von Chlor auf  $\alpha$ -Naphthol von Th. Zincke und O. Kegel.

Durch Einleiten von Chlor in eine kalt gehaltene essigsäure Lösung von  $\alpha$ -Naphthol lassen sich je nach der Dauer der Einwirkung drei verschiedene Verbindungen erhalten: ein Dichlor- $\alpha$ -naphthol,  $C_6H_4C_4HCl_2OH$ ; ein Trichlorketoderivat,  $C_6H_4C_4HCl_3O$  und ein Pentachlorketoderivat,  $C_6H_4C_4HCl_5O$  <sup>1)</sup>.

Dasselbe Dichlor- $\alpha$ -naphthol entsteht bei der Reduction des Tri- und Pentachlorketons mit Zinnchlorür, während bei Anwendung von schwefligsaurem Natron als Reductionsmittel das letztere ein Trichlor- $\alpha$ -naphthol  $C_6H_4C_4Cl_3OH$  liefert.

Dieses Trichlor- $\alpha$ -naphthol nimmt in essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt 2 Atome Chlor auf und giebt ein Tetrachlorketoderivat,  $C_6H_4C_4Cl_4O$ , welches in zwei verschiedenen gut charakterisirten Formen auftritt; beide mit Braunstein und Salzsäure behandelt geben ein und dasselbe Hexachlorketon,  $C_6H_4C_4Cl_6O$ .

Was den Verlauf der Reactionen angeht, so findet zuerst Substitution statt, welche so rasch zum Dichlornaphthol führt, dass ein Monoderivat <sup>2)</sup> nicht fassbar war; über das Dichlornaphthol geht die Substitution nicht hinaus, es findet nunmehr die Ueberführung von C.OH in CO und Bildung von CCl<sub>2</sub> statt, welches wohl so erklärt werden muss, dass aus OH.C = CCl intermediär  $\begin{matrix} Cl \\ | \\ OH > C - CCl_2 \end{matrix}$  entsteht, welches durch Abspaltung von HCl in CO-CCl<sub>2</sub> übergeht; das zuerst entstehende Trichlorketon addirt dann noch 1 Molekül Chlor und liefert dadurch das Endproduct der Reaction: das Pentachlorketon, in welchem das eine noch in der Seitenkette vorhandene Wasserstoffatom nicht direct durch Chlor substituirt werden kann.

<sup>1)</sup> Dieses Pentachlorderivat ist in der vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XX, 2058) in Folge eines Rechenfehlers als ein Tetrachlorid beschrieben worden.

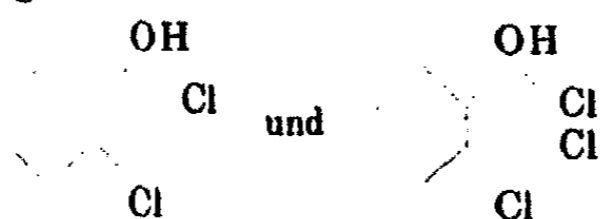
<sup>2)</sup> Ein Monochlornaphthol wird von Claus (diese Berichte XV, 314) als ziegelrothe, verfilzte Nadelchen beschrieben; wahrscheinlich ist die Verbindung farblos und die rothe Färbung nur durch kleine Verunreinigungen hervorgerufen.

Bei der Reduction müssen die Ketoderivate wieder in Phenol-derivate übergehen —  $\text{CO}-\text{CCl}_2$  giebt  $\text{C.OH}=\text{CCl}$  — und auffällig ist nur, dass die beiden angewandten Reductionsmittel verschieden auf das Pentahalogenderivat  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_5\text{O}$  einwirken; jedenfalls entsteht durch schwefligsaures Natron zunächst Tetrachlorketon,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}$ , welches bei der Reduction nur ein Trichlor-naphtol liefern kann.

Die Einwirkung von Chlor auf dieses letztere verläuft dann wie bei dem Dichlornaphtol, es entsteht Tetrachlorketon und die letzte Einwirkung von Chlor ist eine einfache Addition.

Die Constitution der beiden gechlorten Naphtole ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der Oxydation; das Dichlornaphtol liefert dabei Monochlor- $\alpha$ -naphtochinon, woraus folgt, dass das eine Chloratom in der  $\alpha$ -, das andere in der  $\beta$ -Stellung sich befindet; das Trichlornaphtol giebt je nach dem angewandten Oxydationsmittel Dichlor- $\alpha$ - oder Dichlor- $\beta$ -Naphtochinon; alle drei Chloratome befinden sich also in der Seitenkette.

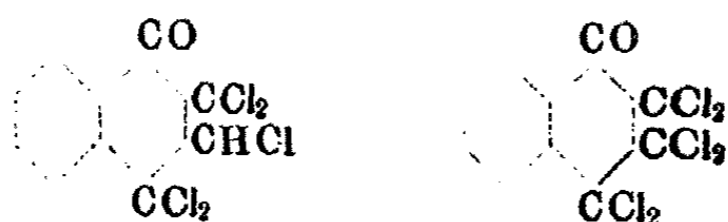
Die Verbindungen können demnach durch die Formeln



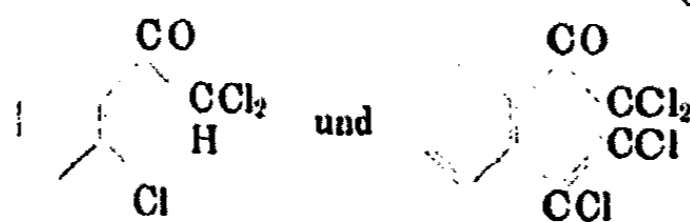
ausgedrückt werden und ist es für die Stellung der Chloratome gleichgültig, ob man dabei für das Naphtalin die gebräuchliche Formel benutzt, oder es, wie dieses neuerdings mehrfach geschieht, durch



Noch weniger kommt diese Frage für das Penta- und das Hexachlorketon in Betracht; für beide Derivate wird man im Hinblick auf ihre Bildungsweise nur die folgenden Formeln geben können:

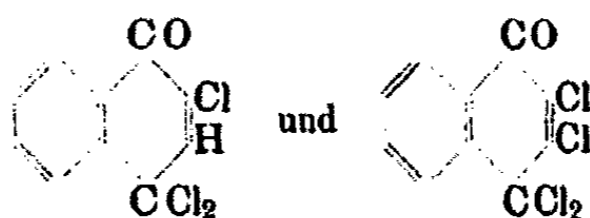


Wesentlich anders stellt sich die Sache bei dem Trichlor- und Tetrachlorketon; kommt dem Naphtalin die gewöhnliche Formel zu, so muss man die folgenden Constitutionsformeln geben:



oder mit Worten, das erstere wäre Chlor- $\beta$ -naphtochinonchlorid, das zweite Dichlor- $\beta$ -naphtochinonchlorid.

Ist dagegen die zweite der oben erwähnten Naphtalinformeln die richtige, so wird man die betreffenden Verbindungen als



zu formuliren haben und demgemäss Monochlor- und Dichlor- $\alpha$ -naphtochinonchlorid nennen müssen<sup>1)</sup>.

Die Untersuchung jenes Tri- und Tetrachlorketons konnte somit von Bedeutung für die Frage nach der Constitution des Naphtalins werden, da von vornherein anzunehmen war, dass Verbindungen, wie sie durch die oben gegebenen Formeln ausgedrückt worden sind, ein verschiedenes Verhalten zeigen würden und sich dadurch die Constitution derselben werde feststellen lassen.

Diese Voraussetzungen haben sich aber nicht bestätigt; das Trichlor- und vor allem das Tetrachlorketonaphtalin verhalten sich einerseits ganz ausgesprochen wie  $\alpha$ -Naphtochinonchloride, andererseits wie  $\beta$ -Naphtochinonchloride und findet in dieser Beziehung auch zwischen den beiden Tetrachlorderivaten kein Unterschied statt.

Nur das Wichtigste mag an dieser Stelle kurz hervorgehoben werden: Beide Formen des Tetrachlorketonaphtalins liefern mit Eisessig und etwas Wasser erhitzt glatt Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon,

$C_6H_4 \begin{cases} CO-CCl \\ || \\ CO-CCl \end{cases}$ , mit Anilin entsteht aus beiden das Chlor-

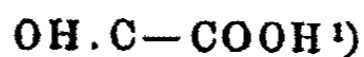
derivat des Anilidonaphtochinonanilids,  $C_{10}H_6 \begin{cases} O & (\alpha) \\ NHC_6H_5 & (\beta) \\ Cl & (\beta) \\ NC_6H_5 & (\alpha) \end{cases}$

<sup>1)</sup> Es liegt sehr nahe, unter Hinzuziehung der wichtigeren in Vorschlag gebrachten Benzol- und Naphtalinformeln diese Betrachtungen auch auf das  $\beta$ -Naphtol und einige Oxybenzole auszudehnen. Die Resultate, welche man erhält, sind insofern nicht ohne Interesse, als man zu schwerwiegenden Bedenken gegen einige Benzolformeln kommt. Ich gehe aber nicht darauf ein, weil ich die Discussion über die Constitution des Benzols gewissermaassen für unfruchtbar halte; ich glaube, dass wir das Benzol als einen Ring, welcher aus sechs einfach gebundenen Kohlenstoffatomen besteht, ansehen müssen, in welchem die noch vorhandenen 6 Affinitäten in verschiedener Weise sich ausgleichen können, gewissermaassen also labil sind. Den verschiedenen Benzolderivaten kann man demnach verschiedene Benzolschemata zu Grunde legen.

Th. Zincke.

welch' letzteres der Eine von uns aus  $\beta$ -Naphtochinon und aus Oxy- $\alpha$ -naphtochinon dargestellt hat; unter dem Einfluss von concentrirtem Alkali geben dagegen beide die aus dem Dichlor- $\beta$ -

naphtochinon,  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup CO-CO \\ | \\ \diagdown CCl=CCl \end{matrix}$  zuerst dargestellte Oxycarbon-



säure des Dichlorindens,  $C_6H_6$   $\begin{matrix} \diagup CCl \\ | \\ \diagdown CCl \end{matrix}$ , bei welcher Re-

action die Gruppe  $CCl_2$  die Rolle einer Carbonylgruppe spielt.

Nicht ganz so scharf tritt der zweifache Charakter des Trichlorketonaphtalins hervor; beim Kochen mit Eisessig und Wasser

geht es glatt in Monochlor- $\alpha$ -naphtochinon,  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup CO-CCl \\ || \\ \diagdown CO-CH \end{matrix}$ ,

über, in alkoholischer Lösung mit Anilin zusammengebracht, entsteht

fast quantitativ die Anilidoverbindung  $C_{10}H_5$   $\begin{matrix} O \\ | \\ NHC_6H_5 \\ | \\ NC_6H_5 \end{matrix}$   $\begin{matrix} (\alpha) \\ (\beta) \\ (\alpha) \end{matrix}$ ,

während mit Alkali eine glatte Umsetzung nicht erzielt werden konnte<sup>2)</sup>. Man wäre daher berechtigt, da sich das Anilidonaphtochinonanilid auch aus Oxy- $\alpha$ -naphtochinon darstellen lässt und da ferner die mit Hilfe von Hydroxylamin erhaltenen Oxime<sup>3)</sup> keinen sicheren Anhaltspunkt geliefert haben, das Trichlorketon

durch die Formel  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup CO-CCl \\ | \\ \diagdown CCl_2-CH \end{matrix}$  auszudrücken und dann daraus

weitere Schlüsse auf die Constitution des Naphtalins zu ziehen.

Wir möchten indessen nicht so weit gehen und zunächst an der Ansicht festhalten, dass nicht allein das Tetrachlorketon sondern auch das Trichlorketon einerseits als  $\alpha$ -Naphtochinonderivat, andererseits als  $\beta$ -Naphtochinonderivat reagirt, eine Constitutions-

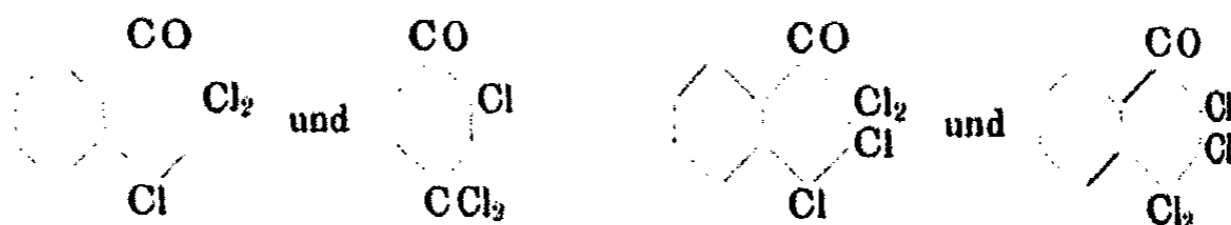
<sup>1)</sup> Ich folge hier in der Nomenclatur einem Vorschlage von W. Roser, welcher das Indonaphten als Inden, das Hydrindonaphten als Hydroinden bezeichnen will, wodurch die Namen der Derivate dieser Kohlenwasserstoffe bedeutend vereinfacht werden. Denselben Vorschlag macht auch W. Wislicenus in seiner Habilitationsschrift (Würzburg 1888).

<sup>2)</sup> Die Einwirkung von Alkali hätte, wenn CO und  $CCl_2$  benachbart sind, entweder zu einem Indenderivat oder zu einer substituirten Benzoësäure,  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup COOH \\ | \\ \diagdown CCl=CH-CHCl_2 \end{matrix}$  führen können, bis jetzt ist aber nur Chloroxynaphtochinon erhalten worden.

<sup>3)</sup> Die Reaction mit *o*-Diaminen versagte gänzlich, es konnte kein Azin erhalten werden, sondern es bildeten sich rothe harzige Producte, wohl in Folge von Oxydationsprocessen.



formel für dieselben daher mit Sicherheit vorläufig nicht aufgestellt werden kann; das eine Chloratom muss eine grosse Beweglichkeit besitzen und je nach den äusseren Bedingungen bald die zweite  $\alpha$ -Stellung, bald die  $\beta$ -Stellung bevorzugen. Die Formeln



müssen also als gleichberechtigt hingestellt werden.

Interessant ist, dass dasjenige Tetrachlorketon, welches den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt und in überwiegender Menge aus dem Trichlornaphthol sich bildet, beim Erhitzen in alkoholischer oder essigsaurer Lösung zum Theil allmählich in die höhere Modification übergeht, so dass physikalische Isomerie vorzuliegen scheint. Ist dieses nicht der Fall und findet Ortsisomerie statt, so würde immerhin die eine Stellung weniger stabil erscheinen.

Was endlich das Penta- und Hexachlorderivat angeht, so haben beide den Chinoncharakter verloren, sie stehen nicht mehr in einfacher Beziehung zu den Naphtochinonen, sondern sind Derivate eines Hydro-naphtalins  $C_6H_4C_4H_8$ , von welchem auch die früher beschriebenen gechlorten Di- und Triketoderivate<sup>1)</sup> abgeleitet werden müssen.

Das Pentachlorderivat verliert leicht Chlorwasserstoff und giebt deshalb ähnliche Reactionen wie das Tetrachlorketonaphtalin, z. B. mit Anilin dasselbe Chloranilidonaphtochinon, mit concentrirtem Alkali die Indenoxycarbonsäure; durch sehr vorsichtiges Behandeln mit Alkali lässt es sich in die eine Modification des Tetrachlorketons überführen.

Das Hexachlorderivat ist sehr beständig, mit Anilin reagirt es nicht, in alkoholischer Lösung vorsichtig mit Alkali behandelt, lässt es sich spalten; es entsteht dieselbe Säure, welche auch aus

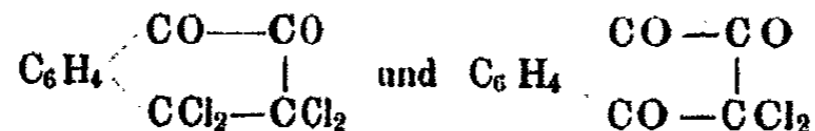
dem Tetrachlordiketohydronaphtalin,  $C_6H_4$   $\begin{array}{l} \text{CO}-\text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CO}-\text{CCl}_2 \end{array}$  er-

halten werden kann; dieselbe besitzt höchstwahrscheinlich die Formel

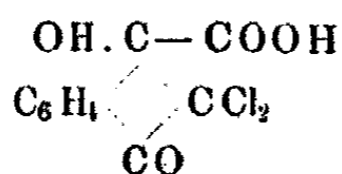
$C_6H_4$   $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{CO}-\text{CCl}=\text{CCl}_2 \end{array}$ , und zeigt diese Spaltung wieder die nahen Beziehungen zwischen den eigentlichen Diketonen und den Keto-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2890 und XXI, 491. Uebrigens leiten sich auch die Chinonchloride von einem hydrürten Naphtalin ab, man müsste Derivate des Dihydro- und Tetrahydronaphtalins unterscheiden; da aber vorläufig eine Verwechslung ausgeschlossen erscheint, so ist die einfachere Nomenclatur benutzt.

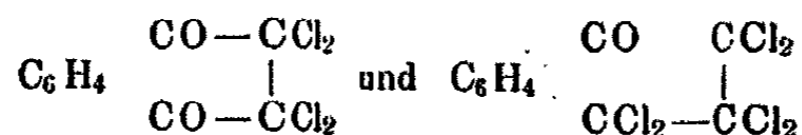
chloriden, sowie dass bei derartigen Derivaten das in der zweiten  $\alpha$ -Stellung befindliche  $\text{CCl}_2$  leicht in  $\text{CO}$  übergeht. Wie aus



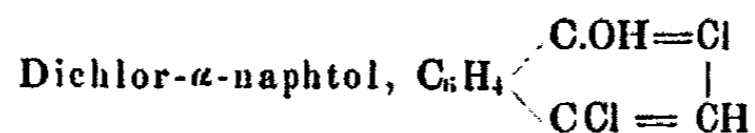
dieselbe Säure, nämlich



entsteht, so liefern auch



ein und dasselbe Product.



entsteht als erstes fassbares Product bei der Einwirkung von Chlor auf  $\alpha$ -Naphthol in essigsaurer Lösung sowie durch Reduction des Trichlor- und Pentachlorketoderivats.

Um es nach der ersteren Methode darzustellen, leitet man unter guter Kühlung in eine 10 pCt.-Lösung von  $\alpha$ -Naphthol in Eisessig so lange einen langsamen Strom von Chlorgas, bis die eintretenden Gasblasen in der schwach gelblichen Flüssigkeit dunkle Wolken hervorrufen und lässt die Essigsäure dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Löst sich der Rückstand klar in Natronlauge, so kann sofort umkrystallisirt werden, entsteht dagegen ein blauer Körper, so hat sich durch zu starke Chlorirung bereits etwas Trichlorketon gebildet und muss dieses vor dem Umkrystallisiren durch Erhitzen der essigsauren oder alkoholischen Lösung mit etwas Zinnchlorür reducirt werden. Zum Umkrystallisiren benutzt man Benzin oder auch Eisessig.

Das Dichlor- $\alpha$ -naphthol bildet aus Eisessig umkrystallisirt dicke wasserhelle Nadeln, welche beim Liegen an der Luft Essigsäure verlieren. trübe werden und zerfallen; aus Benzin krystallisirt es in langen, feinen glänzenden Nadeln, ebenso aus verdünntem Alkohol. In Aether, Benzol und absolutem Alkohol ist es leicht löslich; aus kohlensaurem Natron treibt es die Kohlensäure aus und löst sich leicht auf. Der Schmelzpunkt liegt bei  $107 - 108^\circ$ .

Analysen: <sup>1)</sup>

- I. 0.2117 g gaben 0.4397 g Kohlensäure und 0.0525 g Wasser.  
 II. 0.1343 g gaben 0.1810 g Chlorsilber.  
 III. 0.1688 g gaben 0.2275 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	56.34	56.64	—	—	
H	2.82	2.71	—	—	»
Cl	33.33	—	33.49	33.30	»

In alkalischer Lösung wird es von Chlor oder Brom leicht oxydirt, es entsteht ein blauer in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln nicht löslicher Körper, welcher durch weitere Einwirkung der Halogene in einen gelblichen übergeht. Die blaue Verbindung entsteht auch durch Einwirkung des Trichlorketons, so dass damit verunreinigtes Dichlor- $\alpha$ -naphthol mit Natronlauge übergossen, sofort blau wird.

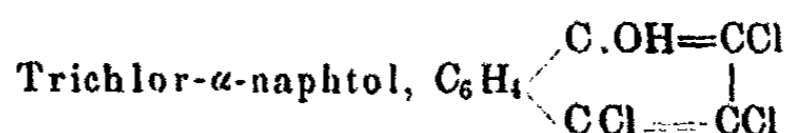
In essigsaurer Lösung vorsichtig mit Salpetersäure oxydirt, geht das Dichlor- $\alpha$ -naphthol in Monochlor- $\alpha$ -naphthochinon (vergl. später) über, woraus sich ohne Weiteres seine Constitution ergibt.

Die Acetylverbindung  $C_6H_4C_4HCl_2OC_2H_3O$ , entsteht leicht beim Erhitzen mit Chloracetyl; sie ist in Eisessig und in Alkohol leicht löslich und bildet aus letzterem umkrystallisirt farblose dicke Nadeln, welche bei  $74-76^\circ$  schmelzen.

- I. 0.1519 g gaben 0.1692 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	27.84	27.55 pCt.

Bis jetzt ist nur ein Dichlor- $\alpha$ -naphthol bekannt, welches Claus und Knyrim <sup>2)</sup> aus einer  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure dargestellt haben; dasselbe ist isomer mit dem unserigen, die beiden Chloratome stehen in der  $\beta$ -Stellung.



Wird durch Reduction des Pentachlorketons mit schweflig-saurem Alkali dargestellt. Man löst das Pentachlorid in etwa der 10 fachen Menge heissen Eisessigs und setzt unter fortwährendem Erwärmen kleine Mengen einer concentrirten Lösung von Natriumsulfit hinzu. Die Reduction tritt rasch ein, sie ist beendet, wenn der auf

<sup>1)</sup> Alle Verbrennungen sind im offenen Rohr, welches mit einem Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat gefüllt war, ausgeführt worden; sie haben fast ausnahmslos zu wenig Wasserstoff und zu viel Kohlenstoff geliefert. Die Chlorbestimmungen sind, wenn nichts bemerkt worden ist, nach Carius ausgeführt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2924.

Zusatz von Wasser sich abscheidende Körper in Natronlauge völlig löslich ist. Zur Auflösung des ausgeschiedenen Chlornatriums setzt man etwas heisses Wasser zu und lässt erkalten, wobei sich der grösste Theil des Trichlornaphtols meist völlig rein in langen, seidenglänzenden Nadeln abscheidet. Der Rest wird durch Wasser gefällt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzin gereinigt.

Lange farblose seidenglänzende Nadeln, welche sich in der Wärme ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig lösen, weniger leicht in der Kälte. Von Aether werden sie leicht gelöst; der Schmelzpunkt liegt bei 159—160°.

I. 0.227 g gaben 0.4035 g Kohlensäure und 0.0411 g Wasser.

II. 0.1312 g lieferten 0.2264 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	48.48	48.47	—	
H	2.02	2.01	—	
Cl	43.03	—	42.69	

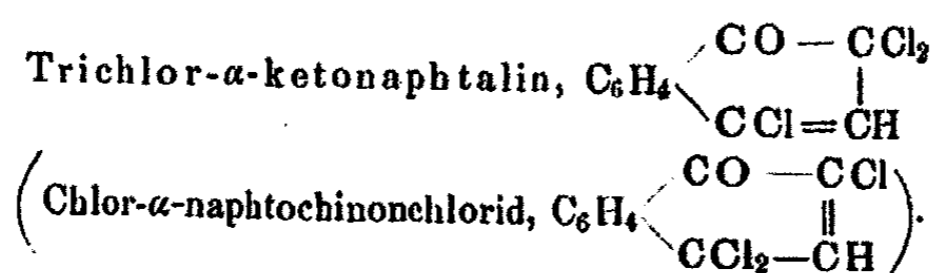
Die Acetylverbindung, mit Acetylchlorid dargestellt, bildet lange weisse glänzende Nadeln, sie ist verhältnissmässig leicht löslich und schmilzt bei 123—124°.

0.1381 g lieferten 0.2027 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	36.78	36.31 pCt.

Wird das Trichlor- $\alpha$ -naphtol in essigsaurer Lösung vorsichtig mit Salpetersäure oxydirt, so geht es der Hauptsache nach in Dichlor- $\beta$ -naphtochinon über, nur in sehr geringer Menge entsteht gleichzeitig Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform lässt sich das erstere leicht rein erhalten und kann dann durch Schmelzpunkt, Ueberführung in das Anilid und das Dichlorketoiden identificirt werden, während man das Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon durch Darstellung der Anilidoverbindung erkennen kann.

Wendet man dagegen als Oxydationsmittel eine Lösung von Chromsäure an, so entsteht umgekehrt in vorwiegender Menge Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon, welches leicht rein dargestellt werden kann.



Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man in eine 10 pCt. Lösung von  $\alpha$ -Naphtol in Eisessig unter guter Kühlung so lange einen kräftigen Chlorstrom, bis die nach einer gewissen Zeit auftretende

dunkle Färbung der Flüssigkeit einer hellen Platz gemacht hat, und etwas freies Chlor vorhanden ist. Beim Stehen scheidet sich dann Trichlorid in dicken undurchsichtigen, an der Luft rasch verwitternden Krystallen ab, durch Verdunstenlassen der Lösung kann eine neue Quantität gewonnen werden. Zur Reinigung löst man einige Male in heissem Benzol und lässt auskrystallisieren.

Das Trichlorketon krystallisiert in charakteristischen, grossen, wasserhellen flachen monoklinen Prismen, welche in Glanz und Spaltbarkeit an Marienglas erinnern; es schmilzt bei 120—121°, in Benzol löst es sich leicht, schwerer in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol.

Auch aus dem Dichlor- $\alpha$ -naphthol lässt sich diese Verbindung leicht erhalten, man löst in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet Chlor ein, bis dasselbe eben vorwaltet. Beim Verdunsten der Essigsäure bleibt das Trichlorid dann ziemlich rein zurück.

I. 0.1789 g lieferten 0.3203 Kohlensäure und 0.0286 g Wasser.

II. 0.1288 g gaben 0.2237 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	48.48	48.82	—	pCt.
H	2.03	1.78	—	«
Cl	43.03	—	42.97	«

In sehr charakteristischer Weise reagiert das Trichlorketon mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure. Während es mit Eisessig oder absolutem Alkohol nur sehr langsam eine Veränderung erleidet, wird es beim Kochen, sobald etwas Wasser zugesetzt wird, rasch zersetzt, es tritt freie Salzsäure auf und die Lösung enthält Monochlor- $\alpha$ -naphthochinon, welches beim Erkalten in langen feinen Nadeln auskrystallisiert.

Das Monochlor- $\alpha$ -naphthochinon,  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \text{CO}-\text{CCl} \\ \parallel \\ \text{CO}-\text{CH} \end{matrix}$ , welches

auch, wie schon oben erwähnt wurde, durch Oxydation des Dichlor- $\alpha$ -naphthols erhalten werden kann, ist bis jetzt nur wenig bekannt.

Es wurde zuerst im hiesigen chemischen Institut als Nebenproduct bei der Darstellung von Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon nach der Methode von Graebe gewonnen<sup>1)</sup> und ist das auf diese Weise dargestellte Präparat identisch mit dem nach obigen Methoden gewonnenen.

Das Monochlor- $\alpha$ -naphthochinon krystallisiert aus Alkohol oder verdünntem Eisessig in langen, glänzenden, gelben Nadeln, welche bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 485. Damals wurde der Schmelzpunkt 109—111° gefunden, der sich aber bei weiterem Umkrystallisieren auf 116—117° erhöht.

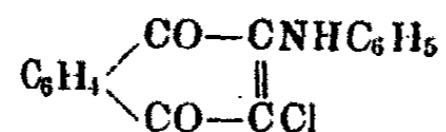
117–118° schmelzen; in Aether ist es schwer, in Benzol leicht löslich.

I. 0.1625 g lieferten 0.3762 g Kohlensäure und 0.0362 g Wasser.

II. 0.1508 g gaben 0.1097 g Chlorsilber.

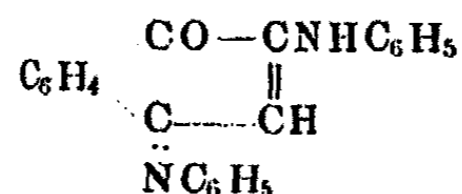
	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	62.34	62.53	—	
H	2.59	2.47	—	
Cl	18.43	—	17.99	

In essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt, geht es in das Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon über; Alkali verwandelt es langsam unter theilweiser Verharzung in Chloroxy-naphthochinon; mit Anilin liefert es das Chloranilido- $\alpha$ -naphthochinon,



welches auch aus dem Dichlornaphthochinon entsteht.

Charakteristisch für das Trichlorketon ist auch das Verhalten gegen Anilin, es entsteht Anilidonaphthochinonanilid,



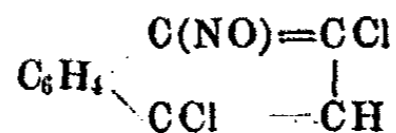
welches sehr leicht an seinen Eigenschaften und an seinen charakteristischen Salzen erkannt werden kann<sup>1)</sup>.

Von Reductionsmitteln wird das Trichlorketon zu Dichlor- $\alpha$ -naphthol reducirt; glatt reagiren in dieser Bezeichnung Zinnchlorür und schwefligsaures Salz, auch Phenylhydrazin wirkt reducirend ein, doch entstehen hier stets Nebenproducte. Aus Jodkalium wird in alkoholischer Lösung Jod frei gemacht, wobei wenig charakteristische Verbindungen entstehen; mit *o*-Toluyldiamin war kein Azin zu erhalten, es trat Bildung harziger rother Substanzen ein.

Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin werden Oxime erhalten, doch verläuft die Reaction nicht einfach, da drei verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen entstehen, von denen zwei in kohlensaurem Natron unlöslich sind. Wir erwarteten, dass die eine derselben das Anhydrid eines Dioxims sei, wodurch der sichere Beweis erbracht worden wäre, dass auch in dem Trichlorketon CO und CCl<sub>2</sub> unter gewissen Bedingungen sich in der Orthostellung befinden. Die ausgeführten Analysen der schwer zu reinigenden und leicht verharzenden Verbindungen zeigten aber, dass

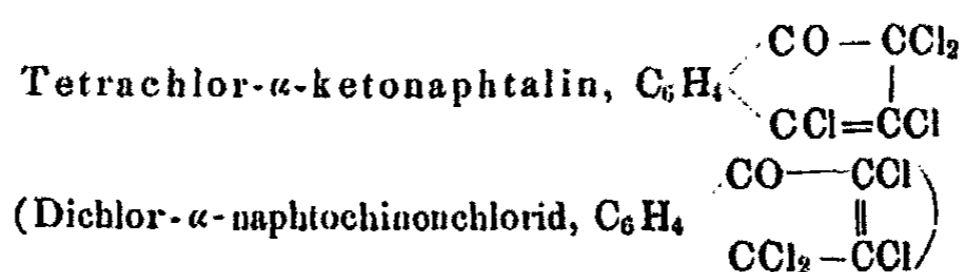
<sup>1)</sup> Th. Zincke, diese Berichte XV, 481.

nur 1 Atm. Stickstoff in derselben enthalten war und *muss* dieselbe also eine andere Constitution besitzen, sie ist vielleicht eine wirkliche Nitrosoverbindung, entsprechend der Formel:



Das in kohlsaurem Natron lösliche Reactionsproduct gleicht in Aussehen und Verhalten ganz einem Monoxim, der Analyse zufolge enthält es noch 1 Atm. Chlor und würde also durch Austausch von  $\text{Cl}_2$  gegen  $\text{N. OII}$  entstanden sein, wofür auch die Stickstoffbestimmung spricht; in reinem Zustande haben wir die Verbindung aber keinesfalls in Händen gehabt; der Schmelzpunkt lag bei  $146\text{—}149^\circ$  und bei  $170^\circ$  fand heftiges Aufschäumen statt<sup>1)</sup>.

Die dritte Verbindung ist schwer löslich und durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht zu reinigen, sie schmilzt bei  $205^\circ$ , entsteht aber stets in geringer Menge und bildet sich vielleicht aus vorher entstehendem Monochlornaphtochinon.



Wie schon erwähnt worden ist, haben wir diese Verbindung in zwei verschiedenen Modificationen erhalten, welchen möglicherweise eine verschiedene Constitution — entsprechend den obigen Formeln — zukommt. Wir haben aber eine durchgreifende Verschiedenheit bis jetzt nicht constatiren können, lassen daher die Frage nach der Constitution unerörtert, unterscheiden die Verbindungen einstweilen als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modification und betrachten sie als Formen derselben chemischen Substanz, für welche es unentschieden bleiben muss, ob sie gechlortes  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtochinonchlorid ist.

Beide Modificationen entstehen neben einander, wenn das Trichlor- $\alpha$ -naphtol mit Chlor behandelt wird; man vertheilt dasselbe in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet ohne zu kühlen Chlor ein, bis die Flüssigkeit danach riecht. Beim Stehen krystallisirt ein grosser Theil der  $\alpha$ -Modification in kleinen durchsichtigen Krystallen aus; dieselben gleichen den bekannten Kalkspathrhomboëdern,

<sup>1)</sup> Zu ähnlichen Verbindungen kommt man von den Nitronaphtolen ausgehend und werden dieselben jetzt von Hrn. Schmunck genauer untersucht; auch hier entstehen durch Lösung einer doppelten Bindung leicht Additionsproducte.

zeigen aber meistens einzelne durch Flächen abgestumpfte Ecken; aus der essigsauren Lösung herausgenommen, werden sie bald gelblich und behalten diese Farbe auch nach dem Umkristallisiren aus Aether bei; sie schmelzen bei 104—105° und sind in heissem Alkohol oder heisser Essigsäure ziemlich leicht löslich.

I. 0.2286 g lieferten 0.3583 g Kohlensäure und 0.0283 g Wasser.

II. 0.1316 g gaben 0.2651 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	42.55	42.78	—	pCt.
H	1.42	1.37	—	»
Cl	50.34	—	49.83	»

Die chlorhaltige Mutterlauge enthält neben der  $\beta$ -Modification noch beträchtliche Mengen  $\alpha$ -Verbindung; sie hinterlässt beim Verdunsten eine gelblich gefärbte Krystallmasse, welche beim Umkristallisiren aus Alkohol oder Eisessig anscheinend einheitliche Krystalle von 93 bis 94° Schmelzpunkt liefert. Durch Auflösen in Aether und Verdunstenlassen kann die Trennung bewirkt werden; beide Modificationen krystallisiren dann neben einander und können durch Auslesen leicht getrennt werden, da die  $\beta$ -Verbindung eine andere Krystallform besitzt und ausserdem am Licht rasch amethystfarbig wird.

Die  $\beta$ -Modification krystallisirt aus Aether in glänzenden farblosen durchsichtigen Krystallen von rhombischem Habitus — Combinationen von Prismen und Pyramiden, den Topaskrystallen nicht unähnlich, wahrscheinlich gehört sie aber dem monoklinen System an, gegen Licht ist die  $\beta$ -Modification sehr empfindlich, auch bei zerstreutem Licht tritt nach kurzer Zeit eine Amethystfärbung ein, welche sehr charakteristisch ist.

I. 0.2086 g lieferten 0.3268 g Kohlensäure und 0.0258 g Wasser.

II. 0.1205 g gaben 0.2425 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	42.52	42.24	—	pCt.
H	1.42	1.37	—	»
Cl	50.34	—	49.73	»

Die  $\beta$ -Modification kann auch aus dem Pentachlorid durch Abspaltung von Salzsäure erhalten werden, man erreicht dieses durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit verdünntem Alkali, wobei aber ein Ueberschuss vermieden werden muss; Bildung der niedrig schmelzenden Modification findet hierbei nicht statt und eignet sich diese Methode recht gut zur Darstellung grösserer Mengen. Aus der  $\alpha$ -Form lässt sie sich durch Kochen der alkoholischen Lösung darstellen, gleichzeitig entsteht Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon, auch ist die Umwandlung keine vollständige.



In ihrem allgemeinen Verhalten gleichen sich beide Modificationen durchaus. Mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure gekocht, gehen beide Modificationen glatt in Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon über, mit verdünntem alkoholischen Kali erwärmt geben sie, wenn auch nicht ganz glatt, Chloroxynaphthochinon, mit concentrirter Kalilauge (30 pCt.) und einigen Tropfen Alkohol behandelt gehen beide fast farblos in Lösung unter Bildung der oben erwähnten Dichlorindenoxycarbonsäure, welche sich leicht durch Ueberführung in das charak-

teristische Dichlorketoiden  $C_6H_4$   $\begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CCl \\ \diagup CCl \\ \diagdown \end{array}$  erkennen lässt. Ganz

anders ist das Verhalten beim Behandeln der warmen Lösung in absolutem Alkohol mit concentrirter Kalilauge; setzt man dieselbe tropfenweise zu, so färbt sich die Lösung gelbroth, während Chlorkalium ausgeschieden wird, bei weiterem vorsichtigen Zusatz von Alkali geht die Farbe in bräunlichgelb über, die Flüssigkeit bleibt jetzt beim Verdünnen mit etwas Wasser klar, trübt sich aber nach Zusatz von Säuren milchig und scheidet allmählig orangefarbene Nadelchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden. Man erhält so lange feurig orangerothe, glänzende Nadeln, welche bei 148—149° schmelzen.

Die Natur dieser Verbindung, welche auch aus dem Pentachlorketon dargestellt werden kann, ist nicht mit Sicherheit festgestellt worden; den Analysen zufolge scheint der Aethyläther eines Chloroxynaphthochinons vorzuliegen.

I. 0.1996 g gaben 0.4430 g Kohlensäure und 0.0664 g Wasser.

II. 0.1615 g gaben 0.1043 g Chlorsilber.

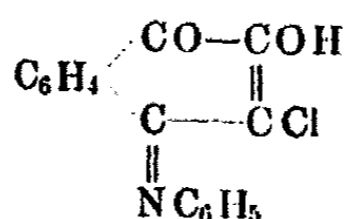
III. 0.1201 g gaben 0.0771 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	60.87	60.53	—	—	
H	3.8	3.7	—	—	
Cl	15.01	—	15.97	15.88	

Der Chlorgehalt ist allerdings zu hoch gefunden, doch könnte leicht noch etwas einer chlorreichen Substanz (Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon?) vorhanden gewesen sein.

Ist unsere Vermuthung die richtige, so würde die Verbindung durch die Formel  $C_6H_4$   $\begin{array}{l} \diagup CO-CO \\ \diagdown C=CCl \\ | \\ OC_2H_5 \end{array}$  ausgedrückt werden müssen, sie wäre der Aethyläther des zur Zeit noch unbekanntes Chloroxy-

$\beta$ -naphthochinons<sup>1)</sup>. In alkoholischer Lösung mit Anilin zusammengebracht, liefert sie das zuerst aus Mono- und Dichlor- $\beta$ -naphthochinon dargestellte  $\beta$ - $\beta$ -Chloroxynaphthochinonanilid,



von Alkali wird sie langsam mit braunrother Farbe gelöst, die Lösung enthält das gewöhnliche Chloroxynaphthochinon.

Es sind dann noch correspondirende Versuche mit anderen Alkoholen gemacht, um die homologen Aether darzustellen und so den Beweis für die ausgesprochene Ansicht beizubringen. Die Bedingungen sind hier aber sehr schwer zu treffen und wurden meistens harzige rothe Massen erhalten, welche stets Chloroxynaphthochinon enthielten; nur mit Propylalkohol verlief die Reaction besser, es entstand eine gelbrothe krystallinische Verbindung, welche gegen 190° schmolz und mit Anilin reines  $\beta$ - $\beta$ -Chloroxynaphthochinon lieferte.

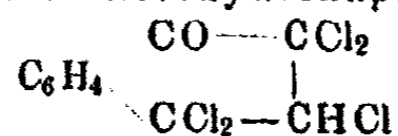
Von den oben genannten Reductionsmitteln wird das Tetrachlorketon in Trichlor- $\alpha$ -naphthol übergeführt; auch Phenylhydrazin wirkt in gleicher Weise. Aus Jodkalium wird Jod frei gemacht, wobei neben amorphen unlöslichen Verbindungen Dichlorhydronaphthochinon zu entstehen scheint, wenigstens konnte durch Oxydation ein bei 184° schmelzendes Produkt erhalten werden, welches das bekannte Chloranilidonaphthochinon lieferte.

Salzsaures Hydroxylamin führt die Bildung von stickstoffhaltigen Verbindungen herbei, aber auch hier entstehen verschiedene Verbindungen neben einander, deren Trennung und Reindarstellung bis jetzt nicht gelungen ist und deren Untersuchung wir auf später verschieben müssen.

Mit Anilin in alkoholischer Lösung zusammengebracht, entsteht Chloranilidonaphthochinonanilid, welches auch aus dem Pentachlorid sich bildet und bei diesem beschrieben werden wird.

<sup>1)</sup> Der Aethyläther des gewöhnlichen Chloroxynaphthochinons ist gelegentlich einer früheren, aber nicht vollendeten Untersuchung in zwei Formen erhalten worden, welche bei 96—97° und 149—150° schmelzen, beide Formen sind bestimmt verschieden von der oben beschriebenen Verbindung; mit Anilin geben beide Chloranilido- $\alpha$ -naphthochinon.

## Pentachlorketohydronaphtalin,



Von den verschiedenen hier beschriebenen Ketoderivaten ist dieses das am leichtesten zugängliche<sup>1)</sup>. Man erhält es, wenn eine 10procentige essigsaure Lösung von  $\alpha$ -Naphthol unter Abkühlen mit Chlor gesättigt wird und dann einige Zeit stehen bleibt. Die Abscheidung des Pentachlorids beginnt bald; ist sie beendet, so saugt man ab und reinigt durch Umkrystallisiren mit Benzol.

In die essigsaure Mutterlauge leitet man, falls freies Chlor nicht mehr vorhanden ist, von neuem Chlor ein, lässt wieder stehen und fällt schliesslich mit Wasser aus; die in dieser Ausscheidung stets vorhandenen harzigen Beimengungen werden durch Waschen mit Aether entfernt und dann wie oben umkrystallisirt.

Aus 10 Theilen gewöhnlichen  $\alpha$ -Naphthols, wie es in der Grossindustrie dargestellt wird, erhält man 15—16 Theile Pentachlorid.

Das Pentachlorketohydronaphtalin krystallisirt aus heissem Benzol, worin es leicht löslich ist, in klaren, farblosen, fast rechtwinkligen monoklinen Tafeln, welche sich beim Liegen am Licht nicht färben, es schmilzt bei 156—157°.

In Aether ist es kaum löslich, in Alkohol löst es sich schwierig, etwas leichter in heissem Eisessig, aus welchen es in Tafeln oder dicken harten Krystallen anschießt.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt färbt es sich etwas und gegen 200—220° beginnt Entwicklung von Chlorwasserstoff; die eintretende Zersetzung ist aber keine glatte; als eine grössere Menge im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 220—230° erhitzt wurde, blieb ein Theil des Pentachlorids unverändert, gleichzeitig war ein harziger, intensiv rother Körper entstanden, während Tetrachlorid nicht nachgewiesen werden konnte.

Im Uebrigen geht das Pentachlorid leicht in Tetrachlorketonaphtalin über und giebt demnach unter dem Einfluss verschiedener Substanzen dieselben Producte wie die beiden Tetrachlorketone.

Von Zinnchlorür wird es zunächst in Trichlorketon übergeführt, welches durch weitere Reduction sehr leicht das oben beschriebene  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ -naphthol<sup>2)</sup> liefert.

<sup>1)</sup> In der vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XX, 2058) irrthümlich als Tetrachlorketon beschrieben.

<sup>2)</sup> Anfangs glaubten wir, dass das aus dem Pentachlorid erhaltene Dichlornaphthol verschieden sei von dem direct erhaltenen, da der Schmelzpunkt desselben bei 100—101° gefunden wurde und die Analyse ausreichende

Von schwefligsaurem Alkali wird es in essigsaurer Lösung glatt zu Trichlor- $\alpha$ -naphthol reducirt und ganz in derselben Weise wirkt Phenylhydrazin; im letzten Falle entstehen jedoch in geringer Menge roth gefärbte Nebenprodukte. Auch Jodkalium verwandelt in alkoholischer Lösung das Pentachlorid in Trichlor- $\alpha$ -naphthol, wobei wie in den obigen Reactionen zunächst Tetrachlorketon entsteht, welches durch die frei gewordene Jodwasserstoffsäure reducirt wird.

Auch bei andauerndem Kochen mit Alkohol findet, wenn auch nur in geringem Maasse, Bildung von Tetrachlorketon statt, ein Theil desselben geht dann weiter in Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon über. Fast quantitativ kann das Pentachlorid in das letztere übergeführt werden, wenn es mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure in geschlossenem Rohr auf 120—130° erhitzt wird.

Gegen Alkali verhält sich das Pentachlorid genau wie das Tetrachlorketon<sup>1)</sup>; je nach der Art der Einwirkung sind auch hier die entstehenden Producte durchaus verschieden.

Wird das Pentachlorid mit verdünntem Alkohol und überschüssiger Natronlauge erwärmt, so entsteht als Hauptproduct Chloroxynaphtochinon, welches auf diesem Wege leicht erhalten werden kann; wird es dagegen in absolut alkoholischer Lösung vorsichtig mit concentrirter Kalilauge behandelt, so entsteht die orangefarbene beim Tetrachlorketon bereits beschriebene Verbindung, doch sind die Bedingungen der Umwandlung hier noch schwerer zu treffen als bei den Tetrachlorketonen.

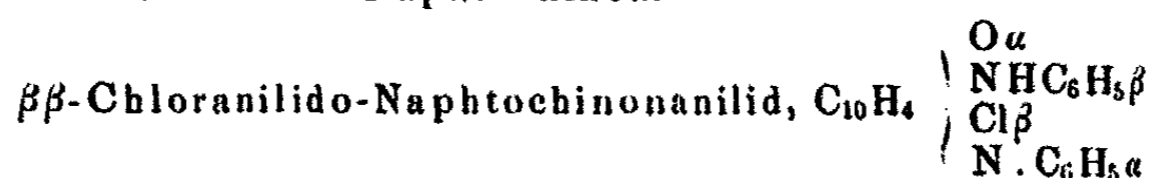
Wendet man endlich concentrirte Kalilauge (30 pCt.) unter Zusatz von etwas Alkohol an, so kann man das Pentachlorid fast farblos in Lösung bringen und auf diese Weise zum grössten Theil in Dichloroxyindencarbonsäure überführen<sup>2)</sup>; die Reindarstellung der Säure und des Methyläthers, sowie die Oxydation zu Dichlorindeton lassen über den Verlauf dieser Reaction keinen Zweifel.

Zahlen gab (Gefunden: C=56.24, H=2.66, Cl.=33.03. Berechnet: C=56.34, H=2.82, Cl=33.33). Später stellte sich heraus, dass eine kleine Verunreinigung des angewandten Pentachlorids (Schmelzpunkt 152—153°) die Ursache des niedrigen Schmelzpunkts war; reines Pentachlorid liefert in heisser essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür behandelt sofort reines  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlor- $\alpha$ -naphthol.

<sup>1)</sup> Das Pentachlorid geht jedenfalls bei allen diesen Reactionen zunächst in Tetrachlorketon über, welches sich rasch weiter verwandelt, aber doch unter gewissen Bedingungen in der  $\beta$ -Form erhalten werden kann, wie dieses schon hervorgehoben wurde.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2058.

Mit Anilin entsteht aus dem Pentachlorid das unten beschriebene  $\beta\beta$ -Chloranilido-Naphtochinonanilid, während salzsaures Hydroxylamin in alkoholischer Lösung nicht einwirkt, es bildet sich nur etwas Dichlor- $\alpha$ -Naphtochinon.



Man löst das Pentachlorketon in heissem Alkohol oder heisser Essigsäure, lässt es etwas erkalten und setzt überschüssiges Anilin zu; beim Stehen scheidet sich das Anilid in dunkelrothen Krystallkrusten ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird es gereinigt. Tiefrothe, stark glänzende Nadeln, in Alkohol und Eisessig schwer, in Benzol ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei  $157^\circ$ .

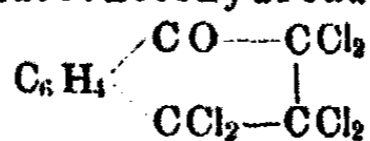
- I. 0.3428 g lieferten 25.7 cem Stickstoff bei  $11^\circ$  und 734 mm Druck.  
 II. 0.1363 g gaben 0.0512 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
N	7.81	8.63 pCt.
Cl	9.91	9.29 »

Die Verbindung ist natürlich das Chlorderivat des aus  $\beta$ -Naphtochinon entstehenden Anilidonaphtochinonanilids, welches durch seine basischen Eigenschaften ausgezeichnet ist; dieselben sind auch hier noch vorhanden, die Salze sind blau-schwarz gefärbt, werden aber leicht durch Alkohol oder Wasser zersetzt. Ein Platindoppelsalz  $(C_{22}H_{15}ClN_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$  erhält man leicht in kleinen, schwarz-violetten, metallisch glänzenden Blättchen, wenn die alkoholische Lösung des Anilids mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt wird (0.399 gaben 0.068 g Platin = 17.04 pCt. Berechnet 17.25 pCt.).

Sehr leicht kann aus dem beschriebenen Anilid ein Anilinrest eliminirt und durch Sauerstoff ersetzt werden, es genügt ein kurzes Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure, die entstehende Verbindung ist das Chloranilidonaphtochinon,  $C_{10}H_5 \left\{ \begin{array}{l} O\alpha\alpha \\ Cl\beta \\ NHC_6H_5\beta \end{array} \right.$  und lässt dieser Uebergang keinen Zweifel bezüglich der Constitution des Dianilids.

#### Hexachlorketohydronaphtalin,



Diese Verbindung ist bis jetzt nur aus den beiden Tetrachlorketonen durch Addition von Chlor erhalten worden. Man erhitzt 1 Theil Tetrachlorid mit 1 Theil Brannstein und 5 Theilen concen-

trirter Salzsäure 6 bis 8 Stunden auf 140—150° und reinigt das Reactionsproduct durch Umkrystallisiren aus Eisessig.

Das Hexachlorketon krystallisirt aus Eisessig, wenn die Abscheidung langsam stattfindet, in dicken harten, anscheinend monoklinen Krystallen, bei rascherer Abscheidung entstehen meistens lange, gestreifte Nadeln, welche sich aber später in derbe Krystalle verwandeln. In Aether ist es schwer, in Benzol leicht löslich; auch in heissem Alkohol löst es sich leicht; es schmilzt bei 130°; bei stärkerem Erhitzen findet Abspaltung von Chlor statt.

I. 0.2499 g gaben 0.3026 g Kohlensäure und 0.0254 g Wasser.

II. 0.2009 g gaben mit Kalk geglüht 0.4873 g Chlorsilber<sup>1)</sup>.

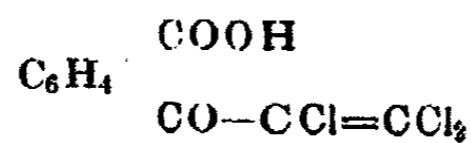
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	33.99	34.15	—	pCt.
H	1.13	1.13	—	„
Cl	60.34	—	60.00	„

Das Hexachlorid ist merkwürdigerweise ziemlich beständig; es macht aus Jodkalium nur langsam Jod frei; mit Anilin reagirt es nicht; von reducirenden Mitteln wird es in Trichlor- $\alpha$ -naphthol verwandelt.

Interessant ist sein Verhalten in alkoholischer Lösung gegen Alkali; es entsteht hier kein Hydroindenderivat, sondern es findet Spaltung der Kette unter Bildung einer Säure statt, welche die Zusammensetzung  $C_{10}H_5Cl_3O_3$  besitzt, so dass also die eintretende Reaction durch die Gleichung:



ausgedrückt werden kann. Die Säure muss eine Ketonsäure sein und lässt sich kaum anders als durch die Formel:



ausdrücken, welche ohne Weiteres den Vorgang bei der Bildung verstehen lässt. Sie ist, wie vergleichende Versuche gezeigt haben, in der That identisch mit der Säure, welche aus dem Tetrachlordiketon  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO}-\text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CO}-\text{CCl}_2 \end{array}$  in derselben Weise dargestellt wird<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Nach der Methode von Carius wurde bei dieser Verbindung stets zu wenig Chlor gefunden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 495; die dort gegebenen Formeln sind in Folge von Druckfehlern falsch.

Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure in farblosen, schiefwinkligen Rhomboëdern oder auch in aneinandergereihten rhombischen Blättern, welche bei 127—128° schmelzen; sie ist dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Salzsäure verliert und in eine einfach gechlorte Säure übergeht, welche wahrscheinlich eine substituirte Hydroindencarbonsäure ist<sup>1)</sup>.

Nachschrift. Im letzten mir während der Correctur zugegangenen Heft der Berichte theilt Cleve Versuche über die Einwirkung von Chlor auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol mit. Cleve, dem augenscheinlich meine erste Notiz über diesen Gegenstand entgangen ist, hat keines der oben erwähnten Ketoderivate beobachtet, sondern nur Dichlor- $\alpha$ -naphthol erhalten. Ein Monochlor- $\alpha$ -naphthol hat auch er in reinem Zustande nicht gewinnen können und halte ich es nicht für unmöglich, dass das unreine Product von Cleve ein Gemisch von Dichlorderivat mit unverändertem  $\alpha$ -Naphthol gewesen ist.

Das  $\beta$ -Naphthol, aus welchem Cleve nur ein Monochlorderivat erhalten hat, liefert ebenfalls leicht Additionsproducte, doch ist der Verlauf der Reaction ein anderer. Durch das Monochlorproduct hindurch entsteht rasch ein Dichlorketon, welches leicht  $\text{Cl}_2$  aufnimmt

und  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CHCl} \text{---} \text{CHCl} \end{array}$  liefert; aus diesem kann Salzsäure abgespalten werden unter Bildung von Trichlorketon, welches dann

ohne Schwierigkeit in Pentachlorketon,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CCl}_2 \text{---} \text{CHCl} \end{array}$  oder

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CHCl} \text{---} \text{CCl}_2 \end{array}$  übergeführt werden kann.

Th. Zincke.

<sup>1)</sup> Ich untersuche diese Säure jetzt in Gemeinschaft mit Hrn. Cooksey und werden wir bald das Nähere darüber mittheilen.

## 184. S. Gabriel: Ueber Vinylamin.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCV.]

(Eingegangen am 17. März.)

Durch Behandeln mit kohlensaurem Silber kann man, wie letzthin<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, das bromwasserstoffsäure  $\beta$ -Bromäthylamin  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$  in eine bromfreie Verbindung, das innere Anhydrid

der Oxäthylcarbaminsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \end{matrix} (\text{CO})$ , überführen.

Die vorliegende Notiz handelt von der

*Einwirkung des Silberoxyds auf  $\beta$ -Bromäthylamin.*

Man schlämmt feuchtes Silberoxyd, welches aus 17.5 g Silbernitrat hergestellt ist, in einem Kolben mit ca. 100 ccm Wasser auf und giesst dazu allmählich eine Lösung von 10.25 g Bromäthylaminbromhydrat in etwa 50 ccm Wasser. Beim Durchschütteln der Flüssigkeiten geht das Silberoxyd bereits grossentheils in Bromsilber über. Wird nunmehr der Kolbeninhalt durch Einleiten von Wasserdampf destillirt, so erhält man ein Destillat, von welchem man zweckmässig die erste Fraction (*F*) von 50 ccm besonders auffängt. Sie besitzt stark alkalische Reaction gegen Lakmus und einen an Ammoniak und Methyl- resp. Aethylamin erinnernden Geruch; in der zweiten Fraction macht sich nur noch schwache Alkalinität bemerkbar; beide enthalten die nämliche Base, darum mag hier zunächst die Verarbeitung des ersten Antheils geschildert werden.

Zur Absättigung der ersten Fraction wurden verbraucht etwa 30 ccm Normal-Salzsäure. Fügt man zu dieser Fraction, gleichgültig ob man sie neutralisirt hat oder nicht, soviel 1 procentige Pikrinsäurelösung, als der vorhandenen Base äquivalent ist (d. h. im vorliegenden Falle  $30 \times 23 = 690$  ccm), filtrirt von einer nach wenigen Minuten meist entstandenen, sehr geringen krystallinischen Fällung ab und stellt das Filtrat in die Kälte ( $0-5^\circ$ ), so scheiden sich über Nacht schwefelgelbe Nadeln oder kurze, derbe Säulen ab, deren Menge bei längerem Stehen noch zunimmt. Die neue Substanz löst sich leicht in lauwarmem Wasser und krystallisirt beim Erkalten desselben wieder in feinen Nadeln aus; sie darf nicht bei  $90^\circ$  getrocknet werden, da sie dabei unter Bräunung allmählich Zersetzung erleidet, lässt sich aber aus kochendem Wasser umkrystallisiren. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

<sup>1)</sup> S. Gabriel, diese Berichte XXI, 568.



	Gefunden			Ber. für $C_8H_8N_4O_7$
	I.	II.	III.	
C	35.29	—	35.28	35.29 pCt.
H	3.18	—	3.25	2.94 >
N	—	20.58	—	20.29 >

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf das

Pikrat des Vinylamins,  $[CH_2:CH.NH_2]C_6H_3N_3O_7$ .

Der Körper schmilzt unter vorangehender Sinterung bei  $142^\circ$  zu einem blasigen, rothgelben Glase. Destillirt man das Pikrat mit verdünntem Alkali, so wird eine Lösung von Vinylamin wiedergewonnen.

Nach Hrn. Dr. A. Fock krystallisirt das Vinylaminpikrat

»monosymmetrisch:

$$a : b : c = 2.4366 : 1 : 0.6647.$$

$$\beta = 89^\circ 2'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = (010), a = (100), m = (110), o = (\bar{1}11) \text{ und } p = (111).$$

Bis 2 mm grosse, schwach gelblich gefärbte Krystalle, theils kurz prismatisch, theils mehr tafelförmig nach der Symmetrieebene. Anscheinend rhombisch, indem die beiden Pyramiden o und p stets gleichmässig ausgebildet sind.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}10 = 44^\circ 38'$	—	—
$b : p = 010 : 111 = 57^\circ 27'$	—	—
$p : a = 111 : 100 = 76^\circ 23'$	—	—
$o : b = \bar{1}11 : 010 = 57^\circ 13'$	57° 8'	—
$o : a = \bar{1}11 : 100 = 77^\circ 58'$	78° 3'	—
$o : m = \bar{1}11 : \bar{1}10 = \text{—}$	54° 33'	—
$p : m = 111 : 110 = 53^\circ 56'$	54° 3'	—

Spaltbarkeit deutlich nach dem Orthopinakoïd.«

Das Chloroplatinat des Vinylamins,  $(C_2H_5N)_2H_2PtCl_6$ , ist ein sehr leicht in Wasser, aber schwer oder gar nicht in Alkohol lösliches Salz. Man erhält es in sehr schön ausgebildeten, kleinen Krystallen, wenn man das mit Salzsäure neutralisirte und mit Platinchlorid versetzte Destillat (F) bei gelinder Wärme ( $50-60^\circ$ ) auf ein kleines Volumen einengt und dann erkalten lässt; bei höherer Temperatur und vollständigem Verdunsten der Lösung entsteht dagegen offenbar unter Zerfall ein sehr schwer lösliches, pulveriges Platinsalz. Die zur Analyse bestimmte Portion des leicht löslichen Salzes wurde in der Weise bereitet, dass man eine mit Salzsäure abgesättigte Fraction (F), welche mit Platinchlorid versetzt war, mit absolutem

Alkohol vermischte, bis eine Trübung entstand, dann bis zur Klärung auf 40—50° erwärmte, nun wiederum Alkohol bis zur eben beginnenden Trübung zugab und darauf die Flüssigkeit über Nacht in der Kälte stehen liess. Im Verlaufe dieser Zeit hatten sich an den Gefässwandungen kleine, sehr gut ausgebildete Kryställchen abgesetzt, welche vor und nach dem Trocknen (über Schwefelsäure oder bei 65°) sehr leicht wasserlöslich waren und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

	Berechnet für $(C_2H_5N)_2H_2PtCl_6$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	9.70	10.02	—	
H	2.42	2.59	—	
Pt	39.19	—	38.76	

Mit Nessler'schem Reagenz versetzt giebt die salzsaure Vinylaminlösung eine gelblichweisse pulvrige Fällung.

Höchst charakteristisch ist das Verhalten der Jodkaliumwismuthlösung gegen Vinylamin, insofern als selbst sehr stark verdünnte Vinylaminlösungen mit dem genannten Reagens sofort eine zinnoberrothe, krystallinisch feinpulvrige Fällung geben. Um diesen Niederschlag in gut ausgebildeten, grösseren Krystallen zu erhalten, empfiehlt es sich, die Vinylaminlösung zu verdünnen, sehr stark mit Salzsäure zu übersättigen und erst nunmehr Jodwismuthkaliumlösung zuzugeben: es scheiden sich feurigrothe, glänzende Flitter aus, welche unter dem Mikroskop als regelmässig sechsseitige Blättchen erscheinen und nach dem Auswaschen mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser bei 90° getrocknet ein schimmerndes, granatrothes Pulver darstellen; dasselbe besteht aus

Vinylaminwismuthjodid,  $3(C_2H_5NHJ) \cdot 2BiJ_3$ .

	Berechnet für $C_6H_{18}N_3Bi_2J_9$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	4.26	4.32	—	—	
H	1.07	1.20	—	—	
Bi	24.56	—	25.42	—	
J	67.63	—	—	67.30	

Das vorliegende Doppelsalz ist in Wasser und verdünnten Säuren so gut wie unlöslich; es empfiehlt sich daher, das Vinylamin in diese Verbindung überzuführen, wenn es nachgewiesen oder aus sehr verdünnten Lösungen gewonnen werden soll. Will man z. B. aus dem eingangs dieser Abhandlung erwähnten zweiten Destillat eine concentrirtere Lösung der Base bereiten, so versetzt man es, nachdem es mit Salzsäure stark übersättigt worden ist, mit Jodwismuthkalium und destillirt die abfiltrirte Fällung mit etwas Kalilauge. Da ferner Brom-

äthylaminbromhydrat<sup>1)</sup> mit Jodwismuthkalium keine Fällung giebt, so kann man mit diesem Reagens leicht nachweisen, dass beim Vermischen einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Bromäthylaminbromhydrat mit 1 Mol. Silberoxyd ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) die Bildung von Vinylamin erst in der Hitze erfolgt. Versetzt man nämlich die kalte, durchgeschüttelte Mischung mit Salzsäure und filtrirt, so ruft Jodkaliumwismuth im Filtrat keine Fällung hervor; letztere tritt aber sofort sehr reichlich und von charakteristischer Zinnoberfarbe ein, wenn die Mischung zuvor selbst nur kurze Zeit erhitzt worden war.

Das Goldsalz des Vinylamins, welches man erhält, wenn die salzsaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt, bei gelinder Wärme auf ein kleines Volumen eingeeengt und dann erkalten gelassen wird, bildet goldgelbe, flache Nadeln oder Tafeln; es wurde wegen seiner grossen Löslichkeit nicht isolirt. Dampft man die Lösung der Base mit Salzsäure und Goldchlorid bei höherer Temperatur und völlig ein, so entsteht dagegen ein äusserst schwerlösliches amorphes Goldsalz.

Die leichte Zersetzbarkeit des Vinylamins, welche man bei der Darstellung des Platin- und Goldsalzes wahrnimmt, ist nicht etwa durch die Anwesenheit eines der beiden Metallchloride veranlasst: es zerfällt vielmehr, wie die folgenden Beobachtungen zeigen, auch die Lösung des Chlorhydrates lediglich durch Erhitzen und die Lösung der freien Base sogar schon in der Kälte.

1. Während die frischbereitete Lösung der freien Base mit Pikrinsäure keine (oder minimale) Fällung giebt, entsteht eine solche in sehr reichlichem Maasse, wenn die Lösung über Nacht gestanden hat und dann mit Pikrinsäure versetzt wird.

2. Als 5 ccm Vinylaminlösung, welche nach der Titration einer gleichzeitig entnommenen Probe 0.1204 g freier Base enthielten, auf dem Wasserbade verdunstet wurden, blieb auf dem Uhrglase ein farbloser, harziger Ueberzug von 0.008 g; selbiger giebt mit Wasser eine alkalisch reagirende Lösung, welche nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Gold- und Platinchlorid sofort amorph gefällt wird. Hieraus folgt also, dass beim Eindampfen der wässrigen Lösung die freie Base sich zum grössten Theil verflüchtigt und zum kleinsten Theil in eine andere Base verwandelt.

3. Die frischbereitete, mit Salzsäure neutralisirte Vinylaminlösung giebt mit Pikrinsäure keine oder minimale Fällung und behält zwar im Gegensatz zur Lösung der freien Base (s. unter 1.) diese Eigenschaft selbst bei mehrtägigem Stehen in der Kälte; ebensowenig wird sie durch Gold- oder Platinchlorid gefällt. Im Laufe der Zeit

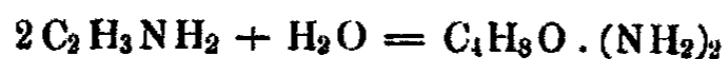
<sup>1)</sup> Auch Chloräthylaminchlorhydrat und Jodäthylaminjodhydrat geben mit Jodwismuthkaliumlösung keine Fällung.

nimmt die Lösung jedoch allmählich alkalische Reaction an und wird dann so veränderlich wie die Lösung der freien Base.

4. Dampft man die mit Salzsäure neutralisirte Lösung entweder auf dem Wasserbade oder bei 50° im Vacuum oder selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum ein, so hinterbleibt ein farbloser, zäher Syrup, in welchem das Chlorhydrat einer neuen Base enthalten ist. Die wässrige Lösung des Syrups giebt nämlich mit Platin- und Goldchlorid sofort schwerlösliche gelbe resp. gelbbraune, pulvrig-amorphe Fällungen und liefert mit Pikrinsäurelösung sofort einen starken, citronengelben Niederschlag, welchen man durch sehr viel kochendes Wasser in Lösung bringen und beim Erkalten desselben als eine pulvrige, un- deutlich krystallinische Materie gewinnen kann. Dies neue Pikrat (I) erweicht gegen 180° und schmilzt bei 195—200°; es scheint identisch zu sein mit dem Pikrate (A) vom Schmelzpunkt 205—210°, welches neben  $\beta$ -Oxäthylaminpikrat entsteht (vergl. diese Berichte XXI, 570), ferner mit den schwerlöslichen Pikraten, welche, wie in diesen Berichten XXI, 574 angegeben worden ist, erhalten werden, wenn man 1 Mol. Chloräthylaminchlorhydrat oder Bromäthylaminhydrat mit einer Lösung von 1 Mol. Kaliumhydrat destillirt und nach dem Abblasen der flüchtigen Base den Inhalt des Destillirkolbens mit Pikrinsäure versetzt; auf diese Weise war aus dem Chloräthylaminsalz ein körnig, krystallinisches Pikrat (B) vom Schmelzpunkt 200° (Erweichungspunkt 180°) und aus dem Bromäthylaminsalz ein ebensolches Pikrat (C) vom Schmelzpunkt 215—217° (Erweichungspunkt 200°) erhalten worden. Die Analysen der auf 4 verschiedenen Wegen erhaltenen Salze, welche bei 100° getrocknet worden waren, folgen nachstehend:

	Gefunden				Berechnet
	I	A	B	C	für $C_4H_{12}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$
C	34.65	34.01	34.47	33.85	34.16 pCl.
H	3.60	3.46	3.42	3.47	3.20 »
N	—	20.18	19.90	—	19.93 »

Eine zweisäurige Base,  $C_4H_{12}N_2O$ , deren Pikrat den berechneten Zahlen zu Grunde liegt, würde sich aus dem Vinylamin nach der Gleichung

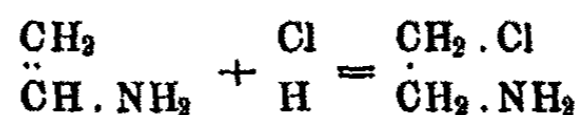


gebildet haben. Zur Sicherstellung der angenommenen Formel und Aufklärung der Constitution sind weitere Versuche im Gange.

#### *Verhalten des Vinylamins gegen Halogenwasserstoffsäuren.*

1. Während beim Eindampfen der mit Salzsäure neutralisirten Vinylaminlösung ein zäher Syrup hinterbleibt (s. oben), erhält man beim Eindampfen mit stark überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade eine Krystallmasse. Letztere besteht aus salzsaurem  $\beta$ -Chloräthylamin,  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ ; übergießt man sie näm-

lich mit Pikrinsäurelösung, so scheidet sich über Nacht das in der vorigen Mittheilung <sup>1)</sup> beschriebene  $\beta$ -Chloräthylaminpikrat  $C_2H_5ClN \cdot C_6H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$  in schönen Krystallen ab, welche nach dem Entwässern bei  $142-143^\circ$  schmelzen. Die Entstehung des Chloräthylamins verläuft im Sinne folgender Gleichung:



2. In analoger Weise verwandelt sich Vinylaminlösung beim Eindampfen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure in eine Krystallmasse, welche aus  $\beta$ -Bromäthylaminbromhydrat <sup>2)</sup> besteht, wie sich am einfachsten durch Ueberführung in das pikrinsaure Salz  $C_2H_5BrN \cdot C_6H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$  (entwässert, bei  $130-132^\circ$  schmelzend) nachweisen lässt.

Nach Hrn. Dr. A. Fock krystallisirt das Bromäthylaminpikrat

monosymmetrisch:

$$a : b : c = 2.0997 : 1 : 4.7840.$$

$$\beta = 89^\circ 11'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = (001), r = (\bar{1}01), s = (101), m = (110) \text{ und } p = (121).$$

Etwas gelblich gefärbte, kleine recht unvollkommen ausgebildete Krystalle, meist tafelförmig nach dem Hemidoma  $r$  ( $\bar{1}01$ ) und ein wenig nach der Symmetrieaxe verlängert. Die Endflächen  $m$  und  $p$  treten sehr unregelmässig auf, sie wurden niemals vollzählig beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}10$	$= 50^\circ 56'$	—
$m : r = \bar{1}10 : \bar{1}01$	$= 68^\circ 12'$	—
$r : s = \bar{1}01 : \bar{1}0\bar{1}$	$= 59^\circ 40'$	—
$m : s = 110 : 101$	$= 67^\circ 40'$	$68^\circ$ —
$c : m = 001 : 110$	$= 89^\circ 12'$	$89^\circ 39'$
$r : c = \bar{1}01 : 001$	$= 60^\circ 45'$	$60^\circ 33'$
$p : s = \bar{1}2\bar{1} : \bar{1}0\bar{1}$	$= 74^\circ 27'$	$74^\circ 36'$
$p : c = \bar{1}2\bar{1} : 001$	$= 82^\circ 6'$	$82^\circ 19'$
$p : r = \bar{1}2\bar{1} : \bar{1}01$	$= 82^\circ 14'$	$82^\circ 33'$

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 573.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 567.

Spaltbar vollkommen nach  $s$  (101), minder vollkommen nach  $r$  ( $\bar{1}01$ ), Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch  $r$  ( $\bar{1}01$ ) gesehen tritt eine Axe aus und zwar um ca.  $20^\circ$  geneigt gegen die Normale zu dieser Fläche.«

3. Ebenso wie Chlor- und Bromwasserstoffsäure wirkt endlich überschüssige Jodwasserstoffsäure auf Vinylaminlösung ein; man erhält nämlich in letzterem Falle nach völligem Eindampfen auf dem Wasserbade einen röthlich gefärbten Salzlückstand, welcher sich aus seiner Lösung in wenig absolutem, heissem Alkohol in farblosen, spitzrhombischen Krystallen abscheidet; die davon abfiltrirte Mutterlauge giebt auf Zusatz von Aether ein schneeweisses Krystallpulver, welches ebenso wie der erste Krystallanschnitt bei  $192-194^\circ$  unter Bräunung und vorangehender Sinterung schmilzt. Beide Krystallisationen bestehen aus

$\beta$ -Jodäthylaminjodhydrat,  $[\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2]\text{HJ}$ .

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_2\text{H}_7\text{NJ}_2$	I.	II.
C	8.03	8.03	— pCt.
H	2.34	2.52	— „
J	84.95	—	85.44 „

Das Salz löst sich leicht in Wasser und giebt mit concentrirtem Kali übergossen ein wasserlösliches Oel, welches den nämlichen widerwärtigen Amingeruch wie die aus Bromäthylaminbromhydrat und Chloräthylaminchlorhydrat abgeschiedene Base zeigt. — 0.6 g des Jodhydrates wurden mit ca. 45 ccm 1 procentiger Pikrinsäurelösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Während dieser Zeit hatten sich derbe, kurze, gelbe Säulen abgeschieden. Selbige schmolzen unter vorangehender Sinterung bei ca.  $105^\circ$ , gaben beim langsamen Erhitzen auf  $95^\circ$  allmählich ihr Krystallwasser ab und zeigten alsdann den Schmelzpunkt  $129-131^\circ$  (unter vorangehender Sinterung). Den Pikraten der Brom- und Chlorbase entsprechend enthält das vorliegende  $\beta$ -Jodäthylaminpikrat ebenfalls  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser:

Jodäthylaminpikrat,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{JN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{JO}_7 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	I.	II.
$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	2.20	2.34	— pCt.
J <sup>1)</sup>	31.75	—	31.68 „

<sup>1)</sup> In wasserfreiem Salz.

*Das Verhalten des Vinylamins gegen Schwefelsäure*

entspricht demjenigen gegen überschüssige Halogenwasserstoffsäuren. Dunstet man eine Vinylaminlösung, nachdem sie mit Schwefelsäure übersättigt worden ist, auf dem Wasserbade ein, so bleibt ein Syrup. Letzterer wird mit wenigen Tropfen warmen Wassers vermischt und stehen gelassen. Ueber Nacht scheiden sich wasserklare, sehr schön ausgebildete Rhomboëder aus, welche man absaugt, mit verdünntem und dann mit absolutem Alkohol abwäscht und bei 100° trocknet. Die Substanz sintert oberhalb 230° allmählich zusammen, schmilzt auf dem Platinblech unter Bräunung und Verbreitung eines empyreumatischen Geruchs und hinterlässt beim Glühen eine schwerverbrennliche Kohle. Der Körper löst sich leicht in warmem Wasser, ohne demselben eine Reaction zu ertheilen; er hat die Zusammensetzung:  $C_2H_7NSO_4$ .

	Berechnet für $C_2H_7NSO_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	17.02	16.60	—	— pCt.
H	4.96	5.06	—	— »
N	9.92	—	9.97	— »
S	22.70	—	—	23.62 »

Die Verbindung stellt indess nicht, wie die Formel vermuthen lassen könnte, saures Vinylaminsulfat  $C_2H_3N \cdot H_2SO_4$  dar: sie ist kein Vinylaminsalz, weil ihre Lösung durch Jodkaliumwismuth nicht gefällt wird, und ist überhaupt kein Sulfat, weil ihre Lösung mit Chlorbarium keine Fällung giebt (oder doch nur eine minimale, welche offenbar von etwas Schwefelsäure herrührt, daher die etwas zu hohe Zahl für Schwefel). Ob Aethylaminschwefelsäure,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OSO_3H$  vorliegt, soll die weitere Untersuchung lehren.

Mit dem Vinylamin isomer aber nicht identisch ist das von Ladenburg und Abel kürzlich <sup>1)</sup> beschriebene Aethylenimin, welchem die Formel  $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 - NH \end{array}$  ertheilt wird, da es aus Aethylendiamin in analoger Weise hervorgeht, wie Piperidin aus Pentamethylendiamin, Pyrrolidin aus Tetramethylendiamin und  $\beta$ -Methylpyrrolidin aus  $\beta$ -Methyltetramethylendiamin gewonnen wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 758.

Die Unterschiede zwischen beiden Isomeren zeigt folgende Uebersicht:

	Aethylenimin $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{NH} \end{array}$	Vinylamin $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\    \\ \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$
Platinsalz	in kaltem Wasser unlöslich;	in kaltem Wasser leicht löslich.
Pikrat	in kaltem Wasser sehr schwer löslich, fällt direct aus;	ist in lauem Wasser leicht löslich; fällt langsam aus.
Jodwismuthsalz	meist quadratische Blättchen,	sechseckige Blättchen.
Chlorhydratlösung	gibt beim Eindampfen das Chlorhydrat als Krystallmasse;	1. gibt beim Eindampfen einen Syrup, welcher eine neue Base enthält. 2. gibt mit überschüssiger Salzsäure eingedampft $[\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2]\text{HCl}$ .

Ob die beim Stehen einer wässrigen Lösung von freiem Vinylamin sich bildende, durch ein schwerlösliches Pikrat charakterisirte Base Aethylenimin ist, müssen weitere Versuche zeigen.

185. **Andreas S. F. Petersen**<sup>1)</sup>: Ueber das ätherische Oel von *Asarum europaeum* L.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.)

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

Von den flüchtigen Bestandtheilen des Wurzelstocks und der Wurzel von *Asarum europaeum* L. ist das krystallisirte Asaron mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, während die flüssigen Antheile des ätherischen Oels bis jetzt eine eingehende Bearbeitung nicht gefunden haben. Die Arbeiten von Grenger, Blanchet und Sell, sowie von Zeller geben keine Auskunft über die chemische Natur dieses Oels. Unter solchen Umständen erschien die Ausfüllung dieser Lücke eine dankbare Aufgabe.

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss., Breslau 1888, mit den analytischen Belägen vollständig abgedruckt im Archiv der Pharmacie 1888.



Das zu dieser Arbeit benutzte Oel war auf Veranlassung des Hrn. Professor Poleck in der Fabrik ätherischer Oele von Schimmel & Co. in Leipzig dargestellt worden.

Dieses Oel bestand aus einer dickflüssigen, stark braun gefärbten, etwas trüben Flüssigkeit von süsslich aromatischem, nicht unangenehmem Geruch und völlig neutraler Reaction. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ätherischer Oele war es vollkommen und leicht löslich. Bei der Abkühlung auf  $-17^{\circ}$  wurde das Rohöl steif und salbenähnlich, ohne jedoch Krystalle abzusetzen, dagegen gab es bei längerem Stehen in der Winterkälte eine ganz bedeutende Ausscheidung von Krystallen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Asarons zeigten. Das spec. Gewicht des Rohöls war 1.046.

Durch eine vorläufige Untersuchung des Oels wurde zunächst die Abwesenheit von Phenolen festgestellt, es verhielt sich gegen eine concentrirte Lösung von Natriumhydroxyd und gegen Eisenchlorid indifferent. Durch alkoholische Kalilauge wurde es nicht verseift und ebenso wenig gab es mit einer gesättigten Lösung von Natriumbisulfit eine krystallinische Ausscheidung. Die Behandlung mit Phenylhydrazin gab ein negatives Resultat. Aldehyde und Ketone waren daher nicht vorhanden, erstere um so weniger als kein Bestandtheil des Oels beim Erhitzen mit neutraler oder schwach ammoniakalischer Silberlösung eine Reduction der letzteren hervorrief.

Das Oel musste daher lediglich aus neutralen Stoffen ohne stark ausgeprägte chemische Eigenschaften bestehen.

Das Oel besass keinen constanten Siedepunkt, obwohl die grössten Mengen des Destillats bei  $170^{\circ}$  und zwischen  $235-260^{\circ}$  erhalten wurden. Was bei höherer Temperatur überging, schied nach längerem Stehen immer Asaron aus, besonders rasch, wenn die höher siedenden Fractionen auf flachen Schalen in dünnen Lagen ausgebreitet wurden. Die Fraction von  $235-260^{\circ}$  gab keine solche Ausscheidung, in dieser muss daher der Hauptbestandtheil des Asarumöls gesucht werden, um so mehr als bei einer Probeoxydation einer kleinen Menge derselben nicht die Oxydationsproducte des Asarons, sondern eine im unreinen Zustande bei  $175^{\circ}$  C. schmelzende Säure erhalten wurde.

Da die directe Fractionirung des Oels, wesentlich in Folge der leichten Zersetzbarkeit der höher siedenden Antheile, keine reinen Producte geben konnte, so wurde die Destillation mit Wasserdampf versucht. Auf diese Weise wurden aus 1000 g des Rohöls etwa 160 g eines auf Wasser schwimmenden und eine geringe Menge des schwereren Oels erhalten, während in dem Destillationskolben ein schwer flüssiges, stark dunkel gefärbtes, trübes Oel zurückblieb, welches beim längeren Stehen fortdauernd starke Krusten von dunkel gefärbtem Asaron abschied.

Das leichte Oel hatte auch keinen constanten Siedepunkt, es wurde daher bei gewöhnlichem Druck fractionirt, wobei das Destillat sich besonders reichlich unter 175° C. und zwischen 240—260° ansammelte. Zwischen diesen Temperaturen gingen nur kleinere Mengen, augenscheinlich Gemische über. Der erste Hauptbestandtheil war leichter als Wasser, beinahe ganz farblos, während der andere specifisch schwerer und gelblich war. Auf Filtrirpapier hinterliess nur der letztere Antheil einen bleibenden Fleck.

#### Terpen des Asarumöls.

Die Fractionen 160—175°, 175—185° und 185—200°, von welchen die erstere 45 g betrug, während die Quantität der anderen viel kleiner war, waren sämmtlich sehr bewegliche, hellgelbe bis farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von scharf aromatischem Geruch. Nach dem Trocknen durch Chlorcalcium wurden sie mit kleinen Scheiben blanken Natriums zusammengebracht. Die erste Fraction veränderte sich dabei nur wenig, während die beiden anderen zu gelbbraunen schmierigen Massen wurden. Nach kurzer Zeit wurde rectificirt und so eine wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit gewonnen von angenehmem lavendel- oder rosmarinähnlichem Geruche und scharf aromatischem Geschmack. Ihr specifisches Gewicht war 0.863 bei 12.5°, ihr Siedepunkt 162—165°, bei welcher Temperatur sie bis zum letzten Tropfen übergang.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>
	I.	II.	
C	87.96	88.14	88.23 pCt.
H	11.66	12.12	11.76 >

Die Dampfdichte wurde im Victor Meyer'schen Apparat bestimmt; sie wurde gefunden zu 68.3, berechnet 68, woraus die Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> für das Terpen folgt.

Die optische Activität wurde mit einem Wild'schen Polaristrobometer bestimmt, als Lichtquelle diente eine Natriumflamme. Die Ablenkung bei 20° C. und 100 mm Säulenlänge beträgt 25.7° links.

Die schönen Resultate der Untersuchungen der Terpene von Wallach<sup>1)</sup> wurden benutzt, um die Natur dieses Terpens näher kennen zu lernen.

Nach der Methode von Wallach wurde ein flüssiges Bromid erhalten, welches mit Wasserdampf destillirt, ein schwach gelblich gefärbtes Oel von angenehmem feinem Terpentingeruch darstellte.

0.260 g Substanz gaben 0.217 g Bromsilber = 35.90 pCt. Brom.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 225, 227, 230, 238 und 241.

Die Formel  $C_{10}H_{15}Br$  verlangt 37.21 pCt. Brom. Es liegt also ein Monobromsubstitutionsproduct vor, was nach dem Auftreten von Bromwasserstoff bei seiner Entstehung vorauszusetzen war.

Durch Erhitzen des Terpens im zugeschmolzenen Glasrohr bei  $250^{\circ}$  und nachherige Bromirung des Destillats wurden Krystalle erhalten, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Petroläther den Schmelzpunkt von  $122^{\circ}C$ . zeigten, welcher mit dem Schmelzpunkt des Dipententetrabromids von Wallach übereinstimmt.

Mit Chlorwasserstoff gelang es nicht, ein krystallinisches Product zu erhalten, obwohl nach dem Verdunsten ein campherähnlicher Geruch sich bemerkbar machte, und ebensowenig wurde durch längeres Stehenlassen des Oels mit verdünnter Salpetersäure Terpinhydrat erhalten. Die Lösung des Terpens in Eiessig gab mit Natriumnitrit kein krystallinisches Nitrit.

Diese Thatsachen lassen keinen Zweifel an der Identität des Terpens im Asarumöl mit dem Pinen von Wallach.

#### Der Hauptbestandtheil des Asarumöls.

Die höher siedenden Bestandtheile des Oels waren sowohl in den leichten und in den schweren mit Wasserdampf erhaltenen Destillaten, wie auch in den Rückständen der Wasserdampfdestillation enthalten. Aus den letzten beiden Rohfractionen schied sich beim Stehenlassen in der Winterkälte Asaron in festen krystallinischen, meist dunkel gefärbten Krusten aus. Nach Beseitigung derselben wurde das Oel in einem mit der Wasserluftpumpe verbundenen Apparat bei einem Quecksilberdruck von 300 mm destillirt, wobei sich keine Zersetzung des Oels geltend machte. Nach sehr oft wiederholter und zeitraubender Arbeit wurde aus sämtlichen Rohfractionen dasselbe Oel erhalten, welches schliesslich beinahe vollständig zwischen  $247^{\circ}$  —  $253^{\circ}$  überging.

Das innerhalb enger Grenzen um  $250^{\circ}$  siedende Oel war schwach gelb gefärbt und ziemlich dünnflüssig, es destillirte unverändert. Asaron konnte darin nicht nachgewiesen werden. In einem Kältemisch ging es in eine salbenähnliche Masse über, ohne vollständig zu erstarren. Auf Filtrirpapier gab es einen Fettfleck, welcher nach längerer Zeit nicht vollständig verschwunden war. Das specifische Gewicht wurde zu 1.055 bei  $15^{\circ}C$ . gefunden.

Die Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrom ausgeführt und dabei nachstehende Resultate erhalten:

	Gefunden			Im Mittel	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$
	I.	II.	III.		
C	73.78	73.85	74.27	73.95	74.16 pCt.
H	8.27	8.34	8.10	8.26	7.87 >

Zur Bestimmung der Dampfdichte wurde die Methode von V. Meyer benutzt, wobei zur Erlangung einer constanten Temperatur statt einer constant siedenden Flüssigkeit ein Luftbad zur Verwendung kam, dessen Temperatur auf 280° C. erhalten wurde.

Die gefundene Dampfdichte betrug in zwei Versuchen 87.3 und 93.5, während sich aus der Formel  $C_{11}H_{14}O_2$  die Zahl 89 berechnet, womit die gefundenen Zahlen übereinstimmen.

#### Verhalten dieses Oels gegen Halogene.

Die Halogene wirken energisch auf das Oel ein. Chlor zerstört dasselbe vollständig. Brom wird anfangs lebhaft absorbiert und zwar ohne Auftreten von Bromwasserstoff, dann färbt sich das Oel sehr dunkel und es entwickelt sich Bromwasserstoff. Es gelang nicht, ein krystallisirtes Bromderivat zu erlangen.

Jodwasserstoff spaltet Jodmethyl ab, welches durch die Analyse identificirt und nach der Methode von Zeisel (Wiener Monatshefte VI S. 986) quantitativ bestimmt wurde. Eine gewogene Menge des Oels wurde mit concentrirter überschüssiger Jodwasserstoffsäure im Kohlen säurestrom erhitzt und das entstandene Jodmethyl, von freiem Jod und mitgerissenem Jodwasserstoff durch in Wasser aufgeschlemmten rothen Phosphor befreit, in alkoholischer Silbernitratlösung aufgefangen.

I. 0.264 g Oel gaben 0.604 g Jodsilber = 0.365 g = 138 pCt. Jodmethyl.

II. 0.224 g Oel gaben 0.530 g Jodsilber = 0.323 g = 144 pCt. Jodmethyl.

Wenn die Verbindung  $C_{11}H_{14}O_2$  eine  $OCH_3$ -Gruppe enthält, so müsste sie 78.5 pCt. Jodmethyl, bei zwei  $OCH_3$ -Gruppen dagegen 159 pCt. Jodmethyl geben. Vorstehende Analysen sowohl, wie die später erhaltenen Oxydationsproducte bestätigen die Annahme, dass in dieser Fraction des Oels in der That zwei Methoxylgruppen vorhanden sind.

#### Verhalten gegen salpetrige Säure.

Durch Behandeln einer Lösung des Oels in Eisessig mit Natriumnitrit wurde eine in feinen gelben Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche bei 118° schmolz, in Wasser unlöslich war, dagegen aus heissem Eisessig und 50procentigem Alkohol leicht umkrystallisirt werden konnte.

Eine Stickstoffbestimmung nach der Methode von Dumas gab 11.3 pCt. Stickstoff. Die Formel  $C_{11}H_{14}O_2N_2O_3$  verlangt 11.03 pCt. Stickstoff.

#### Oxydationsproducte des bei 250° siedenden Oels.

Concentrirte und rauchende Salpetersäure wirken unter sehr starker Erhitzung, welche sich bis zur Entzündung und Zerschmetterung der Gefässe steigern kann, auf das Oel ein. Salpetersäure von 1.15 spec.

Gewicht gab ein harzartiges Product, Oxalsäure und eine bei 178° schmelzende Säure in geringer Menge. Dabei entwickelten sich reichliche Mengen von Kohlensäure und auch Cyanwasserstoff.

Bei der vorsichtigen Oxydation des Oels mit Kaliumpermanganat wurde unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure, sowie eine bei 180° schmelzende Säure in weissen nadelförmigen Krystallen erhalten. Beim Eindampfen der alkalischen Filtrate vom Manganniederschlag machte sich ein feiner, vanillinähnlicher Geruch bemerkbar, wie bei der Oxydation des Safrols.

Die Analyse der bei 180° schmelzenden Säure führte zu der Formel  $C_9H_{10}O_4$ , der Zusammensetzung der Veratrumsäure  $C_6H_3(OCH_3)_2COOH$ .

	Gefunden		Ber. für $C_9H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	59.84	59.60	59.35 pCt.
H	5.54	5.61	5.49 »

Das Silbersalz gab 37.27 pCt. u. 37.23 pCt. Silber, ber. 37.37 pCt.

Bei der Behandlung mit Jodwasserstoff nach der Zeisel'schen Methode wurden nachstehende Resultate erhalten.

0.333 g der Säure gaben 0.880 g Jodsilber, welches 159 pCt. abgespaltenem Jodmethyl entspricht.

0.192 g der Säure gaben 0.496 g Jodsilber, welches 155 pCt. abgespaltenem Jodmethyl entspricht.

Für die Veratrumsäure berechnet sich die Ausbeute an Jodmethyl zu 156.04 pCt.

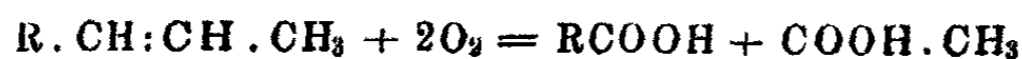
Aus der dunkelbraunen Flüssigkeit des Kölbchens, in welchem die Jodmethylabspaltung ausgeführt worden war, krystallisirte eine Säure heraus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren in glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 198° C. erhalten wurde. Ihr Schmelzpunkt und ihr Verhalten gegen Eisenchlorid liessen keinen Zweifel an ihrer Identität mit Protocatechusäure.

Aus den Elementaranalysen und Dampfdruckbestimmungen des Hauptbestandtheils des Asarumöls ergibt sich zweifellos die empirische Formel  $C_{11}H_{14}O_2$ . Für die chemische Structur des Oels sind die Resultate der Oxydation in erster Linie maassgebend. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde eine wohlbekanntere aromatische Säure, die Dimethylprotocatechusäure oder Veratrumsäure erhalten. Diese Oxydation lässt sich am einfachsten durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Aus der Structur der Dimethylprotocatechusäure ist der Schluss zu ziehen, dass das in Rede stehende Oel den Benzolrest  $C_6H_3$  enthält und dass die zwei Methoxylgruppen der Veratrumsäure sich schon im Oel vorfinden. Diese letztere Annahme ist durch den Versuch

bestätigt worden. Es bleibt also, wenn das Oel die empirische Formel  $C_{11}H_{14}O_2$  besitzt, nur noch die Atomgruppe  $C_3H_5$  übrig, welche dem in Pflanzenstoffen häufig vorkommenden Allyl oder einer isomeren Atomgruppe entspricht. Dafür sprechen noch folgende Umstände: zunächst entsteht bei der Oxydation Essigsäure in grösserer Menge nach der Gleichung:



denn bei Oxydationen findet die Spaltung von Molekeln vorzugsweise da statt, wo eine doppelte Bindung vorhanden ist. Dann spricht die Bildung eines Additionsproducts mit salpetriger Säure für die Anwesenheit der Allylgruppe, denn solche bilden sich vorzugsweise da, wo eine ungesättigte Atomgruppe vorhanden ist, besonders oft bei Allylverbindungen wie Anethol etc. Das Verhalten gegen Brom, welches erst lebhaft addirt wird, spricht für dieselbe Annahme, obgleich es nicht gelang, ein reines Additionsproduct mit einer Molekel Brom zu erhalten. Die Bildung von Oxalsäure ist auf Spaltung des Benzolkerns zurückzuführen.

Die Stellung der Seitenketten in der Molekel des Oels ist durch die Bildung der Veratrumsäure gegeben, die Allylgruppe befindet sich daher in der Stellung 1, die zwei Oxymethylgruppen zu jener in der Para und Metastellung. Da das Asaron dieselben Seitenketten, vielleicht an Stelle von  $C_3H_5$  die Gruppe  $C_4H_7$  enthält und ausserdem noch eine Methoxylgruppe, so dürfte es wahrscheinlich sein, dass nur die Stellung der letzteren Gruppe in der Asaronmolekel abweichend ist.

Nach diesen Ausführungen ist die Annahme berechtigt, dass das Asarumöl zum grossen Theil aus der Verbindung  $C_6H_3C_3H_5$  (1)  $OCH_3$ (3) $OCH_3$ (4) besteht, welche mit dem Methyläther des Eugenols identisch ist, eine Verbindung, welche bisher in der Natur nicht aufgefunden, dagegen wiederholt synthetisch dargestellt wurde. Graebe, Bergmann, Ann. Chem. Pharm. 158, 282 und Matsumoto, diese Berichte XI, 123.)

Die über  $300^\circ$  siedenden Antheile des Asarumöls.

Bei der Fractionirung des Asarumöls fand stets bei hoher Temperatur — gegen  $300^\circ$  — eine bedeutende Zersetzung statt. Es blieb in der Retorte ein stark gefärbtes braunes Oel oder Harz zurück und die übergelassenen Antheile waren intensiv grün bis blau gefärbt. Beim Aufbewahren wurde die Farbe unscheinbar, bei wiederholter Rectification kehrte sie aber mit früherer Stärke zurück. Es erwies sich aber durchaus aussichtslos, aus diesen Producten irgend einen reinen Körper darzustellen. Sehr oft schieden diese stark grünen Oele kleinere oder grössere Mengen Asaron ab.

Das ätherische Oel von *Asarum canadense* L.

*Asarum europaeum* L. wird in dem nördlichen Amerika durch die nahe verwandte Art *Asarum canadense* L. vertreten, eine Art, welche in der That so nahe mit der unsrigen verwandt ist, dass man darüber in Zweifel gewesen ist, ob hier zwei Arten oder nur zwei Varietäten vorliegen. Nach Power (F. Power. On the constituents of the rhizome of *Asarum canadense* L. Dissertation, Strasbourg, 1880) und Baillon scheinen jedoch beide als gute Arten aufgefasst werden zu müssen.

Power hat das ätherische Oel zum Gegenstand seiner Untersuchung gemacht und zunächst die frühere Angabe von Froster bestätigt, dass das Oel kein Asaron enthalte. Er fand ferner einen monovalenten, dem Borneol isomeren Alkohol in Verbindung mit Essigsäure und wahrscheinlich Baldriansäure, ferner ein Terpen vom Siedepunkt 163—166 und einen bei 249—252° siedenden Antheil, welcher bei der Oxydation eine bei 172° schmelzende Säure gab, deren Formel er nach einer Analyse mit einigem Zweifel als  $C_9H_{10}O_4$  angiebt. Die Fractionen des Oels über 275° waren schwere tiefblau gefärbte Flüssigkeiten.

Im Besitz einer kleinen Menge von *Oleum Asari canadensis* aus der Fabrik von Schimmel u. Co. in Leipzig, war mir eine vergleichende Untersuchung beider Oele von grossem Interesse. Es gelang mir, die Identität des Terpens des Oels von *Asarum canadense* mit dem Pinen von Wallach und ebenso den bei 250° siedenden Antheil als identisch mit dem analogen Antheil aus dem Oel von *Asarum europaeum* nachzuweisen, da ich bei seiner Oxydation ebenfalls Veratrumsäure erhielt. Ebenso wenig wie Power gelang mir der Nachweis von Asaron in dem Oel. Ein anderer wichtiger Unterschied sprach sich darin aus, dass bei der Fractionirung des Oels sich eine sehr reichliche Menge einer flüchtigen Säure abspaltete, deren Identität mit Essigsäure zweifellos festgestellt wurde. Eine solche Abspaltung von Säure wurde in keinem Falle bei dem Oel von *Asarum europaeum* beobachtet.

Die practischen Untersuchungen zu vorstehender Arbeit wurden im Wintersemester 1886/87 und im Sommersemester 1887 in dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Breslau ausgeführt.

Ich ergreife mit Freude die Gelegenheit, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrath Professor Dr. Th. Poleck, für den mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdiger Weise ertheilten Rath meinen ergebensten Dank auszusprechen.

## 186. P. L. Hobbs: Ueber einige Derivate des Orthotolidins.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCVI.]

[Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Das soeben erschienene Heft 4 der Berichte enthält eine Arbeit von A. Gerber über Derivate des Orthotolidins, deren Ergebnisse mit einigen von mir angestellten Versuchen zusammenfallen. Um Collision zu vermeiden, will ich daher schon jetzt ganz kurz die Resultate meiner Untersuchungen veröffentlichen, obgleich dieselben zur Zeit noch nicht vollständig zum Abschlusse gelangt sind.

Als Ausgangsmaterial diente ein ziemlich reines Tolidin vom Schmelzpunkt  $112-114^{\circ}$ , welches mir Hr. Prof. Hofmann gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz dasselbe genau bei  $128^{\circ}$ , wie Schultz<sup>1)</sup> es später angegeben hat, und nicht bei  $112^{\circ}$ , wie früher von ihm<sup>2)</sup> und auch von Petriew<sup>3)</sup> behauptet wurde. Es krystallisirt in schönen, etwas röthlich gefärbten Blättchen, welche gegen Chlor- und Bromdämpfe sehr empfindlich sind und dadurch intensiv blau gefärbt werden.

Das Diacetylorthotolidin, welches durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Base erhalten wird, schmilzt über  $310^{\circ}$ , ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich und krystallisirt aus heissem Eisessig in schönen, etwas gefärbten Nadeln.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{18}H_{20}N_2O_2$	I.	II.
C	72.97	72.54	72.76 pCt.
H	6.76	6.28	6.88 >
N	9.46	—	— >
O	10.81	—	— >
	100.00		

Die Dibenzoylverbindung entsteht leicht, wenn Tolidin mit Benzoylchlorid gekocht wird. Es ist ein in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, der ebenfalls aus heissem Eisessig in schneeweissen, bei  $259^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt.

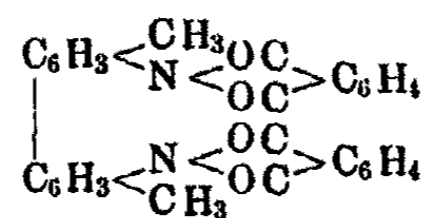
	Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O_2$	Gefunden
C	80.00	79.62 pCt.
H	5.71	5.95 >
N	6.67	— >
O	7.62	— >
	100.00	

<sup>1)</sup> Schultz, die Chemie des Steinkohlentheers 1886, I, 361.<sup>2)</sup> Schultz, diese Berichte XVII, 467.<sup>3)</sup> Petriew, diese Berichte VI, 557.



Das Condensationsproduct von Orthotolidin und Phtalsäureanhydrid krystallisirt aus Benzol in dunkelbraunen Nadeln, die bei 307° schmelzen.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel:



	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$	I.	II.
C	76.27	—	76.03 pCt.
H	4.24	—	4.51 „
N	5.93	5.32	— „
O	13.56	—	— „
	100.00		

Das Urethan krystallisirt aus Alkohol in grossen blassrothen Nadeln, die constant bei 187° schmelzen.

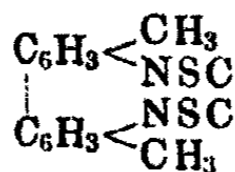
	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$	I.	II.
C	67.45	67.30	— pCt.
H	6.74	6.89	— „
N	7.84	—	8.14 „
O	17.97	—	— „
	100.00		

Das Formylderivat bildet mikroskopische Nadeln und schmilzt bei 254°. Eine Stickstoffbestimmung ergab 10.84 pCt. Stickstoff. Die Theorie verlangt für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  10.45 pCt. Bei der Destillation liefert es einen in Salzsäure löslichen Körper, der durch Ammoniak aus dieser Lösung in schönen, bei 121° schmelzenden Nadeln gefällt wird und die Eigenschaften eines Amidins besitzt.

#### Tolidylsenfö1.

Durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Orthotolidin und nachherige Behandlung mit Schwefelsäure bildet sich ein Körper, der aus Benzol in prachtvollen durchsichtigen massiven, bei 157° schmelzenden Tafeln krystallisirt.

Die Analyse desselben ergiebt Zahlen, welche auf die Formel



stimmen.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2S_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	64.87	65.13	—	—	pCt.
H	4.05	4.50	—	—	»
N	9.46	—	—	9.52	»
S	21.62	—	21.03	—	»
	100.00				

#### Orthodikresol.

Das Orthodikresol lässt sich leicht rein darstellen durch langsames Erhitzen und schliesslich stärkeres Kochen einer verdünnten Lösung des Tetrazoditolylsulfats oder -chlorids. Beim Abkühlen scheidet sich das *o*-Dikresol in kaum gefärbten grossen breiten, bei 156° schmelzenden Nadeln ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser bleibt der Schmelzpunkt constant bei 157°.

Die bei 120—130° getrocknete Substanz ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2$	Gefunden
C	78.51	78.45 pCt.
H	6.54	6.98 »
O	14.95	— »
	100.00	

Die Benzoylverbindung des *o*-Dikresols lässt sich durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Kaliumsalz des *o*-Dikresols darstellen und krystallisirt aus Eisessig in langen Nadeln, die bei 185° schmelzen.

	Ber. für $C_{28}H_{24}O_4$	Gefunden
C	79.62	79.11 pCt.
H	5.21	5.59 »
O	15.17	— »
	100.00	

Das Acetylderivat entsteht beim Kochen des *o*-Dikresolkaliums mit Essigsäureanhydrid und bildet lange Nadeln (aus Alkohol), welche bei 131° schmelzen.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4$	Gefunden
C	72.48	72.66 pCt.
H	6.04	6.21 »
O	21.48	— »
	100.00	

Die Alkylhalogenide liefern mit dem *o*-Dikresol leicht alkylirte Derivate. Die Aethylverbindung schmilzt bei 156°, wie auch

Schultz<sup>1)</sup> gefunden hat, und krystallisirt aus heissem Alkohol in schillernden Blättchen. Das Propylderivat bildet eine bei 115° schmelzende Verbindung, welche in heissem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich ist und schneeweisse Blättchen darstellt. Amyljodid liefert eine bei 69° schmelzende Amylverbindung, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist und besonders schön aus Amylalkohol in dicken Nadeln oder Prismen krystallisirt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich auch ein Dinitro-*o*-dikresol erhalten habe, welches offenbar mit dem von Hrn. Gerber beschriebenen identisch ist.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{14}H_{12}N_2O_6$	I.	II.
C	55.26	55.50	— pCt.
H	3.95	4.51	— „
O	31.58	—	— „
N	9.21	—	9.43 „

**187. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung und das Acetoxim.**

(Eingegangen am 17. März.)

Bei unserer Untersuchung über die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung gelangten wir zu dem Resultate, dass das Verfahren der organischen Chemie ausgezeichnete Dienste leisten könne, dass dasselbe aber mit grosser Vorsicht anzuwenden<sup>2)</sup>, und vor allem, wenn irgend möglich, nur Eisessig, nicht aber Benzol oder Wasser als Lösungsmittel zu benutzen sei<sup>3)</sup>. Eine soeben erschienene Mittheilung E. Beckmann's<sup>4)</sup> ist in hohem Maasse geeignet, diese unsere Aussage zu bekräftigen. Beckmann findet das Moleculargewicht des Acetoxims, Campheroxims und anderer Oxime doppelt so gross, als sie bisher angenommen, auf Grund von

<sup>1)</sup> Schultz, diese Berichte XVII, 467.

<sup>2)</sup> V. Meyer, diese Berichte XXI, 538.

<sup>3)</sup> Auwers, diese Berichte XXI, 708.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 766.

Bestimmungen, die er in Benzollösung vorgenommen hat. Bedenkt man, dass das Acetoxim aus Aceton und Hydroxylamin entsteht, dass es bei der Spaltung in diese wieder übergeht, dass es bei 135° C. siedet, und dass die schon von V. Meyer und Janny ausgeführte Dampfdichtebestimmung des völlig unzersetzt flüchtigen Körpers scharf auf die einfache Formel stimmt, zu deren Annahme überdies das gesammte chemische Verhalten des Körpers zwingt —, so wird man wohl an der Richtigkeit derselben nicht zweifeln; und da schon Raoult darauf aufmerksam gemacht hat, dass Benzol als Lösungsmittel bei Phenolen, Alkoholen und Säuren — also Verbindungen mit freiem Hydroxyl — Depressionen ergiebt, welche nur halb so gross, also Moleculargewichte, die doppelt so gross sind, als die berechneten, so zweifelten wir keinen Augenblick, dass die Resultate E. Beckmann's sich durch die Wahl des Lösungsmittels erklären. Dass Beckmann für die von ihm untersuchten Ketone und Aldehyde richtige Werthe, für die entsprechenden Oxime dagegen so auffallende Zahlen erhalten hat, erklärt sich unserer Ansicht nach einfach dadurch, dass die erstgenannten Körper keine freie Hydroxylgruppe besitzen, während in den letzteren eine solche vorhanden ist, ein Umstand, der bei Anwendung von Benzol die letzteren Werthe unzuverlässig macht, während er bei Benutzung von Eisessig keinen störenden Einfluss auszuüben vermag. Wir haben daher gestern, sogleich nach Empfang der Beckmann'schen Abhandlung, eine Anzahl Bestimmungen mit reinem Acetoxim in Eisessiglösung vorgenommen, deren Ergebnisse hier folgen<sup>1)</sup>. Bezüglich der Bedeutung der einzelnen Buchstaben vgl. diese Berichte XXI, 715.

Acetoxim,  $C_3H_7NO$ .  $M = 73$ .

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 15.805°.

Angewandt: 0.7193 g Acetoxim in 90.0 g Eisessig.

Gefunden:

E	C	A	M
15.400°	0.405	0.507	77
15.400°	0.405	0.507	77
15.400°	0.405	<u>0.507</u>	<u>77</u>
		0.507	77

<sup>1)</sup> Unsere Abhandlung war für die vorige Nummer der »Berichte« bestimmt und rechtzeitig eingesandt, musste jedoch, nach gütiger Mittheilung seitens der Redaction, in Folge besonderer Umstände für diese Nummer zurückgelegt werden.

Zugesetzt: 1.1421 g Acetoxim.

Gefunden:

E	C	A	M
14.775°	0.625	0.493	79
14.760°	0.640	0.504	77
14.760°	0.640	0.504	77
		0.500	78

Berechnet für		Gefunden	
M = 73	M = 146	im Mittel	
A	0.584	0.267	0.504

	Theorie	Mittel der Versuche
Moleculargewicht	73	77

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Acetoxime die ursprünglich von dem Einen von uns aufgestellte, einfache Formel beibehalten müssen.

Den Satz aber, dass man bei der Raoult'schen Methode, wenn irgend möglich, Eisessig, nicht aber Benzol oder andere Lösungsmittel anwenden solle, möchten wir nochmals aufs stärkste betonen. Wenn die Umstände die Anwendung von Eisessig ausschliessen, und man gezwungen ist, zu Benzol oder Wasser seine Zuflucht zu nehmen, so dürfen die Resultate jedenfalls nur dann als maassgebend angesehen werden, wenn Versuche mit einer Substanz von sicher bekanntem Moleculargewicht und einer entschieden ähnlichen Constitution gezeigt haben, dass in der betreffenden Gruppe von Körpern die Untersuchung mit Benzol oder Wasser brauchbare Resultate liefert. Denn nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen werden eben nur mit Eisessig immer richtige Resultate erhalten, während andere Lösungsmittel sehr häufig zu Ergebnissen führen, die mit den sichereren Grundlagen der Moleculargewichtsbestimmung — Ermittlung der Gasdichte und des chemischen Verhaltens — im Widerspruch stehen. — Der Umstand, dass die Methode — wie rein empirisch festgestellt ist — sich bisher nur für ein Lösungsmittel als allgemein gültig erwiesen hat, beeinträchtigt ihren Werth nicht, wenn man sich dieses Umstandes bewusst bleibt, wird aber Jeden, der denselben ausser Acht lässt, zu verhängnissvollen Irrthümern führen.

Göttingen, den 15. März 1888. Universitäts-Laboratorium.

188. Emil Fischer und Theodor Schmitt:  
Ueber Pr-2-Phenylindol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]  
(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit machte Herr L. Wolff<sup>1)</sup> die interessante Mittheilung, dass aus Anilin und Bromlävulinsäure Dimethylindol entstehe; er knüpfte an diese Beobachtung die Schlussfolgerung, dass das von Möhlau aus Anilin und Bromacetophenon gewonnene sogenannte Diphenylidisoindol ebenfalls als ein Abkömmling des Indols und zwar wahrscheinlich als Pr-3 Phenylindol zu betrachten sei. Da der eine von uns früher<sup>2)</sup> die vorläufige Angabe gemacht hatte, dass das letztere Phenylindol aus der Verbindung des Phenylhydrazins mit Phenylacetaldehyd durch die Chlorzinkschmelze entstehe, ohne dasselbe näher zu beschreiben, da ferner Herr Wolff uns schon vor seiner Publication brieflich in freundlichster Weise ersuchte, seine Ansicht experimentell zu prüfen, so haben wir sofort das Indol aus Phenylacetaldehyd mit dem Möhlau'schen Product verglichen und die völlige Identität derselben festgestellt. Als wenige Tage darauf Herr Möhlau uns ebenfalls privatim bat, diesen Vergleich anzustellen, theilten wir ihm das bereits erhaltene Resultat als eine Bestätigung der Ansicht von Wolff mit. Leider hat Herr Möhlau in etwas voreiliger Weise unsere private Nachricht sofort publicirt<sup>3)</sup>, um bei dieser Gelegenheit seine frühere irthümliche Angabe über die Dampfdichte des sogenannten Diphenylidisoindols zu berichtigen. Denn unsere damalige wohlbegründete Ansicht, dass das Product aus Phenylacetaldehyd Pr-3-Phenylindol sei, hat sich bei näherer Untersuchung nicht bestätigt. Die Verbindung ist vielmehr identisch mit dem Pr-2-Phenylindol, und dasselbe gilt nun auch für Möhlau's Diphenylidisoindol. Wir haben die 3 Präparate, welche

- 1) aus Acetophenonphenylhydrazon<sup>4)</sup>,
- 2) aus Phenylacetaldehydphenylhydrazon durch die Chlorzinkschmelze,
- 3) aus Anilin und Bromacetophenon gewonnen waren, neben einander untersucht. Sie schmelzen alle drei bei 186°, sie liefern dieselbe violett-blaue Fichtenspanreaction, sie geben mit Salpetrigsäure dasselbe Nitrosoprodukt und aus dem letzteren wurde durch Reduction in allen drei Fällen dasselbe Amidophenylindol vom Schmelzpunkt 174° erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 123.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 135.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 510.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 133.

## Pr-2-Phenylindol aus Phenylacetaldehyd.

Vermischt man gleiche Gewichtstheile Phenylhydrazin und Phenylacetaldehyd, welcher nach der Methode von Erlenmeyer und Lipp<sup>1)</sup> gewonnen und durch die Bisulfitverbindung gereinigt ist, so erwärmt sich die Masse und trübt sich durch Abscheidung von Wasser. Zur Vollendung der Reaction erwärmt man etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade und wäscht dann das Oel zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins mit verdünnter Essigsäure; hierbei erstarrt die Masse in der Regel sofort krystallinisch; das Product wird zwischen Fließpapier gepresst und in warmem niedrig siedendem Ligroin gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Phenylacetaldehydphenylhydrazon in fast farblosen prismatischen Krystallen ab, welche bei 58° schmelzen und welche nach der Stickstoffbestimmung die Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}N_2$  besitzen:

	Gefunden	Berechnet
N	13.2	13.3 pCt.

Das Product ist mithin ganz verschieden von dem isomeren Acetophenonphenylhydrazon (Schmelzpunkt 105°) und hat nach der Entstehungsweise unzweifelhaft die Formel:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5$ . In Alkohol, Aether, Benzol ist es leicht löslich.

Wird dieses Hydrazon mit der fünffachen Menge von Chlorzink 5—10 Minuten auf 180—185° erhitzt, so entsteht eine rothbraune Schmelze, welche bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure das Phenylindol zurücklässt.

Aus heissem Alkohol und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt bildet dasselbe feine Blättchen, welche bei 186° (uncorr.) schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Berechnet	Gefunden
C	87.1	87.18 pCt.
H	5.7	6.0 »
N	7.2	7.4 »

Die Entstehung des Pr-2-Phenylindols aus dem Hydrazon des Phenylacetaldehyds steht im Widerspruch mit den früheren Beobachtungen über die Indolbildung aus den Hydrazonen. Die entsprechende Verbindung des Propylaldehyds liefert bei der Chlorzinkschmelze nur Pr-3-Methylindol (Scatol) und keine Spur des isomeren Methylketols. Man ist deshalb gezwungen, im ersteren Falle eine moleculare Umlagerung anzunehmen, welche vielleicht durch die Höhe der Temperatur bei der Schmelze veranlasst wird.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm 219, 179.

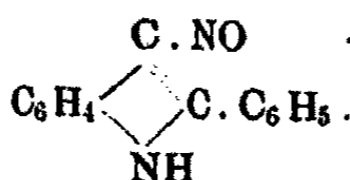
In der That scheint die Indolbildung aus dem Hydrazon des Phenylacetaldehyds bei Anwendung von alkoholischer Salzsäure anders zu verlaufen; wir erhielten so ein Product, welches viel niedriger schmilzt, die Indolreaction zeigt und vielleicht das gesuchte Pr-3-Phenylindol ist; seine Untersuchung ist indessen noch nicht abgeschlossen.

#### Nitroso-Pr-2-Phenylindol.

Das Product ist bereits von Möhlau<sup>1)</sup> als Nitrosoderivat des Diphenyldiisindols beschrieben; es ist ferner von dem einen von uns in der früheren<sup>2)</sup> Abhandlung über Pr-2-Phenylindol erwähnt. Man stellt es am besten dar, indem man eine Lösung des Indols in Eisessig mit einer sehr concentrirten wässerigen Lösung von Natriumnitrit versetzt. Aus Eisessig umkrystallisirt, hat dasselbe die Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}N_2O$  (Möhlau giebt die verdoppelte Formel  $C_{28}H_{20}N_4O_2$ ).

Beim raschen Erhitzen färbt es sich gegen  $250^{\circ}$  dunkler und schmilzt nicht ganz constant bei etwa  $258^{\circ}$  unter Zersetzung. Möhlau giebt den Schmelzpunkt zu ungefähr  $244^{\circ}$  an; die Differenz mag wohl auf der verschiedenen Art des Erhitzens beruhen, da die Verbindung sich gleichzeitig zersetzt. Charakteristisch ist für den Nitrosokörper seine Löslichkeit in Alkali; er wird von Natron- und Kalilauge beim Erwärmen in grosser Menge aufgenommen und durch Säuren wieder abgeschieden. Die Liebermann'sche Reaction zeigt er nicht, ist mithin kein Nitrosamin; dagegen wird er durch nasirenden Wasserstoff leicht in eine Amidobase verwandelt, deren Existenz schon von Möhlau angegeben ist und welche nach unseren Versuchen die grösste Aehnlichkeit mit dem Amidomethylketol<sup>3)</sup> besitzt. Diese Beobachtungen genügen, um die Constitution des Nitrosokörpers zu beurtheilen.

Beim Methylketol ist der Wasserstoff Pr-3 besonders leicht substituierbar, dasselbe darf man erwarten beim entsprechenden Phenylindol. Wir geben deshalb dem Nitrosokörper die Formel:



Die Löslichkeit in Alkalien ist nicht auffällig; denn dieselbe Beobachtung haben O. Fischer und E. Hepp<sup>4)</sup> bei dem *p*-Nitrosomonomethylanilin und analogen Nitrosobasen gemacht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2487.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 230, 134.

<sup>3)</sup> Wagner, Ann. Chem. Pharm. 242, 385.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 1251.



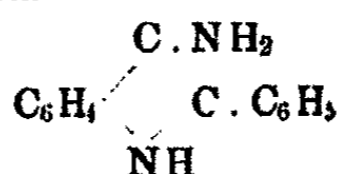
## Amido-Pr-2-Phenylindol.

Suspendirt man den Nitrosokörper in der funfzigfachen Menge heissen Alkohol, fügt einen Ueberschuss von Zinkstaub und dann allmählich conc. Salzsäure zu, so verschwinden langsam die gelben Blättchen und lösen sich als salzsaures Salz der Amidobase. Die letztere wird aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser und überschüssigem Ammoniak in feinen bräunlich gefärbten Blättchen gefällt.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird sie farblos und bildet dann feine glänzende Schuppen, welche bei 174° (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	80.77	80.86 pCt.
H	5.76	5.97 »
N	13.46	13.48 »

In Wasser ist die Base fast unlöslich, dagegen wird sie von Alkohol, Aether und heissem Benzol ziemlich leicht aufgenommen. In verdünnten Säuren löst sie sich ebenfalls leicht. Sie reducirt beim Kochen die Fehling'sche Lösung und färbt den Fichtenspan orange. Durch oxydirende Agentien, schon durch den Sauerstoff der Luft wird sie im feuchten Zustande angegriffen unter Bildung eines violetten Farbstoffes; sie gleicht in der Beziehung dem allerdings noch empfindlicheren Amidomethylketol. Nach den obigen Betrachtungen entspricht ihre Constitution der Formel:



## Benzyliden-Pr-2-Phenylindol.

Aehnlich dem Methylketol verbindet sich auch das Pr-2-Phenylindol äusserst leicht mit dem Bittermandelöl. Erhitzt man 2 Theile des Indols mit 1 Theil Benzaldehyd auf dem Wasserbade, so erstarrt die anfangs flüssige Masse nach etwa einer halben Stunde krystallinisch. Das rothbraun gefärbte Product wird beim Auskochen mit Alkohol farblos und krystallisirt dann aus heissem Aceton in feinen, glänzenden Blättchen, welche bei 262—263° (uncorr.) schmelzen und die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N} \\ \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N} \end{array}$  besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	88.6	88.3 pCt.
H	5.5	5.59 »
N	5.91	5.99 »

Die Verbindung ist also ganz analog dem Benzylidenmethylketol<sup>1)</sup> zusammengesetzt. Sie ist in heissem Alkohol sehr schwer, in Aceton bedeutend leichter löslich.

#### Hydro- Pr-2-Phenylindol.

Dass das Phenylindol ähnlich dem Methylketol durch nascirenden Wasserstoff in eine Hydrobase verwandelt wird, ist bereits von Pictet<sup>2)</sup> angegeben. Wir haben die Verbindung näher untersucht. Um dieselbe darzustellen, wird das Indol in heissem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit so lange mit Zinkstaub und Salzsäure gekocht, bis eine Probe den Fichtenspan nicht mehr blauviolett sondern rein orange färbt. Die filtrirte alkoholische Lösung wird dann verdampft, der Rückstand mit Alkali übersättigt und mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des letzteren bleibt die Base ölig zurück. Dieselbe wird zunächst im Vacuum destillirt, wobei sie erstarrt, dann mit verdünnten Säuren aufgenommen, vom Ungelösten filtrirt, mit Alkali wieder gefällt und abermals mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen bleibt dann ein Oel zurück, welches bald krystallinisch erstarrt. Zur völligen Reinigung wird das Product aus niedrig siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Die Base bildet fast farblose Krystalle, welche bei 46° schmelzen und die Zusammensetzung  $C_{14}H_{13}N$  haben.

	Berechnet	Gefunden
C	86.15	86.26 pCt.
H	6.66	7.10 »
N	7.18	7.30 »

Sie löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und färbt den Fichtenspan orange. Durch salpetrige Säure wird sie in ein Nitrosamin verwandelt.

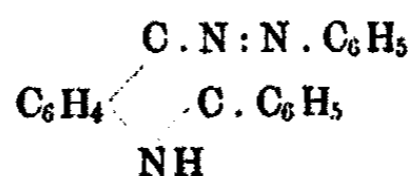
Der Vergleich des Pr-2-Phenylindols mit dem Methylketol ergibt einen bemerkenswerthen Unterschied nur in dem Verhalten gegen salpetrige Säure, wobei die erste Verbindung ein einfaches Nitrosoderivat, die letztere dagegen ein complicirtes, stickstoffhaltiges Product liefert. Die übrigen Reactionen beider Indole sind dagegen ganz gleich. Das gilt z. B. auch für die Wirkung der Diazoverbindungen; denn die Producte, welche Möhlau als Azofarbstoffe des Diphenyldiisindols<sup>3)</sup> beschrieben hat, sind unzweifelhaft die Abkömmlinge des

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 373.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1065.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2490.

Phenylindolazobenzols, welches dem Methylketolazobenzol<sup>1)</sup> entspricht und höchst wahrscheinlich die Constitutionsformel



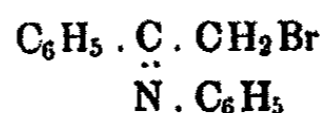
besitzt.

Für das Pr-2-Phenylindol sind bis jetzt nicht weniger als 5 Bildungsweisen bekannt; es entsteht:

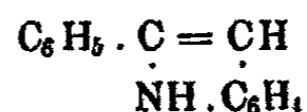
- 1) durch Reduction von Orthonitrodesoxybenzoïn<sup>2)</sup>,
- 2) durch Glühen von Benzylidenorthotoluidin<sup>2)</sup>,
- 3) aus Acetophenonphenylhydrazon durch Schmelzen mit Chlorzink<sup>3)</sup>,
- 4) aus Phenylacetaldehydphenylhydrazon durch Schmelzen mit Chlorzink, wobei eine moleculare Umlagerung anzunehmen ist,
- 5) aus Anilin und Bromacetophenon<sup>4)</sup>.

Die letzte Reaction lässt sich in verschiedenem Sinne deuten. Aehnlich wie Hr. Wolff die Entstehung des Dimethylindols aus Bromlävulinsäure und Anilin erklärt, kann man auch hier annehmen, dass zunächst Acetophenonanilid entstehe, dass dieses dann unter Wasserabspaltung in Indol übergehe, wobei gleichzeitig eine Verschiebung des Phenyls stattfindet.

Einfacher ist jedoch die Anschauung, dass das Anilin sich mit dem Keton zunächst unter Abscheidung von Wasser verbindet zu dem Producte



und dass aus dem letzteren durch Abspaltung von Bromwasserstoff direct das Phenylindol entstehe:



Jedenfalls entspricht die Reaction der Bildung von Indol und Methylketol aus Anilin und Monochloraldehyd bzw. Monochloraceton, welche Nencki und Berlinerblau<sup>5)</sup> vor einiger Zeit beobachtet haben.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 383.

<sup>2)</sup> Pictet, diese Berichte XIX, 1063.

<sup>3)</sup> E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 236, 133.

<sup>4)</sup> Möhlau, diese Berichte XV, 2480, vergleiche auch Wolff, diese Berichte XXI, 124.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XX, R. 753.

Von den erwähnten Bildungsweisen sind für die Darstellung des Pr-2-Phenylindols die dritte und die fünfte wohl am meisten zu empfehlen, da beide Prozesse sehr glatt verlaufen und das Acetophenon jetzt ein ziemlich billiges Handelsproduct ist. Wer die lästige Darstellung des Bromacetophenons vermeiden will, der wird endlich der dritten Methode allein den Vorzug geben.

189. Fritz Blau: Die Destillation pyridinmonocarbonsaurer Salze.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Bei der trockenen Destillation von picolinsaurem Kupfer geht unter Entweichen von Gasen und Auftreten von Blausäure ein Oel über, das etwa den dritten Theil des angewandten Salzes wiegt.

Das Rohproduct, das bei gelindem Abkühlen theilweise erstarrt, enthält viel Pyridin; es giebt selbst in grosser Verdünnung mit Wasser eine intensiv rothe Färbung mit Eisenvitriol, ferner Fällungen mit Platin- Gold- Silber- und Quecksilbersalzen.

Das Oel wurde, nachdem durch Erwärmen seiner vorher angesäuerten concentrirten wässrigen Lösung mit Salzsäure die Cyanwasserstoffsäure ziemlich entfernt worden war, alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Aus der nach dem Pyridin übergehenden wässrigen Lösung schieden sich Krystalle aus, die abgesaugt ohne weiteres ein nahezu völlig reines Product vom Schmelzpunkt 70° darstellten.

Aus dem Filtrat lässt sich noch eine weitere Menge in etwas weniger reinem Zustande gewinnen.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 70° giebt die Eisenreaction um so schwächer, je reiner sie ist, ohne dass die Färbung ganz unterdrückt werden könnte.

Sie ist eine starke Base, schwer löslich in Wasser, leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Die Analyse lässt sie als ein Dipyridyl erscheinen.

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>
C	76.71	76.88 pCt.
H	5.29	5.14 „
N	18.37	17.99 „

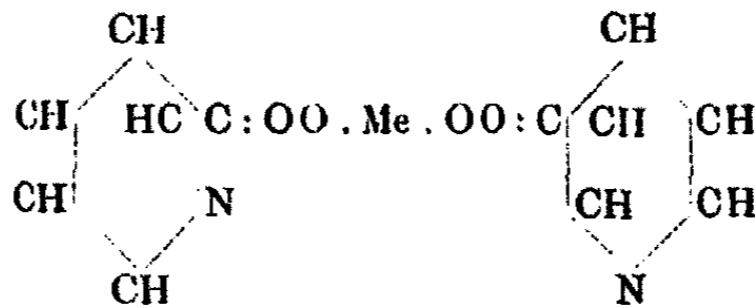
Die Analyse des Chloroplatinates ergab an Platin 34.52 pCt.; für  $C_{10}H_8N_2 \cdot 2(HCl)PtCl_4$  berechnet sich 34.44 pCt. Platin.

Den Körper, der die Eisenreaction hauptsächlich oder vielleicht ausschliesslich verursacht, konnte ich wegen seiner geringen Menge bisher nicht rein erhalten.

Aus seiner mit Eisenvitriol versetzten intensiv rothen Lösung fällt Platinchlorid eine schön rothe Platinverbindung, die durch concentrirte Salzsäure besonders beim Erwärmen ziemlich schnell in eine gelbe übergeführt wird.

Das oben beschriebene Dipyridyl vom Schmelzpunkt  $70^\circ$  ist seiner Entstehung aus Picolinsäure nach höchst wahrscheinlich  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipyridyl. Der sichere Nachweis dürfte wohl durch die Untersuchung seiner Oxydationsproducte geliefert werden.

Ich beabsichtige auch das Verhalten der Nicotinsäure und Isonicotinsäure bei gleicher Behandlung ihrer Kupfer- und anderer vielleicht bessere Ausbeuten ergebender Salze zu studiren. Es dürften hierbei zwei schon bekannte Dipyridyle erhalten werden. Endlich können Salze zweisäuriger Basen, die das Metall an zwei ungleiche Säuren gebunden enthalten, wie etwa



oder auch Gemische von picolinsaurem und nicotinsaurem oder nicotinsaurem und isonicotinsaurem Salz unsymmetrische Dipyridyle geben, und ich hoffe auf diesem Wege einen oder mehrere dieser schon wegen ihrer Beziehung zum Nicotin interessanten Körper darstellen zu können.

Wien. II. Chem. Univers.-Laboratorium.

190. Arno Schumann: Ueber die Einwirkung von Titanchlorid auf Phenol.

(Eingegangen am 17. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn A. Pinner.)

Die bisher bekannten organischen Titanverbindungen gehören sämmtlich der Fettreihe an. Durch Einwirkung von Titanchlorid auf Phenol ist es gelungen, eine organische Titanverbindung aus der aromatischen Reihe zu erhalten.

Trägt man Titanchlorid in geschmolzenes oder besser in Benzol gelöstes Phenol ein, so beginnt sofort eine lebhafte Salzsäureentwicklung; die Lösung färbt sich intensiv dunkelroth und scheidet nach einiger Zeit gleichfarbige Krystalle ab.

Zur näheren Untersuchung dieser Reaction wurde eine grössere Menge chemisch reinen Phenols in wasserfreiem Benzol gelöst und mit reinem Titanchlorid im Verhältniss von 1 Molekül  $TiCl_4$  zu 4 Molekülen  $C_6H_5OH$ , unter starkem Schütteln, bei guter Kühlung tropfenweise versetzt. Nach beendeter Reaction wurde die Masse, behufs Verdrängung der in grosser Menge auftretenden Salzsäure, längere Zeit in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei zugleich ein Strom vollständig trockenen Wasserstoffs durchgeleitet wurde. Beim Abkühlen schieden sich aus der Benzollösung schöne dunkelrothe Krystalle ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden konnten.

Die Krystalle zersetzen sich in feuchter Luft und im Wasser sehr schnell in Phenol, Titansäure und Salzsäure; in trockener Luft dagegen sind sie haltbar. Um dieselben für die Zwecke der Analyse möglichst zu trocknen, wurden sie mehrere Tage in einem luftleer gehaltenen Exsiccator über Aetzkalk aufbewahrt.

Da sich der fragliche Körper mit Wasser in Titansäure, Phenol und Salzsäure zerlegt, so wurde vermuthet, dass derselbe die Chlorwasserstoffverbindung eines Titansäurephenylesters sei. Die Analysen bestätigen dies und ergeben die Formel:  $(C_6H_5O)_4Ti \cdot HCl$ .

0.2128 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0.0970 g Wasser und 0.4948 g Kohlensäure.

Ber. für $(C_6H_5O)_4Ti \cdot HCl$	Gefunden
C 62.8	63.4 pCt.
H 4.6	5.0 »

0.2363 g Substanz mit Bleichromat verbrannt, gaben 0.1070 g Wasser und 0.5473 g Kohlensäure.

Berechnet	Gefunden
C 62.8	63.1 pCt.
H 4.6	5.0 »

Zur Bestimmung des Titans wurde die Substanz mit Wasser zersetzt. Darauf wurde das Wasser zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak versetzt, bis alles Titansäurehydrat ausgefallen war. Letzteres wurde filtrirt, geglüht und als Titansäure gewogen.

I. 0.1613 g Substanz gaben 0.0288 g  $\text{TiO}_2$ .

II. 0.3148 g Substanz gaben 0.0566 g  $\text{TiO}_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Ti	10.96	10.92	10.99 pCt.

Nach der Zersetzung mit Wasser gaben bei der Chlorbestimmung:

I. 0.1752 g Substanz 0.0565 g  $\text{AgCl}$ .

II. 0.2805 g Substanz 0.0832 g  $\text{AgCl}$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cl	7.71	7.97	7.33 pCt.

Versuche, durch Einwirkung von Titanchlorid auf Zinkäthyl eine dem Siliciumteträthyl entsprechende Titanverbindung herzustellen, führten unter mannigfaltig abgeänderten Bedingungen nicht zum Ziele; es entwickelten sich dabei stets stark leuchtende Gase unter Abscheidung von Reductionsproducten des Titanchlorids.

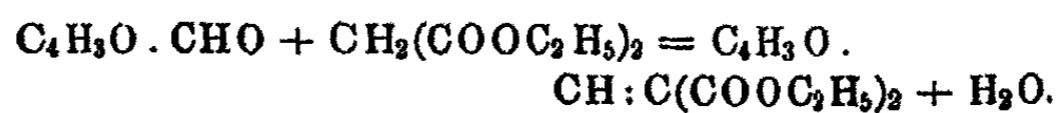
Königliches Polytechnikum Dresden.

Laboratorium von Prof. Hempel.

#### 191. W. Marckwald: Ueber die Furfuralmalonsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die mehrfach untersuchte Reaction der Aldehyde mit Malonsäureäther unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel, die zur Bildung ungesättigter Homologen der Malonsäure führt, war bisher noch nicht auf das Furfurol ausgedehnt worden. Es stand zu erwarten, dass sich auch hier die Reaction im Sinne folgender Gleichung vollziehen würde:



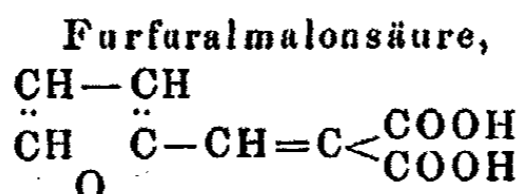
In der That geht unter geeigneten Bedingungen die Condensation leicht und glatt von statten.

Furfuralmalonsäurediäthylester,  $C_4H_3O \cdot CH : C(COOC_2H_5)_2$ .

Es wurden äquimolekulare Mengen von Furfurol und Malonsäureester mit dem anderthalbfachen der theoretisch nöthigen Menge Essigsäureanhydrid einen Tag lang im Oelbade zum lebhaften Sieden erhitzt. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und mit Sodalösung neutralisirt, worauf das ungelöst gebliebene dunkle Oel mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Entwässern der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers, hinterblieb ein dickflüssiges Oel, das zuletzt unter geringer Zersetzung, bei  $293^\circ$  überdestillirte. Das Destillat stellt ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel von ätherischem Geruch und scharf bitterem Geschmack dar. In Wasser unlöslich, ist es mit Alkohol und allen mit diesem mischbaren Lösungsmitteln in jedem Verhältniss mischbar. In einem Kältegemisch nimmt es, ohne zu erstarren, eine harzartige Consistenz an.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_5$	Gefunden
C	60.15	60.14 pCt.
H	5.90	6.08 »
O	33.60	— »

Es lag demnach der erwartete Furfuralmalonsäurediäthylester vor.



Wird der ebenbeschriebene Ester mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali einige Zeit gekocht, so bildet sich das Kaliumsalz der Furfuralmalonsäure. Die freie Säure erhält man, wenn man die alkoholische Lösung des Salzes mit Wasser versetzt, ansäuert und mit Aether mehrmals ausschüttelt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt die Säure beim Verdunsten aus, und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig völlig rein. Sie stellt so derbe Prismen dar, die sich in Wasser und Aether ziemlich leicht, in heissem Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol, Ligroin und Chloroform gar nicht lösen. Die Säure schmilzt bei  $187^\circ$  unter Zersetzung:

	Berechnet für $C_5H_6O_5$	Gefunden
C	52.76	52.56 pCt.
H	3.30	3.53 »
O	43.94	— »

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Säure analog der Malonsäure und allen ihren homologen fast glatt in Kohlensäure und Furfuracrylsäure:

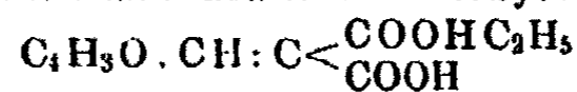




Ihre Salze, auch die der Schwermetalle sind meist leicht löslich. Das Silbersalz indessen fällt aus der neutralen Lösung des Ammonsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als weisser, käsiger, auch in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Die Silberbestimmung ergab:

Berechnet für $C_3 \cdot H_4 O_5 \cdot Ag_3$	Gefunden
Ag 54.54	54.54 pCt.

Furfuralmalonsäuremonoäthylester,



Diese Verbindung bildet sich stets und allein, wenn man den Diäthylester in gelinder Wärme kurze Zeit mit einem beliebigen Ueberschuss von alkoholischem Kali behandelt. Die so entstandene alkoholische Lösung des Kalisalzes der Säure wird, sobald sie sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt, mit viel Wasser versetzt, mit einer Mineralsäure angesäuert und die erhaltene trübe Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein bald krystallinisch erstarrendes Oel, der Monoäthylester der Furfuralmalonsäure. Derselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter, in Benzol und Chloroform ziemlich löslich, in Ligroin unlöslich. Zur völligen Reinigung löst man ihn in heissem Benzol auf, entfärbt die Lösung mit ein wenig Thierkohle und lässt sie nach dem Filtriren erkalten. Man erhält die Verbindung alsdann in grossen, dicken, durchscheinenden, wenig gelblich gefärbten rhombischen Säulen, die bei  $102.5^\circ$  schmelzen.

Ber. für $C_{10} H_{10} O_5$	Gefunden
C 57.14	56.73 pCt.
H 4.76	5.01 »
O 38.10	— »

Bei der Destillation zerfällt die Verbindung glatt in Kohlensäure und den Furfuracrylsäureäthylester, der in der vorstehenden Abhandlung beschrieben ist. Die Salze der Alkalien sind leicht, die der alkalischen Erden und der meisten Schwermetalle schwer löslich. Das Silbersalz, aus dem Ammoniaksalz durch doppelte Umsetzung erhalten, ist in heissem Alkohol etwas löslich und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten in feinen weissen Nadelchen. Die Silberbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10} H_9 O_5 Ag$	Gefunden
Ag 34.07	33.95 pCt.

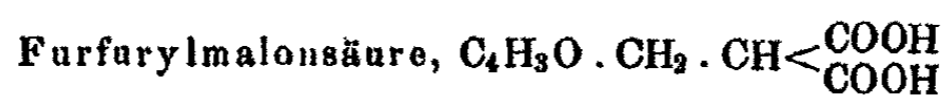
Furfuralmolonylamid,  $C_4 H_3 O \cdot CH : C \begin{matrix} \text{COONH}_2 \\ \text{COONH}_2 \end{matrix}$

Wird der Furfuralmalonsäurediäthylester mit concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit einige Tage unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen, so geht er in einen Krystallbrei über. Die Lösung

desselben in heissem Alkohol setzt beim Erkalten feine weisse Nadelchen ab, die bei 180° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist ausser in siedendem Alkohol auch in heissem Wasser ziemlich löslich und löst sich sehr leicht in Eisessig, gar nicht dagegen in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Die wässrige Lösung der sonst völlig geruchlosen Substanz besitzt einen lieblichen Fruchtgeruch. Die Analyse erwies, dass das Furfuralmalonylamid vorlag.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Gefunden
C	45.28	— pCt.
H	3.77	— „
N	13.21	13.15 „
O	87.73	— „

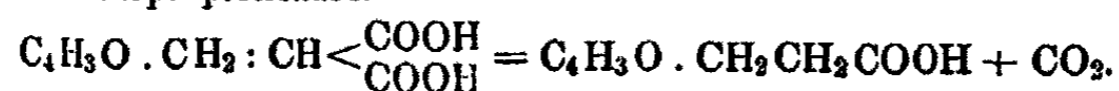
Beim Kochen mit Salzsäure, in der sich das Amid in der Kälte leicht auflöst, zerfällt es glatt in Ammoniak und Furfuralmalonsäure.



Wird Furfuralmalonsäure in wässriger Lösung mit Natriumamalgam reducirt, so geht nach dem Ansäuern der wässrigen Lösung beim häufigen Ausschütteln derselben mit Aether eine neue Säure in diesen über, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung in farblosen Krystallstrahlen zurückbleibt. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Ligroin, Benzol und Chloroform fast gar nicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in langen feinen, farblosen Nadeln, deren Geruch lebhaft an den der Hydrozimmtsäure und Furfurpropionsäure erinnert, und die bei 125° schmelzen.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C	52.17	51.93 pCt.
H	4.35	4.40 „
O	43.48	— „

Bei der Destillation zerfällt die Säure fast glatt in Kohlensäure und Furfurpropionsäure.



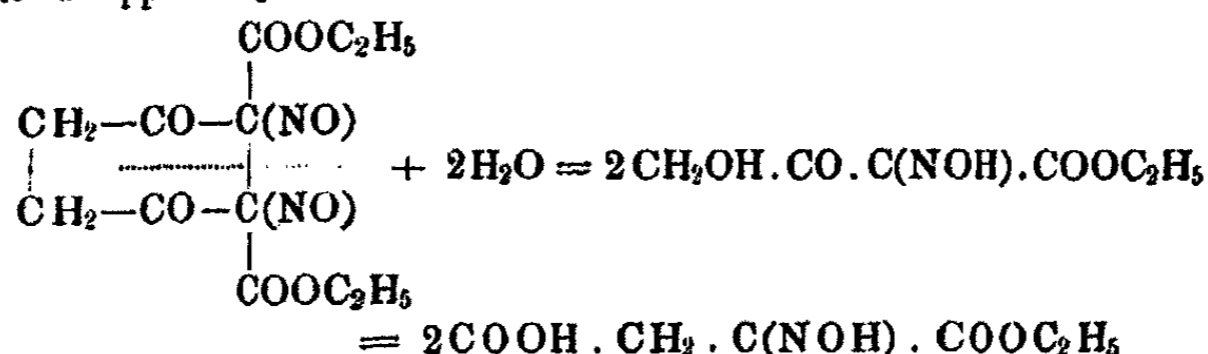
Die Salze der Furfurylmalonsäure sind in Wasser meist löslich. Das Silbersalz aber, das durch doppelte Umsetzung aus dem Ammoniumsalz und Silbernitrat erhalten wird, bildet einen unlöslichen, käsiggen, leicht zersetzlichen Niederschlag. Die Silberbestimmung ergab:

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Ag <sub>2</sub>	Gefunden
	54.27	54.31 pCt.

Wittenberge, im März 1888.



Nach Geuther gilt dieser Beweis nichts! Denn auch der isomere Orthodicarbonsäureäther könne sich ganz analog spalten, »wenn nur gleichzeitig ein Platzwechsel von  $\text{CH}_2$  und  $\text{CO}$ , resp.  $\text{H}_2$  und  $\text{O}$  eintritt und dadurch aus der zuerst entstehenden Gruppe  $-\text{CO}-\text{CH}_2.\text{OH}$  die Gruppe  $\text{CH}_2-\text{COOH}$  wird.«



Darnach wird es also für möglich erachtet, dass sich die Gruppe  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  durch Antritt der Elemente des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur in  $2\text{CH}_2.\text{OH}$  spalten könne!

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass Geuther auch die von v. Baeyer<sup>1)</sup> und Heymann und Koenigs<sup>2)</sup> erbrachten Beweise für die Parastellung der Carboxylgruppen in der Succinylobernsteinsäure, bezw. Chinonhydrodicarbonsäure mit Stillschweigen übergeht<sup>3)</sup>.

Die erwähnte letzte Publication Geuther's stellt sich hiernach hinsichtlich der Art der Behandlung des Gegenstandes ganz derjenigen über die Constitution des Nitroäthans<sup>4)</sup> an die Seite und so dürfen wir uns wohl aus demselben Grunde derselben Worte bedienen, mit denen V. Meyer (Ann. Chem. Pharm. 244, 222) die Kürze seiner Erwiderung motivirt: »Es liegt glücklicher Weise keine Veranlassung vor, uns auch mit dieser neuen Publication Geuther's eingehend zu beschäftigen, da wir uns begnügen können (zur Erklärung der Constitution der Acetessigsäure, Succinylobernsteinsäure und Chinonhydrodicarbonsäure), auf die in dieser Mittheilung citirten Arbeiten zu verweisen.«

Zürich und Würzburg, im März 1888.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 428.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2392.

<sup>3)</sup> An dieser Stelle möge eine thatsächliche Berichtigung Platz finden. Gegenüber der Behauptung Geuther's, der Schmelzpunkt des Succinylobernsteinsäuremethyläthers liege bei  $132^\circ$  und die von Ebert angegebene Zahl » $152^\circ$ « beruhe wohl auf einem Druckfehler, schreibt uns Hr. Ebert Folgendes: »Das aus Bernsteinsäuremethyläther und Natrium erhaltene Product schmolz, nur durch Fällen mit Kohlensäure gereinigt, bereits bei  $148^\circ$ ; ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren genügt, um den Schmelzpunkt bei  $152^\circ$  constant zu machen. Durch erneute Bestimmung an zwei in meinem Besitz befindlichen Präparaten finde ich meine früheren Angaben bestätigt.«

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 243, 104.

193. Rud. Weber: Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Glases auf die Depressionserscheinungen der Thermometer.

(Eingegangen am 14. März.)

Im Anschluss an meine der Akademie der Wissenschaften in Berlin 1883 vorgelegte Abhandlung<sup>1)</sup>, in welcher ich die von mir aufgefundene, vollkommen neue Thatsache dargestellt hatte, dass die Depression der Thermometer durch die Zusammensetzung des dazu verwendeten Glases bedingt wird, mache ich folgende weitere dieses Thema betreffende Mittheilungen:

Als die wesentlichste Ursache der Depression habe ich das gleichzeitige Auftreten beider Alkalien (Kali und Natron) auf Grund zahlreicher Beispiele erkannt, von welchen ich aus der früher publicirten Tabelle die besonders maassgebenden herausgreife, nämlich No. 5 und No. 10 Natrongläser, No. 13 und No. 19 Kaligläser.

Zusammensetzung:

	No. 5	No. 10	No. 13	No. 19
Kieselerde . . . . .	72.09	70.04	65.00	65.04
Thonerde . . . . .	1.45	2.42	2.04	0.93
Kalkerde . . . . .	11.20	8.20	13.58	13.67
Kali . . . . .	1.88	1.63	19.51	19.45
Natron . . . . .	13.41	15.32	0.07	0.00
	100.15	99.31	100.20	99.09

Die Ziffern für die Depression sind:

0.09	0.20	0.10	0.09
0.12	0.085 <sup>2)</sup>	0.09	

Es lässt diese Tabelle erkennen, dass die Natrongläser einen geringen Betrag an Kali, die Kaligläser einen geringen Betrag an Natron einschliessen und unter solchen Umständen nur eine geringe Depression zeigen. Das Beispiel No. 19 ist ein Glas, welches ich in den Hütten von Warmbrunn & Quilitz unter Anwendung reinsten natronfreier Pottasche selbst geschmolzen habe.

Nachstehende Darlegung betrifft die Fortsetzung meiner früheren Arbeit, zu welcher ich durch die Verhandlungen des Gewerbevereins in Berlin angeregt worden bin. Zu derselben hatte ich das Material

<sup>1)</sup> Bericht der Akademie d. Wissensch. vom 29. November 1883, S. 1213.

<sup>2)</sup> Veränderung nach circa 1 Jahr.

mühsam aus vielen Quellen, so auch von Langlet in Paris (1878) gesammelt.

Wie seiner Zeit die hiesige Firma Warmbrunn & Quilitz mir so freundlich Gelegenheit bot, Versuche von Glasschmelzungen auszuführen, bei denen ich gerade durch mühsame Wiederholung selbst geleiteter Schmelzungen die Nothwendigkeit der Benutzung reiner, von Natron freier Pottasche entdeckt habe, so kam mir nun in überaus grosser Freundlichkeit die rühmlichst bekannte Firma Greiner & Friedrichs in Stützerbach bei der Fortsetzung der Arbeit entgegen, und verpflichtet mich damit zu grossem Dank. Die genannte Firma betreibt neben ihrer Glashütte sehr umfangreich die Fabrication von Thermometern, und eine solche Arbeitscombination leistet diesem Bestreben einen besonders fördernden Vorschub, indem sich hier gerade Gelegenheit darbot, nicht nur die Schmelzungen auszuführen, sondern auch das Verhalten des Schmelzens bei der Herstellung der Instrumente, bei der weiteren Verarbeitung vor der Lampe in Erfahrung zu bringen.

Mit grösster Liberalität kam mir die sehr geehrte Firma mit ihren reichen, vieljährigen Erfahrungen auf das freundlichste, anerkennenswertheste entgegen.

Ich schätze diese Zuvorkommenheit um so höher, als es sich ja hier um eine in der Technik so tief wurzelnde Frage handelt, die ohne gemeinschaftliche Arbeit mit Industriellen nicht durchzuführen ist.

Die nachstehend verzeichneten Resultate sind die Ergebnisse der aus gemeinschaftlicher Arbeit hervorgegangenen Bestrebungen.

Viele Gläser wurden bei meinem mehrwöchentlichen Aufenthalt geschmolzen und gegen hundert Thermometer aus den variantesten Sätzen hergestellt.

Zur Ausführung der Schmelzen dienten einerseits die grossen Hüttenhäfen, andererseits kleinere Schmelzgeräthe von 40–50 Pfund Inhalt. Es wurden als Schmelzmaterialien verwendet: Ammoniaksoda, reiner böhmischer Kalkspath und zwei Sorten von Sand, nämlich der in Stützerbach und Umgegend vielfach verwendete Sand von Martinroda, viel Feldspath enthaltend, theils der bekanntlich sehr reine Hobokener Quarzsand. Die Träger von Thonerde waren einerseits der Martinroder Sand, andererseits waren es Kaolin und Thonerdehydrat, die als Zuschläge dienten.

Obgleich ersterer Sand merklich Kali (Feldspath) enthält, so erschien mir seine versuchsweise Verwendung hier um deswillen von Interesse, um festzustellen, ob aus den in Thüringen vielfach angewendeten Materialien sich Thermometer herstellen lassen, welche schon eine für sehr viele Fälle genügende Zuverlässigkeit gewähren würden, wenn die namentlich in der letzten Zeit gemachten groben Verstösse

bei der Zusammensetzung der Sätze vermieden werden. Im vollsten Umfange hat sich diese Vermuthung bestätigt.

Ich suchte die Versuchsumstände so zu treffen, dass ein möglichster Anschluss an übliche Fabricationen gewonnen wird, zumal es immerhin schwer ist, die Glashütteninhaber für Betriebsänderungen zu gewinnen.

Die Zusammensetzung des Martinroder Sandes fand ich wie folgt:

Thonerde . . . . .	3.82 pCt.
Kalkerde . . . . .	0.14 »
Kali . . . . .	2.65 »
Natron . . . . .	0.29 »
Kieselsäure . . . . .	93.10 »

Der verwendete sächsische Sand enthält über 99 pCt. Kieselsäure.

Die Nebenbestandtheile des Sandes sind bei der Zusammenstellung der Glassätze in Betracht zu ziehen.

Als ein für die Thermometergläser wichtiges Moment habe ich in meinen früheren Arbeiten die gute, klare, vollkommene Durchschmelzung, das Vermeiden von Schlieren, sowie auch von Blasen erkannt, deshalb soll die Glasmasse sich sehr vollkommen verflüssigen. Dies gelingt naturgemäss bei leicht schmelzbaren Sätzen leichter als bei den härter schmelzenden. Bei Benutzung zu leicht schmelzbarer Sätze genügen nun aber die Gläser nicht den Ansprüchen der erforderlichen Widerstandsfähigkeit gegen Luft, Feuchtigkeit u. s. w.<sup>1)</sup>

Dieser berechtigten Anforderung entsprachen, wie so vielfach beklagt, Büretten, Pipetten, sowie Spindeln, Pyknometer und andere Instrumente wegen der Anwendung zu weicher mit Alkali übersetzter kalkarmer Gläser oft nicht.

Wirft man einen Blick auf die obenstehenden Analysen guter Thermometergläser, so tritt ein erheblicher, selbst über 2 pCt. sich beziffernder Thonerdegehalt hervor. Ich habe diesen Umstand bei meinen synthetischen Arbeiten berücksichtigt, dabei auch erwogen, dass ein gewisser Thonerdegehalt der Schmelzbarkeit Vorschub leistet.

Dieses wichtige Moment geht nicht allein aus alten Hüttenerfahrungen, sondern auch aus zahlreichen exacten Versuchen des rühmlichst bekannten Professor Seger (Königl. Porcellanmanufactur Berlin) hervor<sup>2)</sup>.

Durch eine grosse Reihe von Beobachtungen hat derselbe constatirt, dass ein gewisser Thonzusatz den Schmelzpunkt derartiger Silicate erniedrigt und zugleich die Neigung zum Entglasen abmindert.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd. 4, pag. 431 (1879).

<sup>2)</sup> Vergl. Thonindustrie-Zeitung zehnter Jahrgang 1886 S. 14—23.

Dem zu Folge bedarf es wohl kaum der Erwähnung, dass solche Gläser vor der Lampe leichter zerschmelzbar sind.

Aeltere, mit geringen Depressionsfehlern behaftete Thermometer, welche ich in Händen habe, erfüllen beide erwähnte Bedingungen. Ihr Glas hat sich unverändert gehalten, ist nicht blind geworden, während bei der billigen Grossfabrikation von Thermometern in letzterer Zeit vielfach Instrumente in den Handel gebracht werden, welche milchfarbig angelaufen sind und notorisch alkalisch reagiren. Dass es sich dabei um technische Ausschreitungen handelt, liegt ja auf der Hand. Es haben namentlich diese mit so groben Fehlern behafteten Instrumente in manchen Kreisen den Glauben erweckt, als wären zur Beseitigung dieser Uebelstände neue Entdeckungen angezeigt.

Das Bild der aus den Analysen hervorgehenden Zusammensetzung älterer, auch aus Hüttengläsern hergestellter Thermometer gab mir eine Directive bei dieser Arbeit. Eine Nachschmelzung älterer Sätze, sowie Beobachtungen über den Einfluss von Satzabänderungen wurden eingeleitet, dabei die Grösse des Einflusses studirt, welchen kleinere Mengen des zweiten Alkalis ausüben.

Bezüglich der Probethermometer bemerke ich, dass Greiner & Friedrichs höchst empfindliche Instrumente herstellten, welche auf fester, unverschiebbarer Scala nur wenige in der Eispunktregion aufgetragene in Zehntel getheilte Grade enthielt, gross genug, um daran mit der Lupe Unterabtheilungen mit Sicherheit zu schätzen. Zu den von mir fortgeführten Beobachtungen benutzte ich behufs Vermeidung parallaktischer Ablesungsfehler ein von Hrn. Bamberg der Hochschule geliefertes Kathetometer, welches ca. 1.5 m vor dem Thermometer aufgestellt war, sicher noch ein hundertstel Grad ablesen lässt.

Um den Eispunkt festzustellen, wurden die Instrumente in gestossenes, in einer hölzernen Bütte befindliches Eis bis nahe zum Nullpunkt eingesenkt, die Constanz abgewartet, dabei das Schmelzwasser nach Bedürfniss entfernt.

Bei Depressionsbestimmungen wurden die im Eisbade abgelesenen Instrumente nicht unter 15 Minuten in kochendem Wasser erhitzt, und abermals in das Eis gebracht.

Betrachten wir nun an der Hand der nachstehenden Tabelle die gewonnenen Resultate:

(Siehe Tabelle auf Seite 1090—1093)

Die Beispiele No. 1 und 2 beziehen sich auf älteres gewöhnliches, Natron und Kali enthaltendes Hüttenglas. Beobachtungen wurden ausgeführt wegen Vergleichung der Depressionsgrösse kaliärmerer Sätze, sowie auch um zu constatiren, ob das vorherige Auskühlen



	1		2		3		4		5		6	
	Hüttenglas nicht ausgekühlt	Hüttenglas mit Email ausgekühlt	I. Neue Schmelze ausgekühlt	II. Neue Schmelze nicht ausgekühlt	III. Neue Schmelze ausgekühlt	IV. Schmelze ohne Email						
SiO <sub>2</sub> . . . . .	69.96	69.96	67.93	67.45	66.51							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2.82	2.82	2.88	2.62	1.80							
CaO . . . . .	5.35	5.35	10.60	12.07	14.83							
Na <sub>2</sub> O . . . . .	14.85	14.85	14.90	15.41	14.16							
K <sub>2</sub> O . . . . .	7.04	7.04	3.69	2.45	2.70							
Sa.	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00							

Verhältniss der Aequivalente

SiO <sub>2</sub> . . . . .	16	16	8	5.5	4.2
CaO . . . . .	1	1	1	1	1
Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O . . . . .	2.9	2.9	2.1	1.3	1

Datum	vor nach		De- pres- sion		vor nach		De- pres- sion		vor nach		De- pres- sion	
	dem Kochen	dem Kochen	vor dem Kochen	nach dem Kochen	vor dem Kochen	nach dem Kochen	vor dem Kochen	nach dem Kochen	vor dem Kochen	nach dem Kochen	vor dem Kochen	nach dem Kochen
14. 8. 86 . . . . .	0.00	0.00	0.00	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.05	0.03
16. 8. 86 . . . . .	0.06	0.00	0.00	0.08	0.03	0.04	0.04	0.08	0.04	0.04	0.08	0.03
18. 8. 86 . . . . .	0.00	0.00	0.00	0.10	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.05	0.03
19. 8. 86 . . . . .	0.20	0.00	0.20	0.17	0.08	0.03	0.08	0.12	0.08	0.08	0.12	0.08
10. 11. 86 . . . . .	0.58	0.20	0.57	0.31	0.20	0.12	0.20	0.08	0.19	0.12	0.07	0.04
18. 12. 86 . . . . .	0.50	0.20	0.50	0.32	0.20	0.12	0.20	0.08	0.215	0.12	0.095	0.10
16. 3. 87 . . . . .	0.60	0.60	0.60	0.35	0.24	0.23	0.24	0.23	0.15	0.15	0.15	0.05

	16.	3.	86	7	10.30	8	10.30	9	10.24	10	11	10.18	12
	Hüttenglas neue Schmelze		Unter Neubrunn, Widdor's Hütte weiss		gelb		Ueberfangenes Glas nicht ausgekühlt		Fensterglas aus Westphalen Müllensiefen				
SiO <sub>2</sub>	68.71	69.98	68.90									73.32	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.37	2.74	0.12									0.28	
CaO	10.71	7.16	7.93									13.73	
Na <sub>2</sub> O	15.57	20.12	13.32									12.67	
K <sub>2</sub> O	1.64	—	9.73									—	
Sa.	100.00	100.00	100.00									100.00	

Verhältniss der Aequivalente

SiO <sub>2</sub>	6	8.4	8.3									4.97
CaO	1	1	1									1
Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O	1.4	2.36	2.3									0.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.2										

Datum	vor dem Kochen	nach dem Kochen	De-pression	vor dem Kochen	nach dem Kochen	De-pression	vor dem Kochen	nach dem Kochen	De-pression	vor dem Kochen	nach dem Kochen	De-pression
16. 8. 86							0.01					
18. 8. 86							0.03	0.01	0.02			
19. 8. 86							0.38	0.11	0.27	0.03	0.01	0.02
10. 11. 86	0.00	-0.05	0.05	0.11	0.02	0.09	0.44	0.20	0.24	0.10	0.02	0.06
18. 12. 86				0.14	0.10	0.04	0.60	0.20	0.40	0.10	0.02	0.09
16. 3. 87	0.00			0.14			0.60			0.10		0.10
7. 5. 87	0.07	0.05	0.02									0.15
30. 6. 87	+0.05	-0.01	0.06									0.17
9. 11. 87	0.12	0.00	0.12									0.07

Dr. H. G. ...

	13	14	15	16	17
<b>Hüttenenschmelzen bei Kaolinzusatz. 1887</b>					
SiO <sub>2</sub> . . . . .	69.75		69.20		71.99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1.84		3.33		1.77
CaO . . . . .	10.83		8.74		9.36
Na <sub>2</sub> O . . . . .	16.20		17.12		16.68
K <sub>2</sub> O . . . . .	1.38		1.61		0.20
Sa.	100.00		100.00		100.00

**Verhältniss der Aequivalente**

SiO <sub>2</sub> . . . . .	6.0		7.4		7.2
CaO <sub>2</sub> . . . . .	1.0		1		1
Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O . . . . .	1.3		1.8		1.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.1		0.3		0.1

Datum	vor dem Kochen		nach dem Kochen		Depression	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
27. 9. 87 . . . . .	0.06	0.10	0.10	0.10	0.06	0.03
7. 11. 87 . . . . .	0.06	0.09	0.11	0.08	0.05	0.02
9. 11. 87 . . . . .	0.06	0.13	0.13	0.12	0.05	0.03
5. 12. 87 . . . . .	0.06	0.11	0.11	0.11	0.00	0.00

**E i g e n e S c h e i z e n**

	ausgeführt im technischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule mit 0.1 Thonerde				ausgeführt bei Warmbrunn, Quilitz & Co.			
	mit 0.1 Thonerde	mit 0.2 Thonerde			65.42 direct	69.03	69.08	69.04 direct
SiO <sub>2</sub> . . . . .	74.65	73.9	69.31	69.03	0.93	4.39	0.89	0.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2.12	3.77	2.75	4.39	13.67	8.74	12.21	12.21
CaO . . . . .	10.44	9.69	10.78	8.74	—	17.84	—	—
Na <sub>2</sub> O . . . . .	12.79	12.64	17.16	17.84	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	19.46	—	18.52	18.52
Sa. . . . .	100.00	100.00	100.00	100.00	99.48	100.00	100.66	100.66

**Verhältniss der Aequivalente**

SiO <sub>2</sub> . . . . .	6	6	6.0	7.4	4.4	6
CaO . . . . .	0.9	0.8	1	1	1	1
Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O . . . . .	1.0	1	1.3	1.8	0.84	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.1	0.2	0.1	0.3	—	1

Datum	vor dem Kochen	nach dem Kochen	De- pres- sion	vor dem Kochen	nach dem Kochen	De- pres- sion	vor dem Kochen	nach dem Kochen	De- pres- sion	vor dem Kochen	nach dem Kochen	De- pres- sion
25. 4. 87												
7. 5. 87	0.04	0.00	0.04						0.01	0.00	0.01	0.05
1. 7. 87									0.17	0.17	0.00	0.10
7. 7. 87												
27. 9. 87												
7. 11. 87				0.07			0.08		0.01	0.05	0.02	0.06
9. 11. 87				0.06			0.08		0.08	0.08		
5. 12. 87				0.06			0.09		0.09	0.09		
28. 2. 88				0.11			0.09		0.00	0.05	0.05	0.10

der Röhren einen günstigen Effect hat. No. 2 bekundet, dass dies nicht der Fall ist.

Wie zu erwarten, so gaben die folgenden wesentlich weniger Kali enthaltenden Schmelzen ungleich geringere Depressionswerthe. Ausdrücklich hebe ich hervor, dass zu den zunächst behandelten Schmelzen Martinroder, kalihaltiger Sand angewendet wurde. Es geschah dies wesentlich aus dem Grunde, weil die Fabrikanten vermeinten, diesen Sand nicht wohl umgehen zu können, indem nach jahrelangen Erfahrungen sein Schmelzeffect günstiger, er wegen des Vorkommens auch billiger wie Dresner Sand ist.

Die zahlreichen, hier vorliegenden Beispiele bieten einen Anhalt dazu, um der Frage näher zu kommen, ob

1) der Sättigungsgrad durch Kieselsäure einen besonders maassgebenden Einfluss, sowie

2) das Verhältniss von Kalk zu Alkali ausübt, welches auf die Widerstandsfähigkeit der Gläser gegen Atmosphärien wesentlich influirt. Vergl. meine Arbeit Poggendorff's Annalen, Neue Folge, Bd. 4, pag. 431 (1879).

ad 1) Ein Blick auf die Tabelle zeigt, wie schon verhältnissmässig wenig Kieselsäure, dabei aber auch die davon reicheren gute Resultate geben, der Kieselsäuregehalt daher in weiteren Grenzen variiren kann.

ad 2) Der Kalkgehalt variirt zwischen den Grenzen von 10 und 15 pCt. bei varianten Verhältnissen zum Alkali. Eine namhafte Influence auf die Depression macht sich nicht geltend. Ersichtlich aber ist, dass weder ein grösserer »Kalk- noch Kieselsäuregehalt« den Fehler zu corrigiren vermag, den das gleichzeitige Vorhandensein von Kali und Natron hervorruft. Sehr instructiv sind die Beispiele der beiden Gläser von Unter-Neubrunn, bei welchen selbst das an Alkali so reiche, aber reine Natronglas gegenüber dem Mischglase so überraschend gute Resultate lieferte.

Was den Einfluss der Thonerde betrifft, so variirt deren Menge von der geringen Zahl 0.28 pCt. (Fensterglas von Müllensiefen) bis 4.39 pCt. (einige Schmelzung).

Der Einfluss dürfte als relevant weniger direct auf die Depression kundzugeben, wohl aber von erheblichem Nutzen sein, wegen der Beförderung der Verflüssigung, Durchschmelzung des Glassatzes.

Von besonderem Interesse war mir in dieser Beziehung das obige Beispiel von Fensterglas, mit welchem ich schon 1886 Versuche anstellte. Die Anfertigung eines Thermometers daraus bot Schwierigkeit, wegen der schweren Schmelzbarkeit des Glases. Vergleicht man das Verhalten dieses an Thonerde sehr armen Glases mit den Eigen-

schaften der älteren Thonerde-reicheren Gläsern, so tritt die oben erwähnte bekannte Wirkung recht deutlich hervor.

Die günstige Wirkung der Glashomogenität zeigt der nach Herrn Friedrichs Vorschlag ausgeführte Versuch, wonach Thermometer-röhren durch Ueberfangen mehrerer Glassorten hergestellt, einen ungünstigen Depressionseffect geben.

Was nun ein ferneres wesentliches Moment dieser fortgesetzten Arbeiten betrifft, so handelt es sich bei dieser neuen Versuchsreihe um den Einfluss der kleinen Mengen Kali auf die Depression. Ob schon nach den übersichtlichen Beispielen der Gehalt an Kali mehrfach 1.0 pCt. übersteigt, so bewegt sich doch die Depressionsgrösse in den mässigen, geringen Grenzen, wie die Tabelle sie verzeichnet.

Um zu prüfen, wie das Verhältniss bei ganz reinem Material sich stellt, habe ich in meinem Laboratorium der Hochschule vermittelst eines Seger'schen Gasofens Schmelzungen (1—2 kg Glasmasse) ausgeführt, wobei reinste Soda, reinster Quarz und cararischer Marmor benutzt wurde.

Die Resultate der neueren Versuche sind in der Tabelle verzeichnet und ergeben ein ebenso günstiges Resultat, wie die früheren Schmelzungen mit reinem Material in der Quilitz'schen Hütte.

Es geht aus diesen, von mir mit reinsten Materialien in Quilitz-Hütte bereits 1883 angestellten, durch die fortgesetzten Untersuchungen jetzt durchweg bestätigten Resultate zur Evidenz hervor, dass die Leistungen der Thermometer hinsichtlich der constanten Lage des Nullpunkts, durch den Reinheitsgrad der Alkalimaterialien, d. h. Freiheit der Potasche von Natron, Abwesenheit erheblicher Mengen von Kali in Natronglas. (Vergl. Tabelle der Berichte der Akademie bezüglich Kaliglas No. 19, natronfrei gegenüber No. 17, 15.30 Kali 3.0 Natron, ferner Natronglas No. 5 und No. 10 mit 13.41 Natron und 1.88 Kali bez. 15.32 Natron und 1.63 Kali gegenüber No. 9 mit 11.50 Natron und 5.68 Kali.)

Ein glücklicher Zufall führte früher dazu, dass gewisse Glas-schmelzen gute Thermometer lieferten. Durch meine, bereits 1883 publicirten Untersuchungen ist man von diesem Zufalle unabhängig und es ist in der Reinheit, Unvermischtheit des Alkalis das maassgebende Moment von mir erkannt worden.

Ein ferneres Ergebniss, insbesondere der fortgesetzten Untersuchungen ist es, dass Thermometergläser von einem geringen, in der Tabelle bezifferten Gehalte an dem zweiten Alkali eine, immerhin sehr geringe Depression zeigen und den Anforderungen der Praxis in sehr vielen Fällen genügen.

Damit weise ich denn aber auch alle auf dieses Moment sich beziehende später ergangenen Einmischungen gebührend zurück.

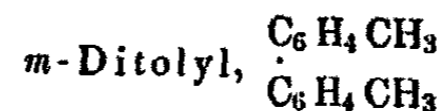
Zur Herstellung dieser Gläser sind keine dem gewöhnlichen Betriebe fernstehende Materialien anzuwenden, und bei Beachtung der dargelegten Grundsätze, bei Sorgsamkeit der Arbeit, wird es den Hütten unschwer gelingen, ihr Bedürfniss an guten Röhren, wie sie in alten bewährten Instrumenten sich befinden, aus dem eigenen Betriebe zu decken.

Charlottenburg, im März 1888. Techn. Hochschule.

#### 194. E. Stolle: Ueber *m*-Ditolyl.

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

Das *m*-Ditolyl wurde von G. Schultz<sup>1)</sup> aus dem *o*-Tolidin erhalten, aber nicht näher untersucht. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe habe ich diese Arbeit aufgenommen und zwar mit Zustimmung von Hrn. Dr. Schultz, dem ich auch das nöthige Ausgangsmaterial verdanke.



Vom *o*-Tolidin ausgehend habe ich das *m*-Ditolyl nach drei verschiedenen Methoden erhalten. Erstens durch Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol auf die Base. Diese Umwandlung liefert aber, wie schon Schultz fand, verhältnissmässig wenig Kohlenwasserstoff. Bisher überstieg die Ausbeute nicht 25 pCt. der theoretischen Menge.

Zweitens habe ich denselben Kohlenwasserstoff durch Glühen des *o*-Dikresols mit Zinkstaub dargestellt. Dieses Dikresol hatte ich durch Aufkochen einer wässrigen Lösung des Sulfates der aus dem *o*-Tolidin entstehenden Tetrazoverbindung erhalten. Da es in dem letzten Hefte der Berichte von Gerber beschrieben ist, so gehe ich auf dasselbe nicht näher ein. Die Ausbeute an Ditolyl beim Glühen des Dikresols mit Zinkstaub ist eine reichliche.

Drittens habe ich das unten beschriebene Dichlorditolyl in Ditolyl verwandelt. Der Austausch der Chloratome gegen Wasserstoff liess sich weder mit Natriumamalgam in alkoholischer oder Natrium in amyalkoholischer Lösung, noch mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Eisessig, oder mit wässriger Jodwasserstoffsäure und Phosphor bewirken. Dagegen gelang die Reduction mittelst in Eisessig

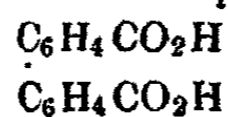
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 468.

gelöster Jodwasserstoffsäure und Phosphor beim Erhitzen auf 220 bis 240°. Am zweckmässigsten zur Darstellung des Ditolyls ist aber doch die directe Gewinnung aus *o*-Tolidin mittels salpetriger Säure und Alkohol.

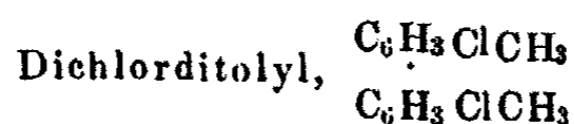
Das *m*-Ditolyl (*m*-Dimethyldiphenyl) habe ich in Form eines etwas gelblich gefärbten Oeles erhalten. Es siedet bei 716 mm 17° niedriger als Benzophenon, also bei 286°, sodass bei 760 mm der Siedepunkt bei 289° anzunehmen ist.

Das spezifische Gewicht ( $\frac{16^\circ}{40}$ ) ist gleich 0.9993.

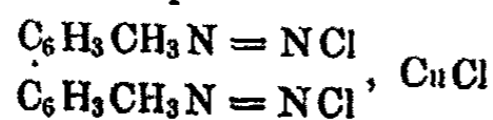
G. Schultz hatte aus dem *m*-Ditolyl durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Isophtalsäure, bei Anwendung der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung eine neue Säure erhalten, von der er annimmt, dass sie die entsprechende Diphenyldicarbonsäure sei. Um diese letztere darzustellen, habe ich es vorgezogen, einen anderen Weg einzuschlagen und zwar zuerst Chlor in die Seitenketten einzuführen und dann mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren. Ueber die so entstehende Diphenyldimetacarbonsäure



werde ich später ausführlich berichten.



Diese Verbindung habe ich nach der Sandmeyer'schen Methode aus *o*-Tolidin dargestellt. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die als Zwischenproduct auftretende Kupferverbindung analysirt<sup>1)</sup>. Dieselbe stellt ein dunkelgelbes bis braunes Pulver dar, dessen Zusammensetzung folgender Formel entspricht:



	Berechnet	Gefunden	
Cu	15.5	15.9	16.4 pCt.
Cl	26.3	27.2	—

Das Dichlorditolyl krystallisirt aus Alkohol in weissen, fettglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 51°.

<sup>1)</sup> Hr. Mathis hat in meinem Laboratorium gelegentlich der Darstellung von  $\beta$ -Chlornaphtalin ebenfalls die aus  $\beta$ -Naphtylamin nach der Sandmeyer'schen Methode erhaltene Kupferverbindung analysirt, und entspricht dieselbe folgender Formel:

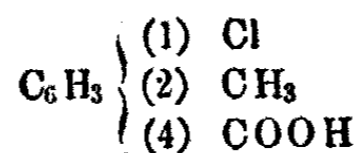


so dass auch hier auf 2 Moleküle der Diazoverbindung nur 1 Atom Kupfer vorhanden ist.

C. Graebe.



Durch Oxydation vermittelt chromsauren Kalis und Schwefelsäure bildet sich eine Chlortoluylsäure. Dieselbe besitzt die Eigenschaften und Zusammensetzung der von Vollrath<sup>1)</sup> beschriebenen Säure von folgender Constitution:

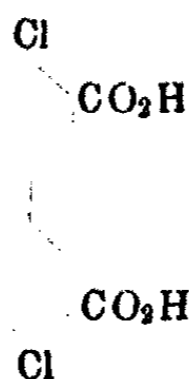


Sie schmolz bei 205° und das Barytsalz enthielt 3 Moleküle Krystallwasser. Es stimmt dieses Resultat mit demjenigen überein, welches G. Schultz bei der Oxydation der entsprechenden Bromverbindung erhalten hat und ist dieses ein neuer Beweis dafür, dass im *o*-Tolidin die beiden Amidogruppen in Parastellung sich befinden.

Um bei der Oxydation eine Spaltung der Diphenylbindung zu vermeiden, habe ich dasselbe zuerst in ein Chlorderivat übergeführt, welches in jedem der Methylene ein Chloratom enthält. Hierzu wurde die Methode von Colson und Gautier benutzt. Das Dichlorditolyl wurde mit 2 Molekülen Fünffach-Chlorphosphor im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 200° erhitzt. Es wurde eine ölige Verbindung erhalten, die in einer Kältemischung erstarrte und die 4 Atome Chlor enthält.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$	Gefunden
Cl 44.37	43.64 pCt.

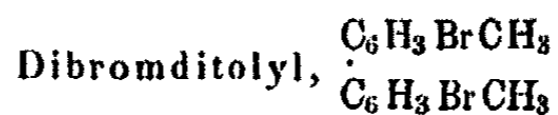
Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure ging dieses Chlorderivat in eine Dichlordiphenyldimetacarbonsäure über, deren Constitution sich aus der Bildung ergibt:



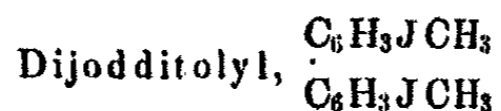
Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$	Gefunden
Cl 22.83	23.05 pCt.
H 2.57	3.13 „
C 54.02	54.03 „

Sie löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser; Schmelzpunkt 267—268°. Die Zusammensetzung wird durch die Analyse des Barytsalzes und des Methyläthers bestätigt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 266.



Das Dibromditolyl, welches Schultz schon erwähnt, wurde nach der Sandmeyer'schen Methode dargestellt und bildet gelbe Nadeln und Blättchen, die bei 58—59° schmelzen.



Wurde in derselben Weise gewonnen; es krystallisirt wie die vorhergehende Verbindung in gelben Nadeln. Schmelzpunkt 99—100°.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 195. P. T. Cleve: Ueber die Sulfimidverbindungen.

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

In diesen Berichten (Jahrg. XX, 1534), habe ich als Sulfimidverbindungen eine Reihe von Producten der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Chloride der Nitrosulfonsäuren von Benzol und Naphtalin beschrieben. Ich stellte mir vor, dass bei der genannten Reaction die Jodwasserstoffsäure die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirte und dass das an SO<sub>2</sub> gebundene Chlor auf die Amidogruppe unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure reagirte, so dass sich die Reste NH und SO<sub>2</sub> mit einander vereinigten. Diese Annahme schien mir um so mehr wahrscheinlich, da ich bei gleichzeitig ausgeführten Versuchen gefunden hatte, dass die Amide der Nitrosulfonsäuren bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure leicht in Amide der entsprechenden Amidosulfonsäuren übergingen. Nur bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei höherer Temperatur wurde die Gruppe SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> im Diamidonaphtalinsulfonsäureamid in SH übergeführt.

Spätere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Chloride der Nitrosulfonsäuren die Gruppe SO<sub>2</sub>Cl angegriffen wird und dass die Nitrogruppe intact bleibt. Ich erhielt bei Versuchen, die vom *m*-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid derivirende Verbindung mit Brom zu behandeln, ein Product, das bei der Einwirkung von Ammoniak das Amid der *m*-Nitrobenzol-

sulfonsäure und bei der Einwirkung von verdünntem Alkohol *m*-Nitrobenzolsulfonsäure gab.

Ich versuchte nun die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Benzolsulfonsäurechlorid, und schon bei gewöhnlicher Temperatur gaben die mit Eisessig vermischten Substanzen Diphenyldisulfid  $(C_6H_5)_2S_2$  vom Schmelzpunkt  $61^\circ$ . Aus dem Chlorid der  $\beta$ -Naphtalinsulfonsäure erhielt ich schwerlösliches, bei  $139^\circ$  schmelzendes  $\beta$ -Dinaphtyldisulfid.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die sogenannten Sulfimidoverbindungen Nitrodiphenyldisulfide oder Nitrodinaphtyldisulfide sind. Sie haben somit die Formeln  $(C_6H_4NO_2)_2S_2$  und  $(C_{10}H_6NO_2)_2S_2$ , nicht  $C_6H_4NHSO_2$  und  $C_{10}H_6NHSO_2$ , wie ich früher angenommen hatte.

Dass man bei der genannten Reaction Nitrothiophenole nicht erhält, rührt von der Gegenwart des freien Jods her.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Gruppe  $SO_2Cl$  sehr leicht von Jodwasserstoff angegriffen wird, während die Gruppe  $SO_2NH_2$  sehr resistent ist.

Upsala. Universitätslaboratorium, im März 1888.

196. Th. Bckorny: Ueber das angebliche Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzen- und Thiersäften.

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

Nach einer Publication von C. Wurster in diesen Berichten XIX, 3195 ff. soll Wasserstoffsuperoxyd ein weit verbreiteter Bestandtheil vegetabilischer und thierischer Säfte sein, nachweisbar durch Tetramethylparaphenylendiamin-Reagenspapier. Aus der Blaufärbung des ursprünglich farblosen Papiers schliesst Wurster auf das Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd in den untersuchten Säften. Frisch durchschnittene Muskeln, Speichel, Schweiss, die befeuchtete Haut, Kartoffelschnitte, Chlorophyll etc. bewirken nach Wurster Blaufärbung eines Reagenspapiers und sollen deshalb Wasserstoffsuperoxyd enthalten.

Bei der physiologischen Bedeutung, welche demnach dem Wasserstoffsuperoxyd zukäme und welche ihm theoretisch auch ohne den Nachweis seines Vorkommens schon zugesprochen worden ist, war es geboten, Wurster's Angaben einer weiteren Prüfung zu unterziehen, um so mehr als auf Wurster's Publication hin die Blaufärbung jenes Reagenspapiers von geschätzten Pflanzenphysiologen schon als Beweis

für die Anwesenheit von Wasserstoffsperoxyd in verschiedenen von ihnen vorgenommenen Objecten angesehen worden ist.

Was zunächst die Thatsache der Blaufärbung jenes Papiere durch Pflanzensäfte betrifft, so kann ich dieselbe für einige Objecte bestätigen. Durchschnittene Aepfel z. B. färben das auf die Schnittfläche gelegte Reagenspapier in kurzer Zeit blau, durchschnittene Kartoffeln ebenfalls und vermuthlich noch viele daraufhin zu untersuchende Pflanzentheile.

Anders verhält es sich mit der von Wurster gegebenen Deutung jener Bläuung. Dass dieselbe mit gar keiner Sicherheit auf Wasserstoffsperoxyd schliessen lässt, geht schon aus den von Wurster selbst gegebenen Angaben hervor. Hiernach bläuen das Papier alle Superoxyde, ferner Nitrite, feuchtes Silberoxyd, Chinon, Kupfersulfat, Aldehyde, ätherische Oele, einzelne Alkohole, Aceton, poröse Körper (wie Platinschwamm und Holzkohle); bei Zutritt von Sonnenlicht die meisten Körper, welche wir als Desinfectionsmittel benützen, anfangend mit dem Kochsalz, Zucker, Holzkohle bis zum Sublimat. Ich könnte noch weitere Bläuungsmittel hinzufügen, wie Bleiessig, Silbernitrat; bei weiterem Suchen liesse sich die Zahl derselben jedenfalls noch weiter vermehren. Für die vorliegende Frage sind indess nur solche Stoffe von Belang, welche in Pflanzen oder Thieren gefunden werden. Als solche sind nun Aldehyde, ätherische Oele, Alkohole, Kochsalz und Zucker zweifellos anzusprechen, ja einzelne derselben sind weit verbreitete Bestandtheile der vegetabilischen oder animalischen Säfte. Wie kann demnach aus der Bläuung jenes Reagenspapiere auf Wasserstoffsperoxyd im Pflanzen- und Thierkörper geschlossen werden?

Sogar der im Wasser gelöste Sauerstoff ist, wie ich mich überzeugt habe, im Stande, Wurster's Papier intensiv zu bläuen, allerdings etwas langsamer als es z. B. Aepfel- und Kartoffelschnitte thun. Legt man Wurster's Reagenspapier mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet zwischen zwei Uhrschälchen, so zeigt es schon nach kurzer Zeit Bläuung, nach mehreren Stunden erhebliche Blaufärbung, nach zwölf Stunden sind Papier und Flüssigkeit intensiv blau, wobei es gleichgiltig ist, ob man destillirtes oder Brunnenwasser anwendet.

Wurster's Reagenspapier ist demnach so vielseitig angreifbar, dass es nicht zum Nachweis von Wasserstoffsperoxyd benützt werden kann. Insbesondere ist dagegen Verwahrung einzulegen, dass auf Grund solcher Reaction das Wasserstoffsperoxyd als weitverbreiteter Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers bezeichnet wird, eine Behauptung von nicht unerheblicher physiologischer Tragweite. Man könnte es höchstens als möglich hinstellen, dass Spuren von Wasserstoffsperoxyd in den betreffenden Objecten enthalten seien, da Wasserstoffsperoxyd die Bläuung auch bewirkt, nicht aber als sicher.

Bezüglich der Pflanzen, welche die Reaction auf actives Albumin geben, ist schon früher von Hoppe-Seyler behauptet worden, dass sie Wasserstoffsperoxyd enthalten. Ich habe das Hauptobject, das Loew und ich zu unsern Versuchen über lebendes Protoplasma verwendeten, auf Wasserstoffsperoxyd mit den bekannten Reagentien auf Wasserstoffsperoxyd geprüft<sup>1)</sup> und dessen Abwesenheit constatirt. Wurster's Papier wird von dem Saft von Algen (Spirogyren) nicht stärker gebläut als von Wasser allein.

Als empfindliche Reaction auf Wasserstoffsperoxyd<sup>2)</sup> ist schon seit geraumer Zeit die Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapiers bekannt; ferner die Blaufärbung einer Lösung von Eisenvitriol und Gerbstoff. Da Wurster einen Vergleich dieser Reactionen mit der vor ihm entdeckten nicht angestellt hat, verglich ich die Wirkungsintensität des Wasserstoffsperoxyds auf 1. Jodkaliumstärkepapier, 2. Eisenvitriol und Gerbsäure, 3. Wurster's Papier. — Hiernach erleidet Jodkaliumstärkepapier noch durch Wasserstoffsperoxydlösung von 1:100000 deutliche Violettärbung; eine Lösung von Eisenvitriol und Gerbstoff wird bei ebensolcher Verdünnung des Wasserstoffsperoxyds noch deutlich gebläut; Wurster's Papier erleidet dadurch keine stärkere Bläuung als sie Wasser allein (resp. der darin gelöste Sauerstoff) schon hervorruft. Bei Verdünnung des Wasserstoffsperoxyds von 1:20000 giebt auch Wurster's Papier eine deutliche Wasserstoffsperoxyd-Reaction, d. h. eine stärkere und raschere Blaufärbung als durch Wasser allein. Bezüglich des Jodkaliumstärkepapiers ist noch zu erwähnen, dass die Reaction desselben im Allgemeinen etwas langsamer erfolgt als die des Wurster'schen Reagenspapiers; hingegen tritt dessen Bläuung niemals durch den im Wasser gelösten Sauerstoff ein, ist also einer sichereren Deutung fähig als Wurster's Reaction.

Bei Aufsuchung geringer Mengen von Wasserstoffsperoxyd — denn um solche kann es sich im Pflanzen- und Thierkörper nur handeln — sind daher vor allen andern jene schon lange bekannten Reactionen auf Wasserstoffsperoxyd anzuwenden. Wurster's Tetramethylparaphenylendiamin-Reagenspapier giebt keinen sichern Aufschluss.

Erlangen, am 22. März 1888.

<sup>1)</sup> Das Wasserstoffsperoxyd und die Silberabscheidung durch actives Albumin, Pringsh. Jahrb. für wiss. Bot. XVII, 2.

<sup>2)</sup> Damit soll nicht gesagt sein, dass die angeführten Reactionen nur von Wasserstoffsperoxyd allein gegeben würden.

197. G. Vortmann: Ueber die Anwendung des Natriumpyrophosphats zur Bestimmung und Trennung von Metallen.

(Eingegangen am 27. März.)

Im vierten Hefte (Seite 769) dieser Berichte befindet sich eine Arbeit von G. von Knorre und E. Oppelt: »Ueber pyrophosphorsaurer Salze« und haben sich die Verfasser das weitere Studium der sauren Pyrophosphate vorbehalten. Da ich seit einigen Wochen ebenfalls mit der Untersuchung von Pyrophosphaten beschäftigt bin, möchte ich, ohne das Arbeitsgebiet der genannten Herren zu berühren, vorläufig meine bisherigen Versuche kurz mittheilen, um mir die weitere Ausführung der Arbeit zu sichern.

Es ist bekannt, dass Natriumpyrophosphat in Lösungen von Metallsalzen Niederschläge erzeugt, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels, unter Bildung von Doppelsalzen, auflösen, und dass diese durch Essigsäure unter Abscheidung schwer löslicher Verbindungen zersetzt werden.

Eine genauere Untersuchung ergab, dass das Verhalten der Metallsalze zu Natriumpyrophosphat und Essigsäure hinlänglich verschieden ist, um dasselbe zur Trennung von Metallen zu benutzen. Die erhaltenen Pyrophosphate eignen sich ferner auch sehr gut zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Metalle; sie sind in Wasser, verdünnter Essigsäure und Lösungen von Ammonsalzen unlöslich, lassen sich leicht filtriren und auswaschen.

Ohne jetzt die Zusammensetzung derselben näher zu erörtern, will ich wenigstens über das Verhalten der Metallsalze zu Natriumpyrophosphat, so weit es zur Bestimmung und Trennung der Metalle Anwendung finden kann, in Kürze berichten und behalte mir vor, die Beleganalysen im Laufe des Sommersemesters zu veröffentlichen.

Kupfersalze geben mit Natriumpyrophosphat einen hellblauen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer dunkelblauen Flüssigkeit löst; diese bleibt beim Kochen klar, auf Zusatz von Essigsäure wird sie hellblau und giebt, besonders beim Kochen, einen sehr hellblau gefärbten krystallinischen Niederschlag. Die Fällung ist jedoch, nach den bisherigen Versuchen, unvollständig. Versetzt man die dunkelblaue Lösung des Kupfersalzes in Natriumpyrophosphat erst mit neutralem Natriumtartrat und dann mit Essigsäure, so bleibt die Flüssigkeit auch beim Kochen vollkommen klar. Dampft man sie im Wasserbade zur Trockne ein, so löst sich der Rückstand vollständig in Wasser auf.

Ebenso wie weinsaures Natron verhindert auch Natriumthiosulfat die Fällung durch Essigsäure.

Cadmiumsalze werden durch Natriumpyrophosphat ebenfalls gefällt, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig auf; durch Zusatz von Essigsäure wird das Cadmium schon in der Kälte fast vollständig als Pyrophosphat ausgefällt. Die Abscheidung des Cadmiums ist vollständig, wenn man die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Wasser digerirt.

Weinsaures Natron sowohl als Natriumthiosulfat hindern die Fällung nicht im Geringsten. Versetzt man daher ein Gemenge von Kupfer- und Cadmiumsalz mit Natriumpyrophosphat im Ueberschuss, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, und setzt hierauf weinsaures Natron und Essigsäure hinzu, so wird nur das Cadmiumsalz gefällt. Zur vollständigen Abscheidung desselben dampft man zur Trockne ab und behandelt den Rückstand mit Wasser, worin sich nur das Kupfersalz auflöst.

Mangansalze geben mit Natriumpyrophosphat ebenfalls einen im Ueberschuss des letzteren löslichen Niederschlag; Essigsäure fällt aus dieser Lösung das Mangan als Pyrophosphat aus. Die Fällung ist schon in der Kälte vollständig, weinsaures Natron hindert dieselbe nicht.

Zinksalze verhalten sich ähnlich, wie Mangansalze; die Fällung ist jedoch nur dann vollständig, wenn man zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Wasser behandelt, ferner wird sie durch Zusatz von Natriumtartrat verzögert.

Kobaltsalze geben mit Natriumpyrophosphat einen gallertartigen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig zu einer klaren Flüssigkeit löst; diese erstarrt beim Schütteln oder gelinden Erwärmen leicht zu einer durchsichtigen Gallerte. Die Bildung der letzteren wird durch Zusatz von weinsaurem Natron verhindert. Versetzt man die Lösung des Kobaltsalzes in Natriumpyrophosphat mit Essigsäure und kocht, so wird das Kobalt als rosenroth gefärbtes Pyrophosphat ausgefällt. Anwesenheit von weinsaurem Natron hindert die Fällung nicht.

Versetzt man die Natriumtartrat enthaltende Kobaltnatriumpyrophosphatlösung statt mit Essigsäure mit Ammoniak und dampft ab, so wird das Kobalt ebenfalls gefällt, doch nicht vollständig.

Nickelsalze geben mit Natriumpyrophosphat einen hellgrünen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des letzteren vollständig löst; diese Lösung erstarrt, jedoch nicht so leicht, wie die des Kobaltsalzes, zu einer Gallerte. Versetzt man die Lösung mit Essigsäure und kocht, so wird das Nickel ausgefällt; Zusatz von weinsaurem

Natron verhindert die Fällung des Nickels durch Essigsäure; dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ab, so löst sich der Rückstand vollständig in Wasser auf.

Fügt man zu der mit Natriumtartrat versetzten Lösung des Nickelnatriumpyrophosphats etwas Ammoniak, so wird das Nickel auch beim Eindampfen und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser nicht abgeschieden.

Eisenoxydsalze geben mit Natriumpyrophosphat einen grünlichweissen, im Ueberschuss des letzteren löslichen Niederschlag; durch Zusatz von Essigsäure und Erwärmen der Flüssigkeit wird das Eisen vollständig als Pyrophosphat abgeschieden.

Eisenoxydsalze werden durch Natriumpyrophosphat gefällt; der Niederschlag löst sich leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels auf und wird aus der Lösung durch Essigsäure weder beim Kochen, noch beim Eindampfen abgeschieden.

Versetzt man die Lösung des Eisenoxydnatriumpyrophosphats mit schwefligsaurem Natron und Essigsäure und kocht, so wird das Eisen vollständig als Pyrophosphat abgeschieden.

Aluminiumsalze geben mit Natriumpyrophosphat einen im Ueberschuss des letzteren löslichen Niederschlag; versetzt man diese Lösung mit Essigsäure und kocht, so wird sämtliches Aluminium abgeschieden.

Zusatz von Natriumtartrat verhindert jedoch die Fällung des Aluminiumsalzes durch Essigsäure vollständig.

Uranoxydsalz giebt einen im Ueberschuss von Natriumpyrophosphat leicht löslichen Niederschlag; diese Lösung wird durch Essigsäure weder in der Kälte, noch beim Kochen gefällt.

Chromoxydsalze geben mit Natriumpyrophosphat einen hellgrünen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels auch beim Kochen kaum löst; Zusatz von Essigsäure hindert die Fällung der Chromoxydsalze durch Natriumpyrophosphat, doch trübt sich die mit Essigsäure versetzte Lösung beim Kochen. Zusatz von Natriumtartrat verhindert diese Zersetzung.

Aus dem hier angegebenen Verhalten des Natriumpyrophosphats zu Metallsalzen ergibt sich mithin, dass dasselbe eine Trennung des Kupfers vom Cadmium, des Kobalts vom Nickel, des Mangans und Zinks von Eisen (als Oxydsalz), des Mangans von Aluminium und Uran und des Eisenoxyduls von Aluminium und Uran, möglicherweise auch von Chrom- und Eisenoxyd zulässt. Als Pyrophosphate lassen sich Cadmium, Mangan, Zink, Kobalt, Nickel, möglicherweise auch Eisen und Aluminium bestimmen.



Mit der Ermittlung der genauen Zusammensetzung aller dieser Pyrophosphate bin ich noch beschäftigt und beabsichtige über die letzteren nach dem Erscheinen der von G. von Knorre und E. Oppelt in Aussicht gestellten Arbeit zu berichten, soweit eben die Analysen nicht mit denjenigen der genannten Herren übereinstimmen sollten.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium. im März 1888.

198. Amé Pictet und P. Crépieux: Ueber Alkylformanilide.

(Eingegangen am 27. März.)

In einer vor Kurzem erschienenen vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> gab der Eine von uns an, dass das Acetanilid und das Formanilid sich alkyliren lassen, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit gleichen Molekülen eines Alkylhaloïds und Kalihydrats erwärmt. Wie daselbst mitgetheilt, ist diese Reaction beim Acetanilid eine unvollkommene, geht dagegen beim Formanilid viel leichter von Statten und liefert in diesem Falle fast theoretische Ausbeuten.

Es erschien uns um so interessanter, diese Reaction zuerst beim Formanilid genauer zu studiren, da die Alkylformanilide, das Methylderivat ausgenommen, noch nicht beschrieben worden sind, und diese Körper nach dem Hepp'schen Verfahren, wie es scheint, schwer oder gar nicht zu erhalten sind. Die Natriumverbindung des Formanilids bildet sich zwar noch leichter als diejenige des Acetanilids durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Formanilid in Benzol oder Toluol; sie reagirt aber keineswegs so leicht mit den Alkylhaloïden wie das Natriumacetanilid. Nach Angabe von Tobias<sup>2)</sup> lässt sie sich überhaupt nicht an Stelle des letzteren bei der Hepp'schen Synthese des Monomethylanilins verwenden. Dagegen erhielten später Norton und Livermore<sup>3)</sup> das Methylformanilid durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumformanilid, und auch uns gelang diese Operation. Bei Anwendung von Aethyl- oder Isopropylbromid konnten wir aber selbst nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade keine Spur von Reaction beobachten, und wurde aus dem Gemische die ganze Menge des Formanilids und des Bromids unver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3422.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2452.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2273.

ändert wiedergewonnen. Es scheint also, dass die Alkylbromide auf das Natriumsalz des Formanilids nicht einwirken, wenigstens nicht, wenn dieses Salz in der Form angewandt wird wie beim Hepp'schen Verfahren.

Dagegen erfolgt die Bildung der Alkylformanilide mit der grössten Leichtigkeit, wenn man ein Molekül Formanilid in wenig Alkohol löst, ein Molekül Alkylbromid zusetzt, und nachher zu der Mischung eine alkoholische Lösung von einem Molekül Kalihydrat giesst. Oft schon in der Kälte, gewöhnlich aber erst nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, erfolgt eine lebhaftere Reaction, die von selbst weiter geht. Bromkalium scheidet sich in grossen Krystallen aus, die an den Wänden des Gefässes haften bleiben. Man giesst die alkoholische Lösung ab, destillirt den Alkohol ab und erhält das gebildete Anilid in Form eines wenig gefärbten Oeles als Rückstand.

Die Alkylformanilide sind farblose, fast geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von brennendem Geschmack, die in Wasser unlöslich, in Ligroin wenig, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Sie erstarren in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nicht und siedend genau bei denselben Temperaturen wie die entsprechenden Alkylacetanilide. Bei der Destillation erleiden sie aber eine geringe Zersetzung, wie das Formanilid selbst und überhaupt alle Formylderivate der primären aromatischen Amine. Bekanntlich spaltet Formanilid schon durch einmalige Destillation Wasser und Kohlenoxyd ab und verwandelt sich durch längeres Kochen fast vollständig in Anilin und Benzonitril resp. Isocyanphenyl. Seine Alkyl-derivate verhalten sich ganz ähnlich; sie besitzen immer nach der ersten Destillation einen mehr oder weniger starken Carbylamingeruch. Zu gleicher Zeit sinkt bei jeder neuen Destillation ihr Siedepunkt, indem das Destillat immer grössere Mengen freier Base enthält. Die Zersetzung erfolgt also nach zwei Richtungen, einerseits in Kohlenoxyd und Alkylanilin, andererseits in Alkohol und Benzonitril resp. Isocyanphenyl.

Dieser Umstand macht, dass die Alkylformanilide einer wiederholten Rectification nicht unterworfen werden dürfen, und dass es nicht möglich ist, sie durch fractionirte Destillation von den letzten Spuren von Nitrilen und Aminen zu befreien. Dies ist wohl die Ursache, weshalb die Elementaranalysen dieser Körper uns constant 0.1 bis 0.5 pCt. Kohlenstoff mehr ergaben als die Theorie es verlangt.

Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali oder concentrirter Salzsäure werden die Alkylformanilide sehr leicht verseift. Wir haben die Siedepunkte der so erhaltenen Monoalkylaniline und ihrer Acetyl-derivate von Neuem bestimmt, weil die Angaben über dieselben nach den verschiedenen Autoren zwischen ziemlich weiten Grenzen variiren.

Im Folgenden sind die Resultate unserer Untersuchung kurz niedergelegt. Die Siedepunktbestimmungen geschahen mit einem Geissler'schen Thermometer, welches nach Crafts mittelst Naphthalin, Phtalsäureanhydrid und Benzophenon corrigirt wurde und dessen Quecksilbersäule bei jeder Bestimmung ganz im Dampfe tauchte. Die specifischen Gewichte beziehen sich auf Wasser von 4°.

Methylformanilid. — Das Methylformanilid ist bereits von Pinner<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Methylanilin auf Formimidoäther, und von Norton und Livermore (l. c.) durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumformanilid dargestellt worden. Die von diesen Autoren angegebenen Siedepunkte sind 243—244°, resp. 250°. Wir haben es durch Behandlung von Formanilid mit Methyljodid oder Methylchlorid bei Gegenwart von Kalihydrat, als ein farbloses, dickflüssiges Oel erhalten, welches unter 716 mm Druck bei 253° siedet, und bei 18° das spec. Gewicht 1.097 besitzt.

	Berechnet	Gefunden
C	71.11	71.46 pCt.
H	6.67	6.69 »

Nach Norton und Livermore soll das Methylformanilid in einem Kältegemisch erstarren und dann bei 12.5° schmelzen. Wir konnten diese Thatsache nicht beobachten; sowohl das nach unserem Verfahren erhaltene, als das nach der Hepp'schen Methode zur Vergleichung dargestellte Methylformanilid, blieb nach halbtägigem Stehen in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz flüssig.

Das aus demselben gewonnene Methylanilin zeigte den Siedepunkt 191° (Barometerstand 712 mm); derjenige des Methylacetanilids wurde unter demselben Druck bei 253° gefunden.

Aethylformanilid, aus Formanilid und Aethylbromid bereitet, bildet ein farbloses Oel, welches unter 728 mm bei 258° siedet und dessen spec. Gewicht 1.063 bei 16° beträgt.

	Berechnet	Gefunden
C	72.48	72.60 pCt.
H	7.38	7.49 »

Beobachteter Sdp. des Aethylanilins: 203.5° (Bar. 712 mm).

Beobachteter Sdp. des Aethylacetanilids: 258° (Bar. 731 mm).

(Nölting<sup>2)</sup> giebt 255 — 257°, Reinhardt und Staedel<sup>3)</sup> 248 — 250° an.)

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1652.

<sup>2)</sup> Mon. scient. 1883, 93.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 30.

Norm. Propylformanilid, aus Formanilid und Propylbromid, zeigte den Siedepunkt 267° bei 731 mm Druck, und das spec. Gew. 1.044 bei 16°.

	Berechnet	Gefunden
C	73.62	73.90 pCt.
H	7.98	7.80 "

Das Propylanilin destillirt bei 219.5° (Bar. 716 mm) und besitzt das spec. Gew. 0.949 bei 18°. O. Döbner und W. v. Miller<sup>1)</sup>, welche diese Base als Nebenproduct bei der Darstellung des Aethylmethylchinolins aus Anilin und Propionaldehyd erhalten haben, geben an, dass sie durch salpetrige Säure in ein krystallinisches Nitrosamin übergeführt wird. Wir haben dagegen gefunden, dass das Nitrosamin des Propylanilins, wie alle Nitrosamine der Alkylaniline, ein gelbes Oel darstellt, welches nach langem Stehen in einer Kältemischung keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

Das Propylacetanilid destillirte constant bei 266° (Barometerstand 712 mm) und erstarrte sofort in der Vorlage zu einer blendend weissen Masse. Aus Ligroïn oder Aether krystallisirt es in Form grosser hexagonaler Tafeln, deren Schmelzpunkt wir bei 47—48° fanden (46—48° nach Nölting (l. c.), 56° nach Claus und Roques<sup>2)</sup>).

Isopropylformanilid (aus Formanilid und Isopropylbromid). Siedepunkt 261—263° unter 720 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	73.62	73.79 pCt.
H	7.98	7.77 "

Das daraus durch Verseifung gewonnene, und noch nicht beschriebene Isopropylanilin stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt bei 209—210° (Bar. 712 mm) liegt. Es bildet ein öliges Nitrosamin und ein in dicken gelbrothen Prismen krystallisirtes Chloroplatinat.

Das Isopropylacetanilid destillirt unter demselben Druck bei 262—263°, und erstarrt in der Kälte. Aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet es grosse, durchsichtige Tafeln, welche bei 39° schmelzen, und einen starken, an Campher erinnernden Geruch besitzen.

Isobutylformanilid, aus Formanilid und Isobutylbromid, siedet unter 731 mm bei 274°.

	Berechnet	Gefunden
C	74.58	74.67 pCt.
H	8.47	8.13 "

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1717.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 912.

Das Isobutylanilin ist von Gianetti<sup>1)</sup> und von Nölting (l. c.) dargestellt worden. Ersterer führt den Siedepunkt 242° (uncorr.) und das spec. Gewicht 0.9262 bei 15° an; letzterer hat den Siedepunkt 225—227° beobachtet. Wir haben gefunden, dass das Isobutylanilin bei 229—230° (Bar. 716<sup>o</sup>) destillirt und das spec. Gew. 0.940 bei 18° besitzt.

Das Isobutylacetanilid haben wir als ein dickflüssiges, farbloses Oel erhalten, welches bei 272—273° (Bar. 712 mm) siedet und in einer Kältemischung nicht erstarrt.

Isoamylformanilid, aus Formanilid und Amylbromid, krystallisirt bei —12° nicht und siedet unter 728 mm Druck bei 285° bis 286°. Sein spec. Gewicht ist 1.004 bei 16°.

	Berechnet	Gefunden
C	75.40	75.85 pCt.
H	8.90	8.86 »

Der Siedepunkt des Isoamylanilins wird von Spady<sup>2)</sup> bei 242—244° (uncorr.), und von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> bei 258° angegeben. Wir haben eine Zahl beobachtet, die mit der ersteren fast zusammenfällt, nämlich 244.5° (uncorr.) unter 712 mm Druck, und 252.5° (Therm. ganz im Dampfe) unter 730 mm. Uebrigens zeigte der Körper alle von Spady angeführten Reactionen. Sein spec. Gewicht haben wir bei 15° zu 0.928 bestimmt.

Das Isoamylacetanilid ist ein farbloses Oel, welches nicht zum Erstarren zu bringen ist, und bei 287° (Bar. 730 mm) siedet.

Benzylformanilid. Diese Verbindung suchten wir durch Einwirkung von Benzylchlorid und Kalihydrat auf Formanilid darzustellen. Die Reaction vollzog sich ganz in derselben Weise wie in den übrigen Fällen; es erfolgte eine reichliche Abscheidung von Chlorkalium und nach Abdestilliren des Alkohols blieb ein schweres grünes Oel zurück, welches offenbar das gesuchte Benzylformanilid darstellte. Als wir es aber bei gewöhnlichem Atmosphärendruck zu destilliren versuchten, trat sofort eine heftige Zersetzung ein, und entwich Kohlenoxyd in grosser Menge. Alsdann destillirte, bei einer über 360° liegenden Temperatur ein dickes Oel über, welches in der Kälte erstarrte und sich als Benzylanilin erwies (Schmelzpunkt der Base 34°, ihres Nitrosamins 57°). Aus diesem Versuche geht hervor, dass das Benzylformanilid bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar ist.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. XII, 266.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 3376.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 74, 153.

In folgender Tabelle stellen wir die Siedepunkte der Monoalkylaniline sowie ihrer Formyl- und Acetyl-derivate (Therm. in D.) noch einmal zusammen. Um die angegebenen, meist bei niedrigem Barometerstand beobachteten Siedepunkte besser vergleichen zu können, haben wir sie, entsprechend den Angaben von Crafts<sup>1)</sup> auf 760 mm Druck umgerechnet und der Berechnung den für Anilin gegebenen Werth H zu Grunde gelegt.

Der Siedepunkt des Acetanilids liegt nach Williams<sup>2)</sup> bei 295° (Bar. 755 mm), und ist diese Angabe offenbar nicht corrigirt. Bei unseren Versuchen ging das Acetanilid unter niedrigem Barometerdruck uncorrigirt bei ungefähr 292° über. Mit einem Thermometer, dessen Faden vom Dampfe umspült war, fanden wir aber, dass es unter 725 mm 2.3° niedriger siedet als Benzophenon. Bei diesem Druck liegt also der Siedepunkt des Acetanilids bei 301.5°, und für 760 mm berechnet, bei 303.8°.

		Formyl- derivat	Acetyl- derivat
Anilin . . . . .	184	294	304
Methylanilin . . . . .	193.5	255.5	256
Aethylanilin . . . . .	206	260	260
Norm. Propylanilin . . . . .	222	269	269
Isopropylanilin . . . . .	212—213	263—265	265
Norm. Butylanilin . . . . .	(237) <sup>3)</sup>	—	(276—278) <sup>3)</sup>
Isobutanilin . . . . .	231—232	276	275—276
Isoamylanilin . . . . .	254.5	287—288	289

Genf. Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 709.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 181, 288.

<sup>3)</sup> Kahn, diese Berichte XVIII, 3365; 235° unter 720 mm und 273—275° unter 718 mm, wahrscheinlich uncorrigirt.

199. Eug. Bamberger und Rud. Müller:  
Ueber  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin.

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

[III. Mittheilung über Hydronaphtylamine] <sup>1)</sup>.

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

In den vorhergehenden Abhandlungen ist der Beweis geliefert worden, dass der chemische Charakter des vierfach hydrirten  $\beta$ -Naphtylamins im Grossen und Ganzen derjenige aliphatischer Basen ist. Diese nahen Beziehungen haben sich auch im

*Verhalten gegen Diazobenzolchlorid*

mit Sicherheit erkennen lassen.

Aus den Untersuchungen von Baeyer und Jäger <sup>2)</sup> weiss man, dass die primären und secundären Basen der Grubengasreihe sich mit Diazosalzen zu wenig beständigen, öligen Combinationsproducten vereinigen, deren Verhalten keinen Zweifel lässt, dass sie als die aliphatischen Analoga des schon länger bekannten Griess'schen Diazamidobenzols anzusprechen sind. Die schwache Basicität z. B. des »Diazobenzoldimethylamins«, seine unter dem Einfluss von Säuren schon in der Kälte erfolgende, von Stickstoffentwicklung begleitete Zersetzung in Dimethylamin und Phenol, seine Combinationsfähigkeit mit Anilin und Resorcin zu Azofarbstoffen <sup>3)</sup>, in welcher noch die hervorragende Reaktionskraft wahrer Diazokörper zum Ausdruck kommt, endlich die Explosivität beim Erhitzen machen die Richtigkeit der von Baeyer und Jäger für diesen Körper gegebenen Formel  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N(CH_3)_2$  zur unumstösslichen Gewissheit.

Diazobenzoltetrahydro- $\beta$ -naphtylamin,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH(C_{10}H_{11})$ .

Das vierfach hydrirte  $\beta$ -Naphtylamin verhält sich dem Diazobenzolchlorid gegenüber ähnlich dem Dimethylamin oder Aethylamin. Setzt man eine neutrale, aus 1.52 g Anilin mittelst Natriumnitrit dar-

<sup>1)</sup> Die beiden ersten Mittheilungen siehe diese Berichte XX, 2915 und XXI, 847.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 148, 893.

<sup>3)</sup> Die HHrn. Heumann und Oekonomides theilen (diese Berichte XX, 372 und 904) die Bildung von Oxyazokörpern aus Diazoamidverbindungen und Phenolen als neue Beobachtung mit und die HHrn. B. Fischer und Wimmer reclamiren (diese Berichte XX, 1577) die Priorität dieser Entdeckung für sich. Den genannten Herren scheint eine Beobachtung von Baeyer und Jäger über die Einwirkung von Resorcin auf Diazobenzoldimethylamin entgangen zu sein.

Bamberger.

gestellte Lösung unter Kühlung zu in Wasser suspendirter Hydrobase, welche aus 3 g ihres Chlorhydrats bereitet ist, so verwandeln sich die farblosen leicht beweglichen Tropfen der letzteren fast augenblicklich in ein gelbrothes, äusserst zähflüssiges Oel, welches theilweise als halbfeste Masse fest an Boden und Wandung des Gefässes haftet; man lässt zur Vollendung der Umsetzung unter häufiger wiederholtem Umschütteln noch etwa eine Stunde in der Kälte stehen und findet dann sowohl die alkalische Reaction der Flüssigkeit wie den intensiv ammoniakalischen Piperidingeruch der hydrirten Base vollständig verschwunden und durch den schwach süsslichen, aromatischen des neugebildeten Reactionsproducts ersetzt, welcher — wie auch derjenige des zweifach methyilirten Diazoamidobenzols — entfernt an Diazobenzolimid erinnert.

Es wurde der Flüssigkeit durch Aether entzogen und durch Abdestilliren des Lösungsmittels isolirt.

Da nach den Erfahrungen von Baeyer und Jäger die Darstellung derartiger Verbindungen in analysenreinem Zustande erheblichen Schwierigkeiten begegnet, so haben wir — ihrem Beispiel folgend — die Zusammensetzung des Combinationsproducts in Form der Pikrinsäureverbindung ermittelt, welche auf analoge Weise wie diejenige der Dimethylverbindung entsteht und sich von dieser durch die leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Sie krystallisirt in rubinrothen, glänzenden Nadeln, welche — ohne weitere Reinigung — den Schmelzpunkt 118° zeigten. Die Darstellung geschah durch Vermischen ätherischer Lösungen, welche die Componenten im Verhältniss gleicher Molekülzahl enthielten, und Abdestilliren des Lösungsmittels bis zu beginnender Krystallisation.

Eine Stickstoffbestimmung, mit lufttrockener Substanz ausgeführt, ergab zur Formel  $C_{16}H_{17}N_3$  stimmende Werthe:

0.1905 g lieferten 29.9 ccm Stickstoff bei  $b = 728$  mm und  $t = 15^\circ$ .

Ber. für $C_{16}H_{17}N_3$	Gefunden
N 17.50	17.55 pCt.

Das Diazoamido- $\beta$ -tetrahydronaphtylamin ist explosiv, wie die von Baeyer und Jäger studirten Körper auch; bei einem mit einer sehr geringen Menge ausgeführten Destillationsversuch zersetzte es sich plötzlich unter heftiger Dampfexplosion, während der grösste Theil sich dabei in eine schwarze, pechartige Masse verwandelte. Mit den genannten Körpern theilt es ferner die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen sowie die Rothfärbung schmelzenden Resorcins, welche ohne Zweifel auch hier ihre Erklärung in der Bildung von Dioxyazobenzol findet.

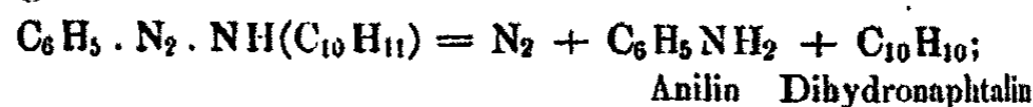
Das Diazoamido- $\beta$ -tetrahydronaphtylamin zeigt — wie sein Pendant in der Grubengasreihe — den Charakter einer schwachen Base; wie dieses wird es durch Säuren bereits in der Kälte unter Stickstoff-



entwicklung zersetzt, welche sich beim Erwärmen bis zu stürmischem Aufwallen steigert; während sich die aliphatischen Diazoamidokörper dabei in Stickstoff, Phenol und die zu Grunde liegende Fettbase zersetzen, complicirt sich der Reactionsverlauf in unserem Falle in Folge der Zersetzbarkeit des Tetrahydronaphtylamins, ohne aber deswegen an Durchsichtigkeit zu verlieren.

Man verfuhr zum Nachweis der Spaltungsproducte in folgender Weise: nachdem die auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure bereits in der Kälte unter beträchtlicher Harzbildung beginnende Zersetzung durch Erwärmen beendet war, was man am Aufhören der Stickstoffentwicklung erkannte, wurde ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit gesendet, welcher ein schwach gelblich gefärbtes, intensiv nach Naphtalin riechendes Oel mitfortnahm; die Identität desselben mit Naphtalindihydrid konnte durch den Geruch sowohl wie durch das Verhalten gegen Brom, welches in Chloroformlösung schon in der Kälte momentan unter Bildung des in glänzenden Prismen krystallisirenden Dihydronaphtalindibromids vom Schmelzpunkt 73.5° absorbiert wurde, leicht nachgewiesen worden. Die rückständige Lösung wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert und die ätherische Schicht mit feuchter Kohlensäure behandelt, die geringe Mengen von  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin in Form des Carbonats ausfällt; das Filtrat von diesem enthielt Anilin, an seinen bekannten Farbreactionen leicht erkennbar.

Die Zersetzung des Diazoamidoproducs erfolgt also unter dem Einfluss von Säuren in der durch folgende Gleichung dargestellten Richtung:



ausserdem wird ein — freilich nur sehr geringer — Theil der hydrirten Base als solche abgeschieden — vermuthlich unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Menge Phenol, welches sich indess durch Verharzung der Beobachtung zu entziehen scheint und nur in vereinzelt Fällen am Geruch erkennbar war.

Dass die Verwandtschaft unserer Diazoamidoverbindung mit denjenigen der Fettreihe bei der Zersetzung durch Säuren nicht so klar zur Erscheinung kommt, wie im übrigen, ist ohne Zweifel auf die auch sonst häufiger beobachtete Neigung der hydrirten Base, sich in Dihydronaphtalin und Ammoniak zu spalten, zurückzuführen, auf welche zurückzukommen wir noch Gelegenheit haben werden.

Wir haben ferner — aus Gründen, welche sich aus späteren Betrachtungen ergeben — das

*Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure*

in den Kreis unserer Versuche gezogen. Constant siedende Säure von 47.8 pCt. BrH) wirkt beim Kochpunkt selbst nach tagelanger

Digestion auf die Base nicht ein. Eine Zersetzung ist erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150—160° zu bemerken, aber selbst dann findet man nach mehrtägiger Einwirkung noch beträchtliche Mengen unangegriffenen Ausgangsproducts vor. Das Rohr öffnet sich unter dem Druck eines brennbaren Gases; sendet man durch die mit Wasser verdünnte Masse einen Dampfstrom, so nimmt derselbe silberweisse, glänzende Blättchen auf, welche durch Geruch, Schmelzpunkt und die in langen goldgelben Nadeln (Schmelzp. 149°) krystallisierende Pikrinsäureverbindung als Naphtalin charakterisirt waren. Im Rückstand der Dampfdestillation ist Ammoniak nachweisbar. Die Wirkung der Bromwasserstoffsäure darf also durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



In gleicher Richtung spaltet sich die hydrirte Base, wenn sie für sich erhitzt wird; in sehr geringem Maasse bereits bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck — also bei circa 250°; in diesem Fall jedoch selbst nach mehrtägigem Kochen so minimal, dass die Spaltungsrichtung kaum mit Sicherheit festgestellt werden und nur reichliche Ammoniakbildung constatirt werden kann; erheblicher dagegen, wenn sie einige Tage einer 80—100° über ihrem Siedepunkt liegenden Temperatur in geschlossenem Rohr ausgesetzt wird. Behandelt man den unter starkem Druck sich öffnenden, reichlich mit Krystallen durchsetzten und intensiv nach Ammoniak riechenden Rohrinhalt dann in der oben angegebenen Weise, so findet man neben viel unveränderter Base die gleichen Spaltungsproducte: Ammoniak, Wasserstoff und Naphtalin, welch' letzteres durch Dampfdestillation und einmaliges Umkrystallisiren gereinigt bei 79° schmolz.

Nachdem sich das hydrirte  $\beta$ -Naphtylamin bisher durchgängig als das getreue Abbild der Grubengasbasen gezeigt hatte, durfte man hoffen, es unter der Einwirkung der salpetrigen Säure in ein Hydronaphtol übergehen zu sehen, welches seinen Eigenschaften nach — so war zu erwarten — nicht mehr den Phenolen, sondern den Alkoholen an die Seite zu stellen war.

Die Erfahrung hat diese Hoffnung getäuscht: das

#### *Verhalten des Hydronaphtylamins gegen salpetrige Säure*

ist weder dasjenige einer aromatischen noch das einer fetten Base, sondern steht ganz ohne Analogie da.

Das Nitrit der Base ist schon unter den Salzen aufgeführt worden; es scheidet sich aus der ätherischen Lösung beim Einleiten nitroser Gase als weisser Krystallbrei aus. Auch die Beständigkeit sowohl

beim Erhitzen für sich wie gegen kochendes Wasser ist früher hervor-  
gehoben.

In der Hoffnung, durch Steigerung der Temperatur eine Zer-  
setzung zu erzielen, welche uns das gesuchte Hydronaphtol liefern  
sollte, wurde das Nitrit im Oelbade einige Zeit — bis zum Aufhören  
der bei ca. 160° beginnenden Stickstoffentwicklung — auf 180—190°  
erhitzt; neben der Bildung von Wasser und einem gleich zu er-  
wähnenden Oel konnte auch diejenige geringer, secundär gebildeter  
Ammoniakmengen constatirt werden. Man entfernte nicht basische  
Producte, indem man durch die angesäuerte Reaktionsmasse einen  
Dampfstrom führte; derselbe nahm ein stark nach Naphtalin riechendes  
nicht erstarrendes Oel auf, welches in Chloroformlösung schon bei 0°  
Brom absorbirte, um damit ein in weissen, bei 73.5° schmelzenden  
Prismen krystallisirendes Additionsproduct zu bilden, welches sich  
durch alkoholisches Kali glatt in Naphtalin und Bromwasserstoff  
spalten liess, daher Dihydronaphtalindibromid darstellte. Das ölige  
Product der Zersetzung des Nitrits war damit als Naphtalindihydrid  
charakterisirt und der Reactionsverlauf klargelegt:



In Folge secundärer Prozesse entsteht etwas Ammoniak; von dem  
gewünschten Hydronaphtol dagegen keine Spur. Dasselbe mag wohl  
in der ersten Phase des Processes gebildet, aber im Moment des Ent-  
stehens einer spontanen Zersetzung zum Opfer gefallen sein:

1.  $\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{NH}_2, \text{HNO}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}.$
2.  $\text{C}_{10}\text{H}_{11} \cdot \text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}.$

Wir haben dann unser Ziel unter Zuhilfenahme des Wassers zu  
erreichen gesucht. Nachdem sich wässrige Lösungen von salzsaurer  
Hydrobase und neutralem Natriumnitrit — abgesehen von geringer  
Harzbildung und schwachem Naphtalingeruch — selbst bei tagelangem  
Kochen am Rückflusskühler völlig indifferent gezeigt hatten, wurden  
dieselben 20 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—130° erhitzt,  
ohne dass auch so die Hauptmenge der angewandten Base angegriffen  
wäre; ein nur geringer Theil hatte sich — wieder unter Bildung von  
Naphtalin — zersetzt.

Weniger resistent erwies sich dieselbe in saurer Lösung. Man  
trug 3.2 g in 2.2 g mit dem zehnfachen Gewicht Wasser verdünnte  
Schwefelsäure ein und liess zu dem als Krystallbrei ausgeschiedenen  
Sulfat die verdünnte Lösung von 1.6 g Natriumnitrit langsam und unter  
sorgfältiger Kühlung hinzutropfen. Auch hier findet in der Kälte  
nicht die geringste Einwirkung statt; wohl aber beim Erwärmen. Die  
anfangs klare Lösung trübt sich in Folge von Oelabscheidung, ver-  
ändert ihre Farbe durch Gelb zum Braun und eine regelmässige Stick-  
stoffentwicklung scheint den normalen Verlauf der Reaction anzu-

zeigen. Nach dem Erkalten erstarrt das abgeschiedene Oel blättrig krystallinisch; durch fractionirte Destillation im Dampfstrom ist es leicht zu reinigen. Es scheidet sich in silberweissen perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche durch Geruch, Schmelzpunkt und Pikrat (goldgelbe lange Nadeln vom Schmelzpunkt  $149^{\circ}$ ) leicht als Naphtalin zu erkennen sind.

Ausser dem Naphtalin bildet sich ein eigenartig riechendes Oel — jedoch in so minimalen Quantitäten, dass eine Untersuchung ausgeschlossen war. In dem sauren Rückstand der Dampfdestillation finden sich erhebliche Mengen unveränderter Base vor, obwohl man mit äquimolecularen Mengen gearbeitet hatte.

Das Entstehen von Naphtalin lässt unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Thatsache, dass gewisse Mengen des Hydronaphtylamins an dem Process unbetheiligt bleiben, eine sehr einfache Deutung des Vorgangs zu: die Reaction verläuft zunächst bei einem Theil der Base normal unter Bildung von Stickstoff, Wasser und Hydronaphtol, welches letzteres — wie oben — sofort in Wasser und Hydronaphtalin zerfällt; dieses wird aber von salpetriger Säure zu Naphtalin oxydirt, so dass ein Theil der in die Reaction eingeführten Base nicht mehr die zur Hydroxylierung erforderliche Menge salpetriger Säure vorfindet und in Folge dessen unverändert aus dem Process hervorgeht.

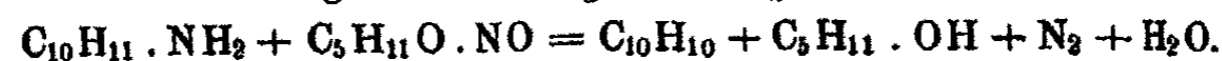
Nachdem die salpetrige Säure auch in dieser Form den von ihr gewünschten Dienst versagt hatte, wurde sie in Gestalt von Amylnitrit angewendet — in der Erwartung, dass die primären Producte in Folge niedererer Reactionstemperatur keiner weiteren Veränderung unterliegen und daher als solche fixirbar sein würden.

Im Verhältniss gleicher Molekülzahl stehende Mengen von hydrirtem  $\beta$ -Naphtylamin (1 g) und reinem, frisch destillirtem Amylnitrit (0.8 g) wurden langsam und unter Kühlung vermischt. In der Kälte ist keine Einwirkung bemerkbar: schon bei gelindem Erwärmen aber kündigt sich dieselbe durch Gelb- — später Braunfärbung der Flüssigkeit und lebhaftere, auch bei Entfernung der Wärmequelle andauernde Stickstoffentwicklung an. Man erwärmte, bis diese aufhörte, und behandelte die in verdünnte Salzsäure eingetragene Reaktionsmasse mit Wasserdampf. Das von demselben aufgenommene Oel wurde in ätherischer Lösung mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und der fractionirten Destillation unter Benutzung eines Glinsky'schen Aufsatzes mit Kugelventil unterworfen. Nach wenig Vorlauf destillirte ein Theil bei  $125-132^{\circ}$ , der folgende bei  $132-215^{\circ}$ , der Rest bei  $215-260^{\circ}$ . Die ersten beiden Fractionen wurden durch Wiederholung der Operation auf die constanten Siedepunkte  $129^{\circ}$  resp.  $211^{\circ}$  gebracht; die niedriger bei  $129^{\circ}$  siedende stellte sich als Amylalkohol, die höher bei  $211^{\circ}$  siedende als Dihydronaphtalin heraus; der Nachweis des letzteren geschah auch noch zum Ueberfluss durch Ueberführung in

die schönen, bei  $73.5^{\circ}$  schmelzenden Prismen des Dihydronaphthalin-dibromids. Die höher, bei  $215-260^{\circ}$  siedenden, Oele waren zu gering, um untersucht werden zu können.

Im Rückstand der Dampfdestillation wurden nur äusserst winzige Mengen unzersetzter Base vorgefunden.

Die Auffindung von Amylalkohol, Dihydronaphthalin, Stickstoff und Wasser gestatten einen klaren Einblick in den Verlauf der Reaction, welcher durch folgende Gleichung wiederzugeben ist:



Auch hier mag der primär erzeugte Hydronaphtolamyläther freiwillig in Amylalkohol und Dihydronaphthalin zerfallen sein:



Die Thatsache, dass — gleichviel in welcher Form die salpetrige Säure zur Einwirkung gelangt — niemals das Tetrahydro- $\beta$ -Naphtol, sondern stets nur seine Bruchstücke, Dihydronaphthalin und Wasser, erhalten werden konnte, scheint darauf hinzuweisen, dass im vorliegenden Fall der Ersatz der Amid — durch die Hydroxylgruppe auf normale Weise überhaupt nicht ausführbar ist.

Der Misserfolg, von welchem diese mit salpetriger Säure angestellten Versuche begleitet waren, hat den Einen von uns veranlasst, die Darstellung des hydrirten  $\beta$ -Naphtols auf directem Wege — durch Wasserstoffzufuhr zum Naphtol — in Angriff zu nehmen; eine Methode, die in der That auf mühelose Weise zu dem gewünschten Körper geführt hat. Das Nähere darüber bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Nachdem durch die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche, der chemische Charakter des Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamins mit hinreichender Schärfe festgestellt war, drängte sich begreiflicherweise die Frage nach der eigenthümlichen Atomgruppierung auf, durch welche derselbe bedingt sein mochte.

Das Problem der

#### *Constitution des Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamins*

gliederte sich naturgemäss in zwei Fragen; erstens: suchen die vier in das Molekül des  $\beta$ -Naphtylamins eintretenden Wasserstoffatome nur einen oder beide Benzolkerne auf? zweitens: wenn einer der bevorzugte ist, ist es der stickstoffführende oder der stickstofffreie?

Zur Beantwortung der ersten Frage benutzten wir das

Verhalten gegen Brom.

Der eine von uns hat kürzlich<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit W. Lodter aus einer längeren Versuchsreihe den Satz abgeleitet, dass partiell

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 838.

hydrirte aromatische Substanzen durch die (schon bei 0° erfolgende) Aufnahme von Brom unter Bildung von Additionsproducten charakterisirt sind, welchen das aufgenommene Halogen durch Behandlung mit alkoholischem Kali in Gestalt vom Bromwasserstoff leicht wieder entzogen werden kann.

Die Anwendung dieses Satzes auf das hydrirte  $\beta$ -Naphthylamin ergab, dass dasselbe nicht der Klasse partiell hydrirter Körper angehört, mit anderen Worten, dass seine vier additionellen Wasserstoffatome nur einem der beiden Benzolkerne des Naphtalinmoleküls incorporirt sind.

Wir verwendeten zu diesem Zweck die Base in Form ihres schön krystallirenden Acetylderivats. Ein Molekül desselben (1 g) wurde in Chloroform gelöst und mit einem Molekül Brom (0.8 g) — ebenfalls mit Chloroform verdünnt — tropfenweis unter Eiskühlung vermischt. Von einer Absorption des Broms war nichts bemerkbar. Man liess die braune Flüssigkeit einige Stunden stehen und dann freiwillig verdunsten; es hinterbleibt ein rothbraunes, im Vacuum allmählich strahlig krystallinisch erstarrendes Liquidum. Nachdem die feste Masse durch Aufstreichen auf poröses Porzellan von anhaftendem Oel befreit ist, wird sie mit grossen Mengen kochenden Wassers extrahirt; dasselbe nimmt fast die ganze Menge des Reactionsproducts auf; das Unlösliche — ein bromhaltiges, allmählich erstarrendes Oel — stellt nur eine äusserst geringe Quantität dar. Die wässrige Lösung setzt den weitaus grössten Theil ihres Substanzgehalts in flachen, glasglänzenden Prismen ab, welche am Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften leicht als unverändertes Acetylproduct zu erkennen waren.

Die äusserst winzige Menge Brom, welche überhaupt aufgenommen war, war nicht additionell eingetreten, wie die Prüfung mit alkoholischem Kali zeigte.

Damit war die erste Frage nach dem Ort der vier eingetretenen Wasserstoffatome beantwortet; zur Lösung der zweiten: welcher der beiden Benzolkerne dieselben aufnimmt, diente das

#### Verhalten bei der Oxydation,

welches eine ebenso einfache wie eindeutige Entscheidung lieferte.

Als Oxydationsmittel wurde Kaliumpermanganat in Form einer vierprocentigen Lösung benutzt. Man suspendirte 3 g der hydrirten Base in etwa 250 g Natriumcarbonathaltigem Wasser und setzte unter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 10—12° stieg, — denn die Oxydation ist von merkbarer Wärmeentwicklung begleitet — 9—10 g der Permanganatlösung in kleinen Portionen hinzu, derart, dass die neue erst folgte, wenn die vorhergehende vollständig verbraucht war. Die Entfärbung tritt anfangs sehr schnell, zum Schluss langsamer ein, während der Operation bilden sich reichliche Mengen Ammoniak.

Man filtrirt vom Braunstein ab, kocht denselben — da er die entstandenen Salze hartnäckig zurückhält — wiederholt mit Wasser aus, bis die Extracte nahezu farblos sind, neutralisirt die vereinigten Filtrate und dampft sie ein, um das Volumen zu reduciren. Die concentrirte Lösung wird angesäuert und so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis derselbe nichts mehr aufnimmt. Der Aetherrückstand erstarrt meist sofort nach dem Erkalten, bisweilen erst nach längerem Stehen zu braun gefärbten, kleinen Nadeln. Sie werden entweder aus kochendem Wasser umkrystallisirt unter Zuhilfenahme von Thierkohle, welche die färbenden Verunreinigungen fast vollständig aufnimmt oder zweckmässiger durch Ueberführung in das Baryumsalz gereinigt. Zu dem Ende löst man sie in Barytwasser, kocht einige Zeit mit Thierkohle, entfernt überschüssige Base mit Kohlensäure und füllt das hinreichend concentrirte Filtrat mit Salzsäure. Der grösste Theil der gebildeten Säuren scheidet sich dadurch als glänzender Krystallbrei aus, der Rest wird der Lösung durch Aether entzogen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man das Hauptproduct der Oxydation in flachen, glasglänzenden, farblosen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt  $165.5^{\circ}$  (Quecksilberfaden ganz im Bad<sup>1)</sup>, welche von einem Centrum zu Büscheln gruppirt ausstrahlen; bei langsamer Ausscheidung wurden silberweisse, perlmutterglänzende Täfelchen erhalten.

Die Säure löst sich sehr leicht in kochendem, bedeutend weniger in kaltem Wasser, sehr schwierig in Benzol, erheblich leichter in Aether.

Bei  $100^{\circ}$  bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, zeigte sie die der Formel  $C_{10}H_{10}O_4$  entsprechende Zusammensetzung:

0.2152 g gaben 0.4857 g Kohlensäure und 0.1018 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C	61.85	61.55 pCt.
H	5.15	5.25 »

Die Bestimmung des Metallgehalts im Silber- und Baryumsalz bewies, dass die Säure zweibasisch ist. Das erstere wird durch Lösen derselben in Ammoniak, und Fällen der neutralen Flüssigkeit mit Silbernitrat als flockiger, aus heissen Lösungen in mikroskopischen Nadeln krystallisirender, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag erhalten.

0.1056 g gaben — exsiccator trocken — 0.113 g Kohlensäure, 0.0185 g Wasser und 0.0559 g Silber<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt liegt bei Anwendung gewöhnlicher Thermometer, bei denen der grösste Theil der Quecksilbersäule aus dem Schwefelsäurebad herausragt, bei  $163.5^{\circ}$ .

<sup>2)</sup> Das Silber wurde durch Zurückwägen des Schiffchens bestimmt.



Ber. für $C_{10}H_8Ag_2O_4$		Gefunden
C	29.42	29.19 pCt.
H	1.96	1.94 „
Ag	52.94	52.93 „

Das Baryumsalz — in Wasser ausserordentlich leicht löslich — krystallisirt beim Verdunsten in — häufig mikroskopisch — kleinen weissen, glänzenden Blättchen oder Nadelchen, welche bei  $110^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden:

0.3339 g gaben 0.234 g Baryumsulfat, entsprechend 0.13756 g Baryum.

Ber. für $C_{10}H_8BaO_4$		Gefunden
Ba	41.64	41.2 pCt.

Zusammensetzung und Eigenschaften der durch Oxydation des Tetrahydro- $\beta$ -Naphthylamins erhaltenen Säure machen es zur Gewissheit, dass sie identisch mit der Orthohydrozimtmearbonsäure

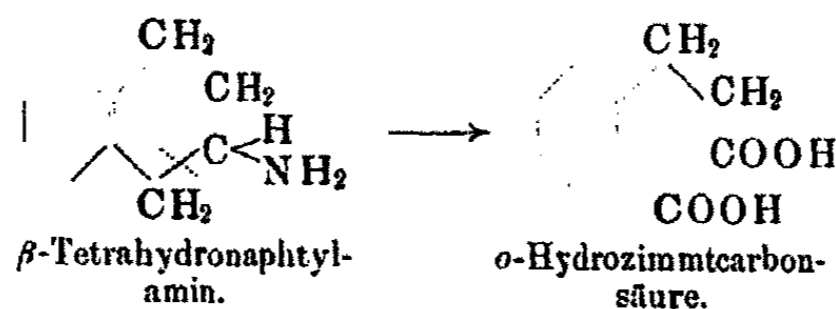
$C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  ist, welche schon vor längerer Zeit von

Gabriel und Michael<sup>1)</sup> durch Reduction von Derivaten der Phtalylessigsäure und kürzlich wieder von Johannes Wislicenus<sup>2)</sup> durch Kohlensäureabspaltung aus Benzylmalonorthocarbon-

säure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  (durch Reduction von Phtalylmalon-

säureester und nachherige Verseifung des entstandenen Esters be-

reitet) erhalten wurde. Die von den genannten Forschern beobachtete Entstehungsweise der Säure schliesst jeden Zweifel an der oben angeführten Formel und damit auch an dem Mechanismus der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das hydrirte  $\beta$ -Naphthylamin aus:



Die Natur des Oxydationsproducts ist also eine sichere Gewähr, dass der stickstoffführende Benzolkern derjenige ist, in welchen die vier Wasserstoffatome des Tetrahydro- $\beta$ -Naphthylamins eingetreten sind. Mit der in diesen Worten ausgedrückten Constitutionsformel der hydrirten Base stehen ihre Eigenschaften durchaus in Einklang: das einem ringförmigen Atomsystem angehörende, zugleich mit Wasserstoff und mit der Amidgruppe beladene Kohlenstoffatom  $\left\{ \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C} \text{---} \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right\}$  ist der Träger der eigenthümlichen, im Grossen und Ganzen als aliphatische

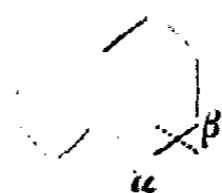
<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 2204.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 40.



zu bezeichnenden Functionen des hydrirten  $\beta$ -Naphthylamins<sup>1)</sup>. Der strenge Beweis für diese Behauptung ist allerdings in dem bisher Mitgetheilten noch nicht enthalten, er ergibt sich aber einwurfsfrei aus Untersuchungen über das isomere  $\alpha$ -Tetrahydronaphthylamin und über das hydrirte  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Naphthylendiamin, über welche der Eine von uns in nächster Zeit in Gemeinschaft mit den Herren Althausse und Abraham berichten wird.

Die Entstehung der Orthohydrozimmtsäure aus hydrirtem  $\beta$ -Naphthylamin lässt den Einfluss der additionellen Wasserstoffatome auf die Festigkeitsverhältnisse des Naphthalinmoleküls besonders scharf hervortreten: in Folge ihres Eintritts ist eine Aufspaltung des einen Benzolkerns ohne gleichzeitige Elimination von Kohlenstoff ermöglicht. Derartige Auflösung des Kohlenstoffringes ist — kürzlich — zuerst von Zincke und Gerland beobachtet worden — nur mit dem Unterschiede, dass es dort eines viel gewaltsameren Eingriffs in das Naphthalinmolekül bedurfte und in Folge dessen die Producte dieser Ringsprengung nicht mehr in so einfacher Beziehung zu dem ringförmigen System stehen wie bei uns. Die genannten Forscher<sup>2)</sup> erhielten aus Diamido- $\alpha$ -Naphthol — auf dem Umwege vom Naphthochinonimid sich ableitender Zwischenproducte — durch Einwirkung von Brom ein »Tribromid«  $C_{10}H_5Br_3NO_3$ , dessen Bruttoformel sie in die Zeichen  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot CBr_3 \\ \diagdown \\ C(NH) \cdot COOH \end{matrix}$  auflösen, weil durch Alkalien eine Spaltung in Bromoform, Phthalimid und Ameisensäure (deren Nachweis übrigens noch zu erbringen ist) bewirkt wird. Man sieht, dass — falls sich die Thatsache dieser Ringsprengung bestätigt — die Stelle der Aufspaltung eine andere ist wie bei uns; dort werden 2  $\beta$ , hier ein  $\alpha$  und ein  $\beta$  Kohlenstoff von einander getrennt:



<sup>1)</sup> Wenn die vier Wasserstoffatome in den stickstofffreien Benzolkern des Naphthylamins eintreten, so verändern sie den chemischen Charakter der Base wenig oder garnicht, wie die demnächst mitzutheilende Untersuchung des  $\alpha$ -Tetrahydronaphthylamins zeigt. Bamberger.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1515.

<sup>3)</sup> Wie ich aus dem mir soeben zugehenden Heft dieser Berichte (XXI, 494) ersehe, hat Zincke aus Tetrachlordiketohydronaphthalin Trichlorvinylbenzoylameisensäure  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot COOH \\ \diagdown \\ CCl = CCl_2 \end{matrix}$  erhalten: doch ist diese Säure nicht in reinem Zustand isolirt und auf ihre Formel wird lediglich aus Oxydationsproducten geschlossen.

In dem Filtrat der Orthohydrozimmtcarbonsäure findet sich noch eine zweite, durch wiederholtes Umkrystallisiren event. unter Zuhilfenahme der Baryumsalze zu reinigende, in farblosen Prismen vom constanten Schmelzpunkt  $186^{\circ}$  krystallisirende Säure, welche durch das in zolllangen, bei  $128^{\circ}$  schmelzenden Nadeln sublimirende Anhydrid sowie durch die Fluoresceïnreaction als Phtalsäure charakterisirt ist. Bei genauer Einhaltung der von uns gegebenen Vorschrift ist die Menge derselben jedoch so verschwindend, dass sie die Reindarstellung der als Hauptproduct entstehenden Orthocarbonhydrozimmtsäure durchaus nicht beeinträchtigt.

*Versuche anderer Darstellungsmethoden des hydrirten  $\beta$ -Naphtylamins.*

Zur Steigerung der Ausbeute an hydrirter Base haben wir eine grössere Reihe vergleichender Versuche ausgeführt — meist in der Absicht, durch Wahl einer höher siedenden Wasserstoffquelle die Reactionstemperatur zu steigern. Cetylalkohol, Phenol, Glycerin, Gemische von Amylalkohol und Vaseline u. a. wurden durchprobt und erwiesen sich sämmtlich aus verschiedenen Gründen als unzweckmässig. Auch Valeriansäure führte nicht zum Ziel; die Einwirkung der siedenden Säure auf Natrium ist zwar ruhig genug, um der praktischen Anwendung keine Hindernisse darzubieten; indess wird die Säure leichter reducirt als die Base; man findet sie daher zum Theil in Gestalt von Amylalkohol — der an seinem Geruch nicht zu verkennen war — wieder, während das  $\beta$ -Naphtylamin überwiegend als solches, zum kleineren Theil als Valerylverbindung aus dem Process hervorgeht. Man erhält letztere — nachdem alle basischen und sauren Producte in geeigneter Weise entfernt sind — in ätherischer Lösung, welche das — bisher nicht beschriebene — Valerylnaphtylamin bei langsamem Verdunsten in zolllangen, glasglänzenden, wasserhellen Prismen vom Schmelzpunkt  $138.5^{\circ}$  absetzt. Alkoholisches Kali zerlegt es beim Kochen in  $\beta$ -Naphtylamin und Valeriansäure.

Die Analyse ergab annähernd zur Formel  $C_{15}H_{17} - NH(CO \cdot C_4H_9)$  stimmende Werthe:

0.1457 g gaben 9.22 cem Stickstoff bei  $t = 16^{\circ}$  und  $b = 715$  mm.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO$	Gefunden
N 6.17	6.9 pCt.

Zum Schluss seien noch einige Versuche erwähnt, welche ausgeführt wurden, um die Grösse der Ausbeute in ihrer Abhängigkeit von der Art der Ausführung des Reductionsprocesses festzustellen. Man operirte vergleichsweise sowohl mit Aethyl- wie mit Amylalkohol und zwar einmal, indem das Natrium stückweis und allmählich eingetragen wurde, dann auch, indem man die alkoholische Basenlösung möglichst

schnell zur Gesamtmenge des Metalls fließen liess. Diese Versuche ergaben, dass der Amylalkohol dem Aethylalkohol — wenn es sich um den Zweck einer guten Ausbeute handelt — in Folge der höheren Reactionstemperatur weit überlegen ist; ferner, dass auch die Methode des raschen Hinzugebens der Flüssigkeit zum Natrium der anderen vorzuziehen ist — nicht nur wegen der entschieden reichlicheren Bildung von hydrirter Base, sondern auch wegen der kürzeren Zeitdauer und der grösseren Bequemlichkeit der Operation. Man wird die Zahlen der Ausbeute sicherlich noch erhöhen können, indem man den Amylalkohol durch eine Flüssigkeit höheren Siedepunkts, etwa Octylalkohol ersetzt; leider steht aber der practischen Anwendung desselben sein hoher Preis entgegen.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über hydrirtes  $\beta$ -Naphthylamin sind auch einige andere Basen reducirt worden, deren Hydroproducte demselben Typus angehören. Die Charakteristik derselben werden wir bald nachfolgen lassen.

Zum Schluss sei es gestattet, auch die

*Physiologischen Eigenschaften des Tetrahydro- $\beta$ -Naphthylamins*

mit einigen Worten zu berühren. Dieselben stehen den chemischen an Originalität nicht nach. Hr. Prof. Filehne in Breslau, welcher die Güte hatte, die bezüglichen Untersuchungen auszuführen, wird darüber an anderer Stelle ausführlich berichten. Hier mögen nur folgende, einer brieflichen Mittheilung desselben entnommene Angaben Platz finden, welche auch für den Chemiker Interesse besitzen dürften:

»Unter den physiologischen Wirkungen des Tetrahydro- $\beta$ -Naphthylamins erscheint die Mydriasis von besonderem Interesse. Bei Einträufelung z. B. einer 1—5 procentigen Lösung zeigt sich die Pupillenerweiterung nur an diesem Auge; dagegen erscheint sie auf beiden Augen, und zwar in besonders starkem Grade, sobald genügende — übrigens sehr kleine — Mengen irgendwie (z. B. nach subcutaner Injection) zur Resorption gelangt sind. Die Pupillen werden grösser als nach Atropin und eine durch maximale Gaben Atropin erweiterte Pupille wird durch Ihre Substanz noch mehr erweitert. Dieser Körper greift nicht an denselben physiologischen Punkten an, von denen aus die Tropeine die Mydriasis erzeugen: letztere lähmen die motorischen Nervenendigungen im Schliessmuskel der Pupille, während Ihre Substanz 1) bei örtlicher Anwendung auf ein Auge erregend nur auf die (sympathischen) Nervenendigungen der musculösen Erweiterungs- vorrichtung und 2) bei resorptiver Wirkung einerseits ebenda, andererseits und hauptsächlich aber auf die (im Centralnervensystem gelegenen) Centralorgane dieser (sympathischen) Endigungen und zwar eben-

falls direct erregend einwirkt. Das  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin ist der erste Körper, an welchem derartige Wirkungen bekannt werden.

Ausserdem zeigt diese Substanz auch im Circulationsapparat interessante Wirkungen, über welche ich ausführlichere Mittheilung machen werde. Viele Wirkungen, insbesondere die auf die motorische Peripherie sind fast ganz die gleichen wie die des Anilins, Acetanilids u. s. w. «

### 300. Eugen Bamberger: Zur Formulirung der Campherbasen.

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

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

Ich habe vor Kurzem darauf hingewiesen, dass »das in manchen Punkten übereinstimmende Verhalten des Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamins und des unlängst von Leuckart und Bach<sup>1)</sup> aus Campher dargestellten Bornylamins auf eine constitutionelle Zusammengehörigkeit beider Körper hinweist.«

Diese bereits dem oberflächlichen Blick auffallende Aehnlichkeit schien mit Rücksicht auf die Constitutionsfrage des Camphers bedeutungsvoll genug, um sie einer sorgfältigeren Prüfung zu unterziehen.

Dieselbe ergab in allen Punkten, welche von der vergleichenden Untersuchung berührt wurden, eine so unzweideutige Analogie des chemischen Verhaltens, dass dieselbe ohne Bedenken auf verwandte Atomgruppierung beider Körper zurückgeführt werden kann.

Vor Allem theilt das Bornylamin mit dem hydrirten  $\beta$ -Naphtylamin den eigenthümlich piperidinartigen Geruch<sup>2)</sup> und die äusserst starke Alkalität, welche sich sowohl gegen Pflanzenfarbstoffe wie gegen Ammoniaksalze und gegen Kohlensäure äussert.

Beiden gemeinsam ist ferner das Verhalten gegen Diazoverbindungen. Hydro- $\beta$ -naphtylamin vereinigt sich mit Diazobenzolchlorid, wie ich in Gemeinschaft mit Rud. Müller zeigte<sup>3)</sup>, zu einem gelben leicht zersetzlichen Oel, welches der Gruppe der von Baeyer und Jäger entdeckten aliphatischen Diazoamidverbindungen angehört; Bornylamin verhält sich ähnlich: es ist ebenso wenig der Bildung von Farbstoffen fähig wie die Naphtalinbase, sondern wird gleich dieser in ein gelbes Oel übergeführt, dessen Reactionen — ich nenne vor

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 104.

<sup>2)</sup> Ausser diesem zeigt es auch den des Camphers.

<sup>3)</sup> s. die vorangehende Abhandlung.

allem die Zersetzbarkeit durch Säuren unter Elimination des Stickstoffs — mit denen des Diazoamidotetrahydro- $\beta$ -naphthylamins die grösste Aehnlichkeit zeigen. Ich habe die Untersuchung der Bornylaminverbindung allerdings nur auf einige oberflächliche Reagenzglasversuche beschränken müssen, um nicht störend in das Arbeitsgebiet des Hrn. Leuckart einzudringen; ich hoffe aber, dass der Entdecker der Campherbase Gelegenheit haben wird, durch sorgfältiger ausgearbeitete Versuche eine Bestätigung meiner Ansicht zu liefern.

Vor allem wichtig scheint mir die Gleichartigkeit beider Körper im Verhalten gegen salpetrige Säure zu sein — deshalb vor allem wichtig, weil dieselben darin eine Sonderstellung gegenüber allen bisher bekannten organischen Basen einnehmen; denn von keiner derselben ist meines Wissens ein Nitrit erhalten worden, welches so beständig wäre, dass man dasselbe aus kochendem Wasser umkrystallisiren und in Folge dessen den Ersatz der Amid- durch die Hydroxylgruppe auf normalem Wege überhaupt nicht bewerkstelligen kann. Durch diese Indifferenz des salpetrigsauren Salzes zeichnet sich aber das hydrirte  $\beta$ -Naphthylamin<sup>1)</sup> aus und — wie mir Hr. Leuckart mittheilte — auch das Bornylamin. Der genannte Forscher hatte die Güte, auf meine Bitte seine Base den gleichen Bedingungen auszusetzen, unter welcher ich die merkwürdige Beständigkeit des salpetrigsauren Hydronaphthylamins beobachtet hatte; er schreibt darüber: »Auch mein Nitrit ist sehr beständig; ich habe es bis auf ein kleines Volum in Lösung eingedampft, ohne dass es zersetzt wurde; ebenso liessen sich nach mehrstündigem Kochen und Behandeln mit Wasserdampf noch erhebliche Mengen unzersetzten Nitrits nachweisen; dasselbe war sogar der Fall, als das Nitrit in circa 10procentiger wässriger Lösung im geschlossenen Rohr auf etwa 130° erhitzt wurde; nach vierstündigem Erhitzen waren noch erhebliche Mengen unzersetzten Nitrits nachzuweisen. Dementsprechend scheinen auch die Zersetzungsproducte, welche überhaupt entstehen, nicht normal gebildet zu werden.«

Stellt man schliesslich nach dem Zerfall<sup>1)</sup> des Tetrahydronaphthylamins in Naphtalin, Wasserstoff und Ammoniak den — von Leuckart allerdings nur vermuthungsweise ausgesprochen — des Bornylamins in Ammoniak und Campher, resp. dessen Zersetzungsproducte gegenüber (unter welcher Wallach<sup>2)</sup> auch das Cymol aufgefunden zu haben scheint), so verfügt man über eine so reichhaltige Menge gleichartiger Reactionen, dass man die Resultate, welche in Bezug auf die Constitution einer der beiden Basen gesammelt sind, ohne Bedenken auf die andere übertragen darf.

Da aber der Beweis erbracht wurde, dass Tetrahydro- $\beta$ -naphthyl-

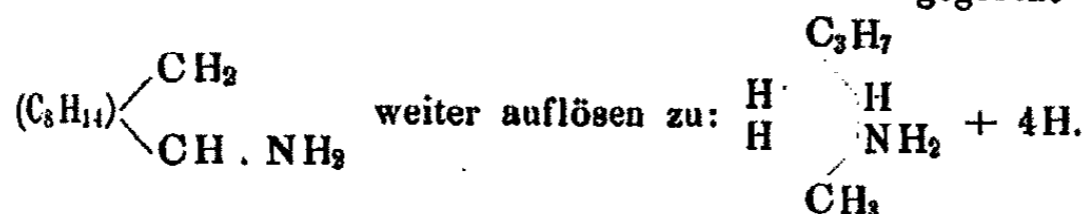
<sup>1)</sup> s. die vorangehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 230, 235.

amin im stickstoffführenden Benzolkern hydrirt ist<sup>1)</sup> und dass es seine eigenthümlichen — mit denen des Bornylamins übereinstimmen-

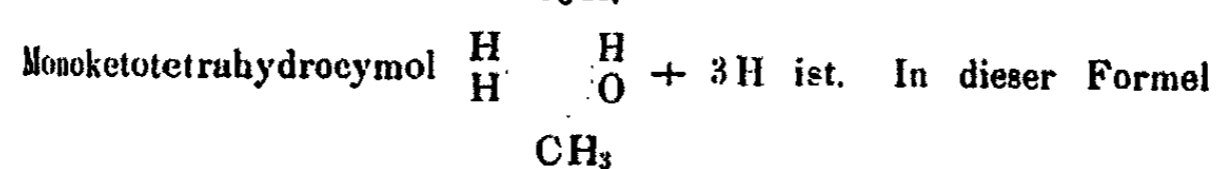
den — Functionen der Atomgruppe  $\overset{\uparrow}{\text{C}}=\text{H} \cdot \text{NH}_2$  d. h. einem mit

Wasserstoff und Amid beladenen, einem ringförmigen Atomsystem angehörenden Kohlenstoffatom verdankt, so muss man die Anwesenheit des nämlichen Atomcomplexes auch im Bornylamin annehmen und diesen Körper als das Tetrahydroderivat einer aromatischen Base betrachten, welche — bei den Beziehungen des Bornylamins zum Campher — nichts anderes als Carvacrylamine, das Anilin des Cymols, sein kann. Man darf daher die von Leuckart gegebene Formel



Da aber Leuckart gezeigt hat, dass die von ihm aufgefundene, auf der amidirenden Wirkung des Ammoniumformiats beruhende Bildungsweise aromatischer Basen in einem Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch Wasserstoff und die Amidgruppe besteht und da er Bornylamin mit Hilfe eben dieser Methode aus Campher gewonnen hat, so sind damit auch die Beziehungen dieser beiden Körper festgestellt, welche sich nur dadurch unterscheiden, dass an Stelle der Gruppe  $\overset{\text{H}}{\text{C}} < \text{NH}_2$  im einen der Carbonylcomplex im andern functionirt.

Damit scheint mir der Beweis erbracht, dass der Campher in der That — wie es längs vermuthungsweise ausgesprochen ist — ein



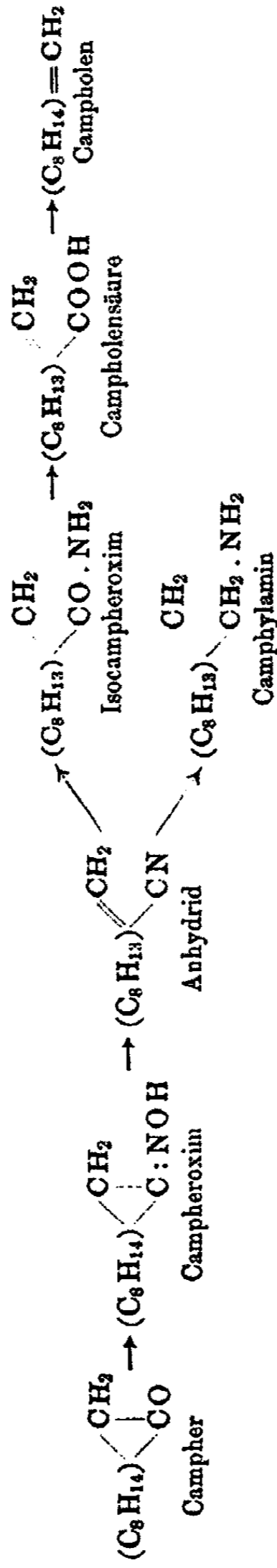
sind — ebensowenig wie in derjenigen des Bornylamins — die additionellen Wasserstoffatome placirt; ich hoffe aber, dass sich aus den Untersuchungen des Tetrahydro- $\beta$ -naphthols, welche Hrn. Dr. Lodter und mich seit einiger Zeit beschäftigen, Gesichtspunkte ergeben werden, von welchen aus auch jene Frage nach dem Ort der additionellen Wasserstoffatome im Moleküle des Camphers auf Grund von Analogieerscheinungen in der Naphtalinreihe erörtert werden kann.

Im Licht der Untersuchungen über hydrirte Naphtylamine gewinnt — glaube ich — auch die Formel der zweiten aus Campher erhaltenen Base, des dem Bornylamin isomeren Camphylamins, schärfere Umrisse als bisher. Camphylamin ist von H. Goldschmidt<sup>1)</sup> aus

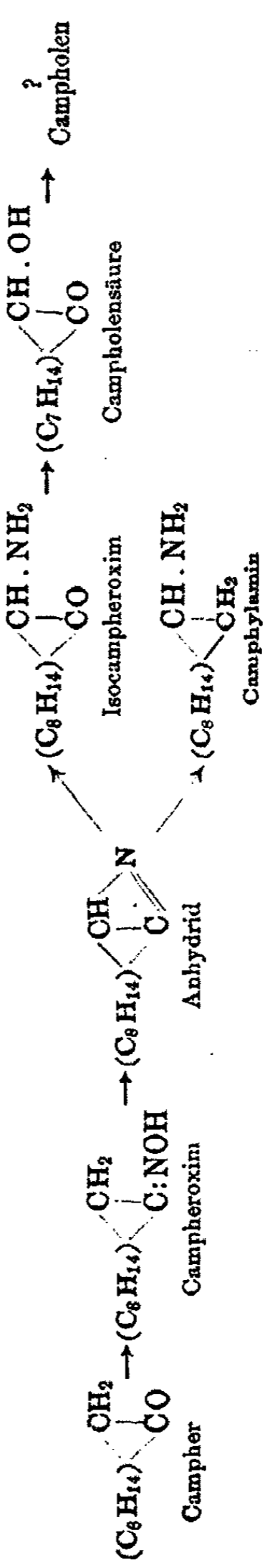
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1632 und 3297.

Campheroxim bereitet worden, dessen Anhydrid er durch Reduction in jene Base verwandelte; mit der Formel dieses Anhydrids steht und fällt daher diejenige des Camphylamins. Nun hat Goldschmidt — mit überzeugender Schärfe, wie mir scheint — nachgewiesen, dass das Campheroximanhydrid ein Nitril ist, und zwar dasjenige der Campherolensäure, welche aus jenem auf normalem Wege — durch die Zwischenstufe des betreffenden Säureamids, des »Isocampheroxims« — hervorgeht.

Goldschmidt's Interpretation aller dieser Körper ist aus Folgendem zu entnehmen;



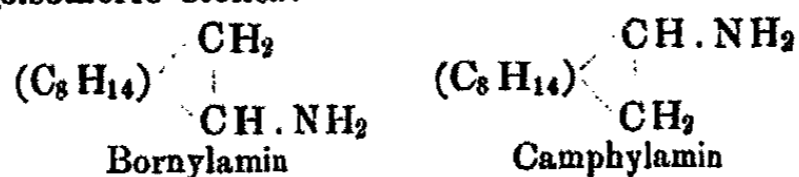
Die Beziehungen dieser Substanzen haben durch Leuckart eine andere Deutung erfahren, welche aus folgender Formelreihe ersichtlich ist:



LEUCKART, Ueber die Campherolensäure, Ber. d. chem. Gesellsch., 1884, 17, 1208.

Die Divergenz beider Auffassungen beginnt, wie man sieht, bei der Bildung des Anhydrids aus Campheroxim; Goldschmidt erblickt in diesem Process der Wasserentziehung eine Loslösung zweier vorher verbundener Kohlenstoffatome, was unter Zugrundelegung der oben befürworteten Campherformel gleichbedeutend mit einer Sprengung des Benzolringes ist, während Leuckart das Anhydrid wie die nach-

folgenden Körper noch von demselben System  $(C_8H_{14})$   $\begin{matrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{matrix}$  ableitet wie den Campher. Daher betrachtet er auch das Camphylamin als nahen Verwandten des Bornylamins, welche nach ihm im Verhältniss der Stellungsisomerie stehen:



Da aber oben für das Bornylamin die Formel eines hydrirten Carvacrylamins abgeleitet wurde, so müsste nach Leuckart auch das Camphylamin ein solches sein und — Dank der Atomgruppe

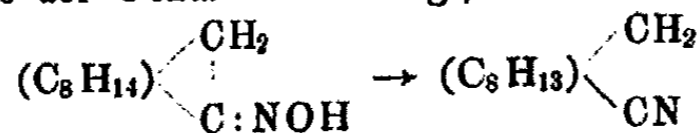
$\begin{matrix} \boxed{C=H.NH_2} \\ \text{A} \end{matrix}$  — die eigenthümlichen Functionen des hydrirten  $\beta$ -Naph-

tylamins und des Bornylamins zeigen.

Das ist jedoch nicht der Fall; Camphylamin verhält sich<sup>1)</sup>, wie mir Hr. Goldschmidt mitzutheilen die Güte hatte, wie ein aliphatisches Amin: seine Amidgruppe ist auf normale Weise und unter normalen Zersetzungserscheinungen durch Hydroxyl substituierbar.

Damit scheint mir die von Leuckart gegebene Formel des Camphylamins — und ebenso diejenige des Campheroximanhydrids und der verwandten Substanzen — von neuem widerlegt zu sein<sup>2)</sup> — von neuem, denn Goldschmidt zeigte bereits, dass die Anhydridformel Leuckart's nicht diejenigen Beziehungen zu Isocampheroxim und Campholensäure zum Ausdruck bringt, welche thatsächlich bestehen — nämlich die von Nitril, Amid und Säure.

Es sei mir zum Schluss gestattet, für die Berechtigung von Goldschmidt's Campheroximanhydridformel auch mit einem positiven Argument einzutreten. Löst man die Formeln des Oxims und Anhydrids, wie sie der Genannte vorschlägt,

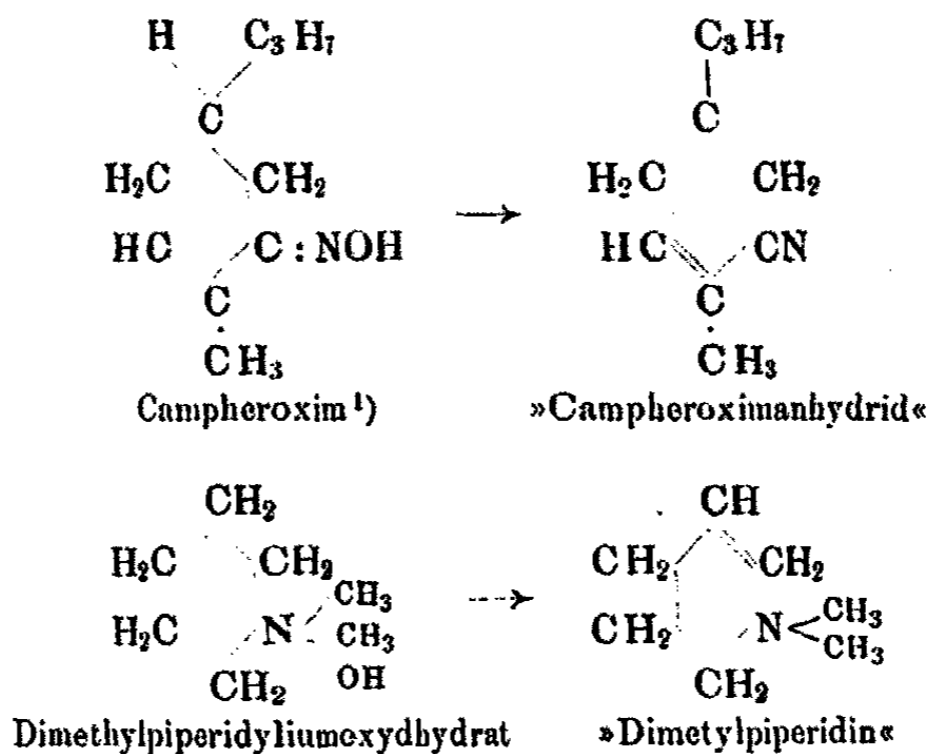


<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 485.

<sup>2)</sup> Ich hebe das besonders hervor, da Balbiano (diese Ber. XX, Ref. 215) die Resultate seiner Campheruntersuchungen in Uebereinstimmung mit Leuckart's Formeln sieht.



schematisch auf, so kann man folgendes Bild erhalten, welches den Vorgang jener Anhydridbildung als genaues Analogon der Entstehung des sogenannten Dimethylpiperidins aus Dimethylpiperidylumoxyhydrat erscheinen lässt:

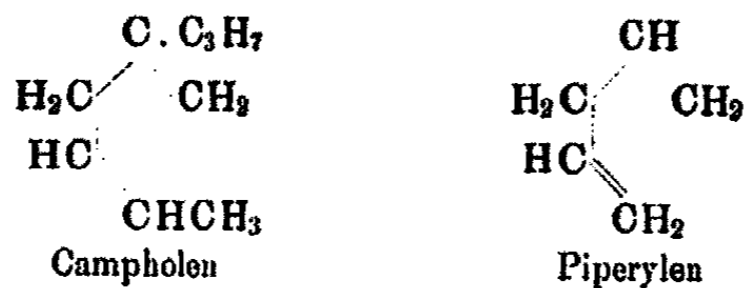


In beiden Fällen entnimmt die mit Stickstoff verbundene Hydroxylgruppe dem Kerne ein Wasserstoffatom, um mit diesem das Molekül in Form von Wasser zu verlassen und in beiden Fällen geht mit diesem Process die Sprengung des ringförmigen Systems Hand in Hand unter Bildung einer offenen Kette, an deren einem Ende in der Campherreihe die Nitrilgruppe, in der Piperidinreihe die Amidgruppe steht. Da ähnlich erfolgende Ringsprengung auch beim Tropin, Morphin, Codein, und Coniin beobachtet wurde, so wäre durch diese Betrachtungsweise eine eigenthümliche Erscheinung der Campherreihe mit einer Reihe von Processen, die sich auf ganz anderem Gebiet abspielen, unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte vereinigt.

Das Campheroximanhydrid erscheint im Gewande der oben entwickelten Formel ebensowenig als unmittelbares Derivat des Camphers wie das »Dimethylpiperidin« als unmittelbares Derivat des Piperidins. Die Analogie liesse sich natürlich auch auf die weiteren Producte des Abbaus ausdehnen und würde in folgenden, als Consequenz der

<sup>1)</sup> Die Stellung der additionellen Wasserstoffatome und damit die Vertheilung der Kohlenstoffbindungen ist selbstverständlich in obigen Formeln willkürlich gewählt, da mir diese Frage noch nicht spruchreif erscheint.

obigen erscheinenden Formeln des Campholens und Piperylens hervortreten:



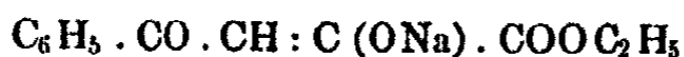
Die Untersuchungen Goldschmidt's über das Campholen werden ein Prüfstein dieser Ansicht sein, welche die beiden Kohlenwasserstoffe in dem einfachen Verhältniss der Homologie erscheinen lässt.

201. E. Brömme und L. Claisen: Ueber die Einwirkung des Oxaläthers auf Acetophenon.

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

(Eingegangen am 27. März 1888.)

Wie früher<sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, wirken Acetophenon und Oxaläther bei Gegenwart selbst sehr verdünnten alkoholischen Natriumäthylats leicht und schon in der Kälte aufeinander ein, indem sie bei Anwendung gleicher Moleküle der Reactionscomponenten zu dem Natriumsalz des Acetophenonoxaläthers oder Benzoylbrenztraubensäureäthers

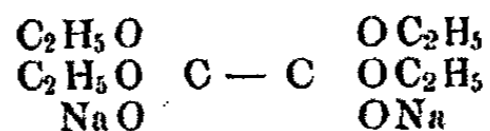


zusammentreten. Die Eigenschaften dieses Aethers und sein Verhalten gegen Eisenchlorid, Kupferacetat, Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin sind bereits beschrieben worden, ebenso sein Verhalten gegen Alkalien, durch welche er beim Erwärmen leicht in oxalsaures Salz und Acetophenon zurückgespalten wird. In der That hält es, wie wir uns durch neuere Versuche überzeugt haben, schwer, in wässerig-alkoholischer Lösung eine glatte Verseifung des Aethers zu erzielen; eine Lösung, welche auf 1 Molekül des Aethers 1 Molekül Natron enthält, bleibt bei längerem Stehen in der Kälte ziemlich unverändert, während sie, auf dem Wasserbade erwärmt, grösstentheils der oben

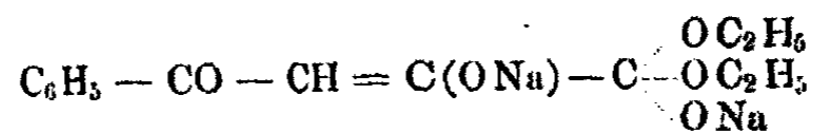
<sup>1)</sup> Beyer und Claisen, diese Berichte XX, 2178.

erwähnten Zersetzung unterliegt und nur wenig benzoylbrenztraubensaures Salz entstehen lässt. Bessere Resultate wurden durch Erwärmen des Aethers mit absolut alkoholischem Kali gewonnen, wobei nach kurzem Erhitzen eine Lösung erhalten wurde, welche auf Zusatz von Wasser fast klar blieb und mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag der Diketonsäure  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$  abschied.

Viel leichter kann diese Säure direct in der Weise gewonnen werden, dass man auf ein Gemenge gleicher Moleküle Oxaläther und Acetophenon eine alkoholische Lösung von zwei Atomen Natrium (also doppelt so viel wie bei der Bereitung des Aethers) einwirken lässt. Auch hier erstarrt die Mischung sehr bald zu einer halbfesten Masse, welche nach Auflösen in Wasser und Zufügen von Salzsäure in reichlicher Menge die Ketonsäure abscheidet. Da der Benzoylbrenztraubenäther, wie erwähnt, in der Kälte durch Alkalien nur sehr langsam verändert wird, wird man sich den Vorgang wohl so vorzustellen haben, dass der Oxaläther mit 2 Molekülen Natriumäthylat zu dem Additionsproduct



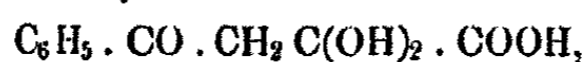
zusammentritt, welches letzteres sich mit dem Acetophenon zu dem Körper



verbindet; dieser wird dann durch die Behandlung mit Wasser in Alkohol und natriumbenzoylbrenztraubensaures Salz  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(ONa) \cdot COONa$  zerlegt, in derselben Weise, wie die früher beschriebene Doppelverbindung von Benzoeäther und Natriumäthylat durch kaltes Wasser fast vollständig in Alkohol und benzoësaures Salz zerfällt. — Für die Darstellung der Säure hat es sich am zweckmässigsten erwiesen, die Mischung von Oxaläther (1 Molekül) und Acetophenon (1 Molekül) zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von Natrium (2 Atome) in Alkohol ziemlich rasch zuzulassen zu lassen und dann noch eine halbe Stunde zu erwärmen; die so entstandene halbfeste Masse wird entweder durch Absaugen oder besser noch durch Abdampfen in einer Schale auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, in kaltem Wasser gelöst und zunächst mit Essigsäure angesäuert, wobei sich etwas Benzoylbrenztraubensäureäther so wie manchmal auch kleine Mengen des gleich zu beschreibenden Oxalyldiacetophenons abscheiden. Die aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure gefällte Säure wird abgesaugt, getrocknet und einigemal mit Chloroform ausgekocht, bis der Rückstand den richtigen Schmelzpunkt ( $156^\circ$ ) zeigt. Aus 100 g Acetophenon wurden in der Regel

120—130 g Säure, also ca. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten.

Die Säure, welche in Alkohol und Holzgeist leicht, in Benzol schwierig, in Wasser sehr schwer löslich ist, krystallisirt aus der mit Wasser versetzten heissen alkoholischen oder eisessigsäuren Lösung beim Erkalten in kurzen weissen Prismen, welche bei 156—158° unter Zersetzung und Kohlensäureabspaltung schmelzen; einige Zeit auf diese Temperatur erhitzt, hinterlässt sie ein Oel, das wahrscheinlich aus dem Benzoylaldehyd oder Condensationsproducten desselben besteht und mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Die lufttrockene Säure enthält ein Molekül Wasser, welches bei 90—100° entweicht und wohl, entsprechend der Formel



chemisch gebunden ist.

Gewichtsverlust bei 90°		Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}$	8.32    8.53	8.57 pCt.

Die Benzoylbrenztraubensäure ist, wie zu erwarten, eine sehr starke Säure, die selbst von Alkaliacetaten (namentlich beim Erwärmen) ziemlich reichlich gelöst wird, während andererseits ihre Alkalisalze nur durch einen grossen Ueberschuss von Essigsäure<sup>1)</sup> partiell zerlegt werden. Mit Alkalien scheint sie zwei Reihen von Salzen zu bilden, neutrale Salze mit 1 Atom Metall, deren Lösungen farblos, und basische Salze mit 2 Metallatomen, deren Lösungen gelb gefärbt sind. Die ersteren sind beim Kochen mit Wasser relativ beständig, während die letzteren dabei rasch in oxalsaures Salz und Acetophenon zerfallen. Das neutrale Natriumsalz scheidet sich als weisser, fast alkoholunlöslicher Niederschlag ab, wenn man der alkoholischen Lösung der Säure alkoholisches Natriumäthylat zufügt. Seine wässrige Lösung giebt mit fast allen Metallsalzen (ausser Magnesiumchlorid) Niederschläge; charakteristisch ist namentlich der durch Eisenvitriol erzeugte tiefdunkelblaue Niederschlag, der indess rasch graublau und dann bräunlich wird; in sehr verdünnter Lösung wird durch wenig Eisenvitriol eine schöne dunkelviolett-rothe, übrigens auch rasch missfarbig werdende Färbung hervorgerufen. Recht charakteristisch ist auch das Quecksilbersalz,

<sup>1)</sup> Offenbar bildet sich ein Gleichgewichtszustand, in welchem, abhängig von der Menge, beide Säuren theils in freiem Zustande, theils an Alkali gebunden vorhanden sind. Aus einer mit genügend viel Essigsäure versetzten Lösung des Natriumsalzes kann alle Benzoylbrenztraubensäure mit Aether ausgeschüttelt werden, weil hier, bei der fortwährenden Entfernung der freigemachten Säure durch den Aether, die Zersetzung des Salzes durch die Essigsäure bis zum Ende durchgeht.

welches sich auf Zufügen von Sublimatlösung (aus stark verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit) in feinen, farblosen, glänzenden Prismen abscheidet.

Benzoylanilbrenztraubensäure,  
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(NC_6H_5) \cdot COOH$

kann leicht durch mehrstündiges Erwärmen der alkoholischen Lösung der Säure mit 1 Molekül Anilin auf dem Wasserbade erhalten werden und scheidet sich beim Erkalten in citronengelben, bei 168—170° unter Zersetzung schmelzenden <sup>1)</sup> Prismen ab.

	Gefunden	Berechnet
N	5.33	5.24 pCt.

Oxalyl-Diacetophenon,  $CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$   
 $CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$

Dieses schön krystallisierende, in seinem Aussehen lebhaft an die Chinone erinnernde Tetraketon, welches zu dem kürzlich entdeckten Diacetyl in naher Beziehung steht und als ein dibenzoylirtes Diacetyl betrachtet werden kann, bildet sich, wenn man alkoholfreies Natriumäthylat (2 Mol.) mit ganz trockenem Aether übergießt und unter sorgfältigster Eiskühlung zunächst Acetophenon (2 Mol.) und darauf Oxaläther (1 Mol.) zufügt. Das nach mehrtägigem Stehen abgeschiedene gelbe Salz wird abgesaugt, in Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Tetraketon entweder durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure (bis zur sauren Reaction) oder durch lange fortgesetztes Einleiten von Kohlensäure abgeschieden. Die Ausbeute ist in diesem Falle weniger gut und beträgt nur gegen 30 pCt. des angewandten Acetophenons. Die Analysen der aus heissem Eisessig oder Chloroform umkrystallisirten und darauf bei 100° getrockneten Substanz zeigten, dass in der That das erwartete Condensationsproduct aus 2 Molekülen Acetophenon und 1 Molekül Oxaläther von der Formel  $C_{18}H_{14}O_4$  entstanden war: <sup>2)</sup>

		Gefunden			Berechnet
C	73.26	73.20	73.36	73.20	73.47 pCt.
H	4.88	5.03	4.92	4.93	4.76 »

Der Körper schmilzt bei 179—180°; in Alkohol, Aether und Ligroin ist er sehr wenig, etwas reichlicher in siedendem Benzol, am

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt dieser Säure ist merkwürdiger Weise fast derselbe wie der der  $\gamma$ -Phenylchinaldinsäure, deren Bildung wir eigentlich erwartet hatten.

<sup>2)</sup> Der Körper ist äusserst schwer verbrennlich, so dass es nöthig ist, ihn mit chromsaurem Blei im Mörser aufs innigste zu verreiben. Bei Verbrennungen im Platinschiffchen wurden stets 1—2 pCt. Kohlenstoff zu wenig erhalten.

leichtesten in heissem Eisessig und Chloroform löslich, aus welchem letzteren Lösungsmitteln er sich beim Erkalten in glänzenden, oft mehrere Centimeter langen Prismen von gelber Farbe abscheidet. In Alkalien, in Kalilauge leichter wie in Natronlauge, löst er sich mit gelber Färbung und wird durch Säuren wieder abgeschieden; beim Kochen der alkalischen Lösung wird er allmählich unter Rückbildung von Acetophenon zersetzt. Mit alkoholischem Eisenchlorid giebt er eine intensiv dunkelbraunrothe Färbung.

202. L. Claisen und L. Fischer: Ueber den Benzoylaldehyd.

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

(Eingegangen am 27. März.)

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> theilten wir mit, dass der aus Acetaldehyd und Benzoeäther, wie es scheint, nicht darstellbare Benzoylaldehyd  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$  ziemlich leicht aus Ameisenäther und Acetophenon erhalten werden kann, wenn man diese Körper bei Gegenwart alkoholischen Natriumäthylats auf einander einwirken lässt, wobei sich nach einiger Zeit das Natriumsalz des Ketoaldehyds



als weisse körnig-krystallinische Masse abscheidet.

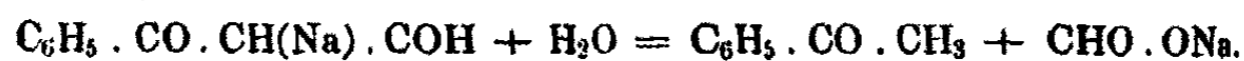
Der damals gegebenen Vorschrift zur Darstellung dieses Salzes haben wir nur noch beizufügen, dass man, da die Abscheidung ziemlich langsam erfolgt, die unter Eiskühlung bereitete Mischung zweckmässig einige (2—3) Tage an einem kühlen Orte stehen lässt, dann absaugt und die Mutterlauge durch Auswaschen erst mit Alkohol und darauf mit Aether verdrängt. Die Ausbeute ist eine ziemlich gute und beträgt circa 90 pCt. vom Gewichte des angewandten Acetophenons <sup>2)</sup>.

In trockenem Zustande ist dieses Salz ziemlich beständig und kann in gutverschlossenen Gefässen lange Zeit ohne Zersetzung auf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2191.

<sup>2)</sup> Viel rascher und fast augenblicklich erfolgt die Bildung dieses Salzes, wenn alkoholfreies Natriumäthylat mit trockenem Aether übergossen und unter sorgfältiger Abkühlung die Mischung von Acetophenon und Ameisenäther zugefügt wird. Dieses Salz ist indessen nicht so rein wie das auf obige Weise bereitete und enthält stets ameisensaures Natrium beigemengt.

bewahrt werden; an der Luft färbt es sich allmählich gelblich. In kaltem Wasser ist es ohne Zersetzung löslich; erst bei längerem Erwärmen dieser Lösung auf 100° findet Trübung und Ausscheidung eines Oeles statt, indem der Aldehyd wieder in seine Componenten Acetophenon und Ameisensäure zerfällt:



Die Lösung des Salzes, mit Essigsäure angesäuert und (bis zur Wiederauflösung des ausgeschiedenen Aldehyds) mit Alkohol versetzt, giebt mit Eisenchlorid, wie schon erwähnt, eine intensiv dunkelgelbrothe Färbung. Viel charakteristischer noch ist das Verhalten der mit viel Alkohol verdünnten wässrigen Salzlösung gegen Eisenvitriol, wodurch zunächst eine schön dunkelviolettrothe Färbung, bei weiterem Zusatz eine bordeauxrothe, stark blautichige Fällung bewirkt wird, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feiner Nadelchen erscheint. Calcium-, Strontium- und Magnesiumchlorid, nicht aber Chlorbaryum, erzeugen in der mässig concentrirten Lösung des Natriumsalzes weisse Niederschläge; Quecksilberchlorid liefert eine weisse, rasch gelb werdende Fällung, Mercuronitrat sofort einen schwarzen Niederschlag von metallischem Quecksilber. Das Silbersalz ist ein weisser oder gelblichweisser Niederschlag, der in der Flüssigkeit ziemlich beständig ist und selbst beim Erwärmen nur wenig reducirt wird, während er sich in trockenem Zustande rasch schwärzt. Zink- und Cadmiumsulfat, sowie Bleinitrat erzeugen eine weisse, Nickelchlorid eine hellgrüne, Kobaltchlorid eine röthliche, Mangansulfat eine gelbe, Eisenchlorid eine ziegelrothe Fällung.

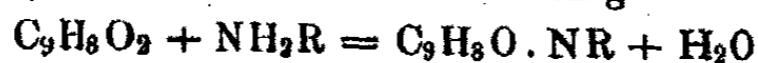
Die Kupferverbindung  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$  erhält man am schönsten durch Zufügen von Kupferacetat zu einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes, welcher zuvor so viel Alkohol zugesetzt wurde, dass nicht direct, sondern erst nach ein paar Minuten die Abscheidung des Salzes erfolgt. Auf solche Weise dargestellt, bildet das Kupfersalz kleine, dunkelolivengrüne, glänzende Prismen, die sich übrigens bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit zu zersetzen scheinen, indem kleine Gasblasen (Kohlenoxyd?) aus dem Niederschlage aufsteigen. Diesem Umstande mag es wohl zuzuschreiben sein, dass die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellungen Zahlen ergaben, die zwar annähernd, aber nicht ganz scharf mit der obigen Formel übereinstimmen:

	Gefunden			Berechnet
	60.00	59.78	59.60	
C	60.00	59.78	59.60	60.47 pCt.
H	4.18	4.24	4.06	3.92 „
Cu	17.96	17.37	17.24	17.69 „

Der freie Benzoylaldehyd scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure

als schwach gelb gefärbtes Oel ab. Man kann ihn mit Aether ausschütteln, und diese ätherische Lösung erstarrt, wenn man sie einige Zeit mit concentrirter Natriumbisulfidlösung durchschüttelt, zu einer weissen krystallinischen Doppelverbindung. Aus dem verdunsteten Aether hinterbleibt der Aldehyd als eine ölige Flüssigkeit, welche beim Aufbewahren immer dicklicher wird und sich schliesslich in einen zähen Syrup, zweifellos ein Condensationsproduct, umwandelt.

Wie schon mitgetheilt, wirken primäre aromatische Amine (Anilin, Toluidin, Naphtylamin) sehr leicht und schon in der Kälte auf den Aldehyd ein, indem nach der Gleichung



gelbgefärbte, krystallinische Verbindungen entstehen, die sehr beständig sind und weder in Säuren noch in Alkalien löslich sind. Da wiederholte Versuche, diese Verbindungen durch wasserentziehende Mittel in Chinolinbasen umzuwandeln, erfolglos blieben, scheint es uns zweifelhaft, ob diese Körper wirklich die Constitution



besitzen, die wir ihnen in unserer ersten Mittheilung beilegte. In diesem Zweifel sind wir noch dadurch bestärkt worden, dass auch secundäre Basen wie Methyl- und Benzylanilin, obwohl langsamer, mit dem Aldehyd zu ganz entsprechend zusammengesetzten Verbindungen zusammentreten.

Methylanilid des Benzoylaldehyds  $C_9H_7O.N\begin{smallmatrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . Diese Verbindung scheidet sich in weissen blätterigen Krystallen ab, wenn man der wässerig-alkoholischen Lösung des Natriumsalzes erst Essigsäure und dann Methylanilin zusetzt und die Mischung einige Zeit stehen lässt. Die anfänglich bei ca. 93° schmelzenden Blättchen verwandeln sich bei öfterem Umkrystallisiren (namentlich aus langsam verdunstenden Lösungsmitteln) in compacte, bei 103° schmelzende Krystalle, deren Analyse folgende mit der Formel  $C_{16}H_{15}ON$  übereinstimmende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	80.87	81.01 pCt.
H	6.45	6.33 >
N	6.35	5.91 >

Benzylanilid des Benzoylaldehyds  $C_9H_7O.N\begin{smallmatrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$ , in ähnlicher Weise bereitet wie die vorige Verbindung, bildet gelblichweisse, bei 130° schmelzende Krystalle.

	Gefunden	Berechnet
C	84.79	84.35 pCt.
H	6.47	6.07 >
N	4.91	4.47 >



Ammoniakverbindung des Benzoylaldehyds  $C_{18}H_{15}O_2N$ . Die ätherische Lösung des Aldehyds scheidet, wenn sie mit einer Lösung von Ammoniumacetat in Eisessig vermischt und ein paar Tage stehen gelassen wird, eine gelbe krystallinische Verbindung ab, die in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Toluol oder Xylol gereinigt wird; beim Erkalten krystallisirt sie in haarfeinen, hellgelben Prismen, welche bei  $219-220^{\circ}$  schmelzen und die Zusammensetzung  $C_{18}H_{15}O_2N$  besitzen. Der Körper scheint also nach folgender Gleichung



entstanden zu sein; seine Constitution muss vorläufig dahingestellt bleiben.

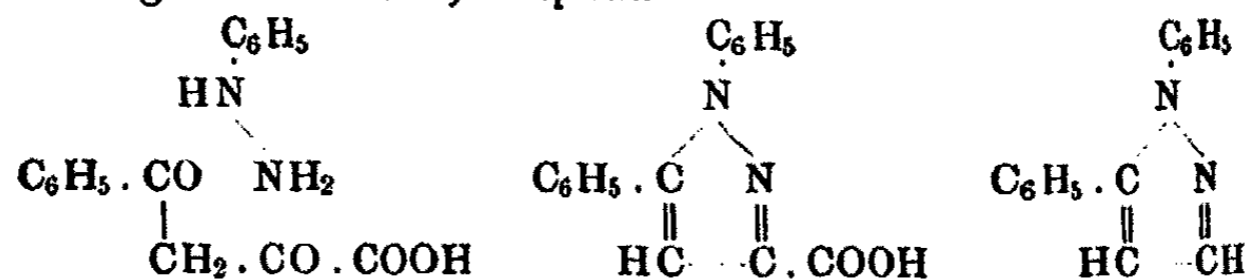
	Gefunden	Berechnet
C	77.86	77.97 pCt.
H	5.60	5.42 „
N	5.20	5.06 „

Die Benzolazoverbindung des Benzoylaldehyds  $C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CO \\ COH \end{matrix} > CH \cdot N = N \cdot C_6H_5$ , gelbrothe, bei  $103^{\circ}$  schmel-

zende Prismen, wurde von Claisen und Beyer dargestellt und findet sich in einer der folgenden Abhandlungen ausführlicher beschrieben. Da ihre Zusammensetzung diejenige des Benzoylaldehyds in willkommener Weise bestätigt, haben wir sie nochmals dargestellt und analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten:

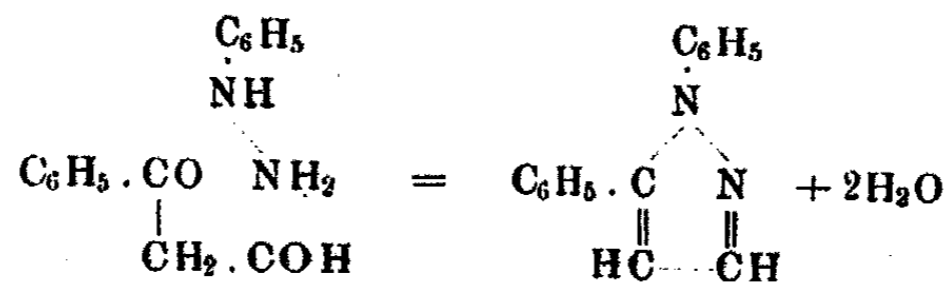
	Gefunden	Berechnet
C	71.73	71.43 pCt.
H	5.06	4.76 „
N	11.14	11.11 „

Um die Moleculargrösse des Benzoylaldehyds festzustellen und mit Sicherheit nachzuweisen, dass wirklich die Verbindung  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$  und nicht etwa ein Polymeres oder ein Condensationsproduct derselben vorlag, haben wir sie durch Einwirkung von Phenylhydrazin in das zugehörige Pyrazol (Diphenylpyrazol) übergeführt. Ein Diphenylpyrazol, dessen Bildung sehr wahrscheinlich folgendem Schema <sup>1)</sup> entspricht:

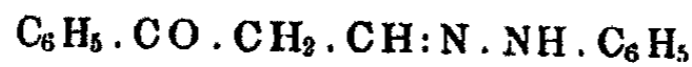


<sup>1)</sup> Diese Formulirung halten wir für die wahrscheinlichere, weil von den in der Benzoylbrenztraubensäure enthaltenen beiden Carbonylgruppen die der Carboxylgruppe benachbarte weitaus die reactionsfähigste ist und man also annehmen darf, dass der erste Eingriff der Amidogruppe des Phenylhydrazins an dieser Stelle stattfindet.

ist bereits von Beyer und Claisen<sup>1)</sup> von der Benzoylbrenztraubensäure aus erhalten worden, und mit diesem bei 335° siedenden und bei 56° schmelzenden Diphenylpyrazol hat sich das aus dem Benzoylaldehyd nach folgender Gleichung



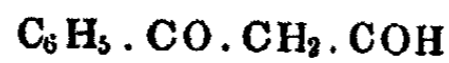
entstehende als vollkommen identisch erwiesen. Die ätherische Lösung des Benzoylaldehyds erstarrt auf Zufügen von Phenylhydrazin sehr bald zu einer bei 118—120° schmelzenden, weissen, krystallinischen Masse, die jedenfalls das Phenylhydrazid des Benzoylaldehyds



darstellt. Dieser Körper, wenn er destillirt wird, spaltet zunächst Wasser ab und verwandelt sich in ein dickflüssiges Oel, welches ganz constant bei 334—336° überging und nach Zufügen eines Kryställchens des früher erhaltenen Diphenylpyrazols sofort zu einer krystallinischen, bei 55—56° schmelzenden Masse erstarrte. Diese Eigenschaften des Körpers und eine Stickstoffbestimmung liessen keinen Zweifel, dass in ihm wirklich das von Beyer und Claisen erhaltene Diphenylpyrazol vorlag.

	Gefunden	Berechnet
N	13.01	12.73 pCt.

Durch diesen Nachweis der Identität beider Pyrazole darf man wohl als nachgewiesen betrachten, dass die aus Acetophenon und Ameisensäureäther in der Form ihres Natriumsalzes entstehende Verbindung wirklich ein in der Methylgruppe formylirtes Acetophenon darstellt. Die weitere Frage, ob hier die normale Verbindung



oder ihre Pseudoform

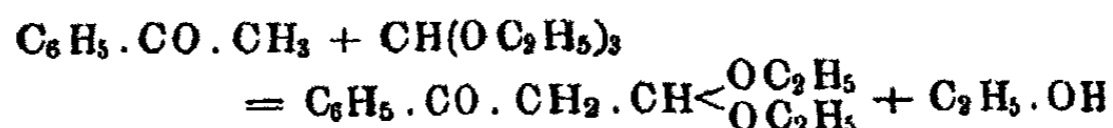


vorliegt, kann erst später und im Zusammenhang mit anderen Arbeiten entschieden werden.

Da der Benzoylaldehyd selbst wenig beständig ist, haben wir versucht, ob sich aus Orthoameisensäureäther und Aceto-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2186.

phenon das wahrscheinlich beständigere Acetal desselben würde bereiten lassen:



Beide Körper wurden zunächst für sich, dann mit Essigsäureanhydrid auf 140° im geschlossenen Rohr erhitzt, aber in keinem von beiden Fällen eine Einwirkung beobachtet. Erst als wir statt des Essigsäureanhydrids Acetylchlorid zusetzten, fand schon in der Kälte eine sehr lebhaft, selbst durch starkes Abkühlen kaum zu mässige Reaction statt, die weder durch die Einwirkung des Acetylchlorids auf das Acetophenon, noch auf den Orthoameisensäureäther bedingt sein konnte, da auf keinen dieser beiden Körper Acetylchlorid in irgendwie lebhafterer Weise einwirkt. Aus der stark braungefärbten Flüssigkeit schied sich beim Erkalten in reichlicher Menge ein krystallinischer Körper ab, welcher in Alkohol äusserst schwierig, in heissem Essigäther etwas leichter löslich war und aus letzterem beim Erkalten in schönen, glänzenden, farblosen Prismen auskrystallisirte, die den Schmelzpunkt 169—170° zeigten. Diese Eigenschaften des Körpers sowie seine Analyse liessen sofort erkennen, dass hier Triphenylbenzol vorlag, das sich in schon bekannter Weise aus dem Acetophenon durch Zusammentritt dreier Moleküle gebildet hatte.

	Gefunden	Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>18</sub>
C	93.71	94.12 pCt.
H	5.96	5.88 »

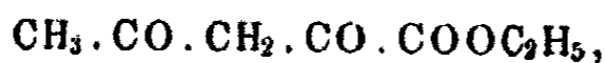
Wodurch eigentlich hier die leichte Umwandlung des Acetophenons zu Triphenylbenzol bewirkt wird, vermögen wir nicht zu sagen. Weder Orthoameisensäureäther allein noch Acetylchlorid wirken in solcher Weise auf Acetophenon ein, ebensowenig ein Gemenge von Acetylchlorid und gewöhnlichem Ameisensäureäther. Es scheint also diese kräftige condensirende Wirkung in der That durch die gleichzeitige Anwesenheit beider Agentien bedingt zu sein und wir wollen versuchen, ob andere aromatische Ketone, wie Desoxybenzoin u. s. w. sich unter denselben Bedingungen mit gleicher Leichtigkeit in Kohlenwasserstoffe umwandeln lassen.

203. L. Claisen und N. Stylos: Ueber die Einwirkung  
des Oxaläthers auf Aceton.

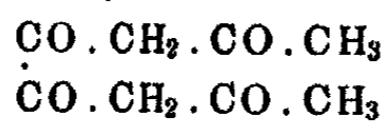
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 27. März.)

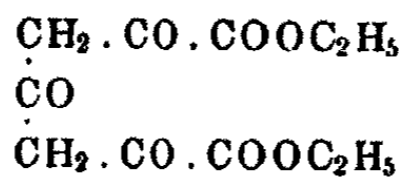
Wie das Acetophenon, so vermag sich auch das Aceton in doppelter Weise mit dem Oxaläther zu verbinden, indem entweder ein Molekül oder zwei Moleküle des Ketons mit dem Oxaläther in Reaktion treten. Im ersteren Falle entsteht der schon in einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> beschriebene Acetonoxaläther oder Acetbrenztraubensäureäther



im letzteren Falle das Oxalyldiaceton



Das dritte der Theorie nach mögliche Condensationsproduct, den Acetondioxaläther:



haben wir bisher nicht erhalten können und halten es auch aus theoretischen Gründen <sup>2)</sup> nicht für wahrscheinlich, dass derselbe sich auf diesem Wege wird gewinnen lassen.

Was zunächst den Acetonoxaläther betrifft, so haben wir aus demselben noch die Kupferverbindung bereitet, welche sich auf Zufügen von Kupferacetat zu der wässrig-alkoholischen Lösung des Aethers in hellgrünen Nadelchen abscheidet und die Zusammensetzung  $(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Cu}$  besitzt:

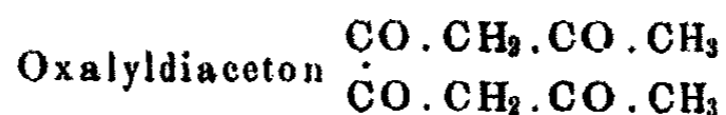
	Gefunden		Berechnet
C	44.86	—	44.54 pCt.
H	5.02	—	4.77 „
Cu	16.68	16.75	16.76 pCt.

Eine sehr charakteristische Farbreaction tritt ein, wenn Acetonoxaläther mit Eisessig und etwas festem Natriumacetat gekocht wird;

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2188.

<sup>2)</sup> Weil bei der nochmaligen Behandlung des Acetonoxaläthers mit einem zweiten Molekül Oxaläther der Aethyloxalylrest wahrscheinlich eher in die reaktionsfähigere Methylengruppe, als in die Methylgruppe eintreten wird. Vergl. die Anmerkung in der früheren Abhandlung, diese Berichte XX, 652.

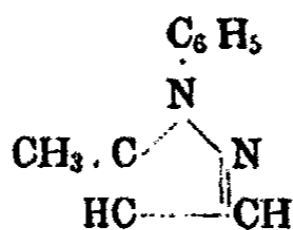
die Flüssigkeit nimmt dann eine schöne blauviolette Färbung, ähnlich der des Kaliumpermanganats, an. Ueber die Ursache dieser merkwürdigen Farbreaction haben wir noch keine Versuche angestellt.



Dieses Tetraketon, welches auch als diacetyliertes Diacetyl betrachtet werden kann, wurde von Hrn. Brömme in folgender Weise erhalten. Zu einer Mischung von alkoholfreiem Natriumäthylat (2 Molekülen) mit der zehn- bis zwanzigfachen Menge trockenen Aethers wurde unter starker Abkühlung zunächst das Aceton (2 Moleküle) und dann der Oxaläther (1 Mol.) zugefügt und das Ganze ein paar Tage stehen gelassen. Die dann entstandene gelbe Natriumverbindung wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Essigsäure zersetzt, woraus sich das Oxalyldiaceton als weisse, prismatisch-krySTALLINISCHE Masse abschied. Die Verbindung schmilzt bei 120—121°; in Alkohol, Aether und Chloroform ist sie ziemlich leicht, in Ligroin und kaltem Wasser schwieriger löslich; mit alkoholischem Eisenchlorid giebt sie eine dunkelbraunrothe Färbung. Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende mit der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	56.42	56.47 pCt.
H	5.86	5.88 „

Aus dem Acetonoxaläther haben wir durch Einwirkung von Phenylhydrazin den Methylphenylpyrazolcarbonsäureäther  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , daraus durch Verseifung die freie Carbonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2 \cdot \text{COOH}$  und aus letzterer durch Kohlensäureabspaltung das Methylphenylpyrazol  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$  dargestellt. Die Kenntniss dieses letzteren Körpers war uns von Wichtigkeit, da nach den bei dem Acetophenonoxaläther und Benzoylaldehyd gemachten Erfahrungen dieses Pyrazol mit dem aus dem Acetessigaldehyd erhaltbaren Methylphenylpyrazol



identisch sein sollte. (Vergl. die nächste Abhandlung.)

Der Methylphenylpyrazolcarbonsäureäther,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , welcher leicht durch Kochen des Acetonoxaläthers mit Phenylhydrazin

in Eisessiglösung und nachheriges Ausfällen mit Wasser erhalten werden kann, ist ein dickliches, nicht destillierbares Öl. Durch wässrig alkoholische Natronlauge wird derselbe leicht verseift und aus der durch Abdampfen vom Alkohol befreiten Lösung fällt Salzsäure eine weisse, krystallinische, bei 96° schmelzende Säure, welche (ebenso wie die früher beschriebene Diphenylpyrazolcarbonsäure) Krystallwasser oder Krystallalkohol zu enthalten scheint, da nach längerem Trocknen (bei 80—90°) der Schmelzpunkt allmählich auf 134 bis 136° steigt.

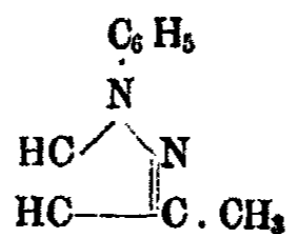
Die getrocknete Säure ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$
C	65.09	65.35 pCt.
H	4.98	4.95 »
N	13.99	13.86 »

Beim Erhitzen spaltete die Säure zunächst (bei 200—210°) Kohlensäure ab und hinterliess ein Öl, welches bei 256—257° unzersetzt überdestillirte und sich bei der Analyse als das erwartete Methylphenylpyrazol zu erkennen gab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$
C	75.44	75.95 pCt.
H	6.59	6.33 »
N	17.62	17.72 »

Das spezifische Gewicht dieses Pyrazols wurde (bei 15°) zu 1.085 gefunden; in einer Kältemischung erstarrte es, verflüssigte sich aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder. Es scheint daher mit dem krystallinischen Methylphenylpyrazol isomer zu sein, welches Knorr<sup>1)</sup> aus dem Acetessigätherpyrazolon erhielt und welches nach ihm die Constitution



besitzt.

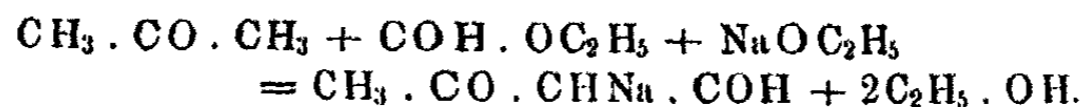
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 202.

204. L. Claisen und N. Stylos: Ueber den Acetessigaldehyd,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ .

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

(Eingegangen am 27. März.)

Nachdem frühere Versuche, diesen der Acetessigsäure entsprechenden Aldehyd<sup>1)</sup> aus der Acetonoxalsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , durch Abspaltung von Kohlensäure zu gewinnen, nicht zum Ziel geführt, haben wir neuerdings gefunden, dass derselbe ziemlich leicht auf directerem Wege durch Einführung der Formylgruppe in das Aceton erhalten werden kann. Uebergiesst man feingepulvertes alkoholfreies Natriumäthylat (1 Molekül) mit der etwa zehnfachen Menge trocknen Aethers und fügt unter stetem Schütteln und sorgfältiger Abkühlung (durch eine Kältemischung) ein Gemenge von Aceton (1 Molekül) und Ameisenäther (ebenfalls 1 Molekül) hinzu, so erstarrt das Ganze nach kurzer Zeit zu einer halbfesten weissen Masse, welche im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Acetessigaldehyds,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COH}$ , besteht:



Nach 12 stündigem Stehen wird das Salz abgesaugt, gut mit Aether ausgewaschen und auf Tellern im Exsiccator getrocknet, da es an der Luft bald zerfliesst. Die Umsetzung erfolgt ziemlich glatt; aus 58 g Aceton<sup>2)</sup> (soviel lässt sich bequem in einer Portion verarbeiten) wurden in der Regel 50 g des trocknen Salzes erhalten.

Von den Salzen des Ketoaldehyds haben wir bisher nur die Kupferverbindung,  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$ , näher untersucht, welche in Wasser ziemlich löslich ist und sich daher nur abscheidet, wenn eine sehr concentrirte wässrige Lösung des Natriumsalzes mit der äquivalenten Menge Kupferacetat versetzt und eine Zeit lang stehen gelassen wird. Aus der tief dunkelgrünen Lösung krystallisirt dann allmählig das Kupfersalz in hellblauen Nadelchen aus, welche in siedendem Benzol und Aether ziemlich leicht, in kaltem sowie in Ligroin schwerer löslich sind. Das umkrystallisirte und im Vacuum bei 100° getrocknete

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung Acetessigaldehyd scheint uns für diesen Körper zweckmässiger als die einfachere »Acetylaldehyd«, welche zu Verwechslungen mit dem Acetaldehyd Veranlassung geben könnte. Seiner Bildungsweise gemäss könnte der Körper auch als Formylaceton bezeichnet werden.

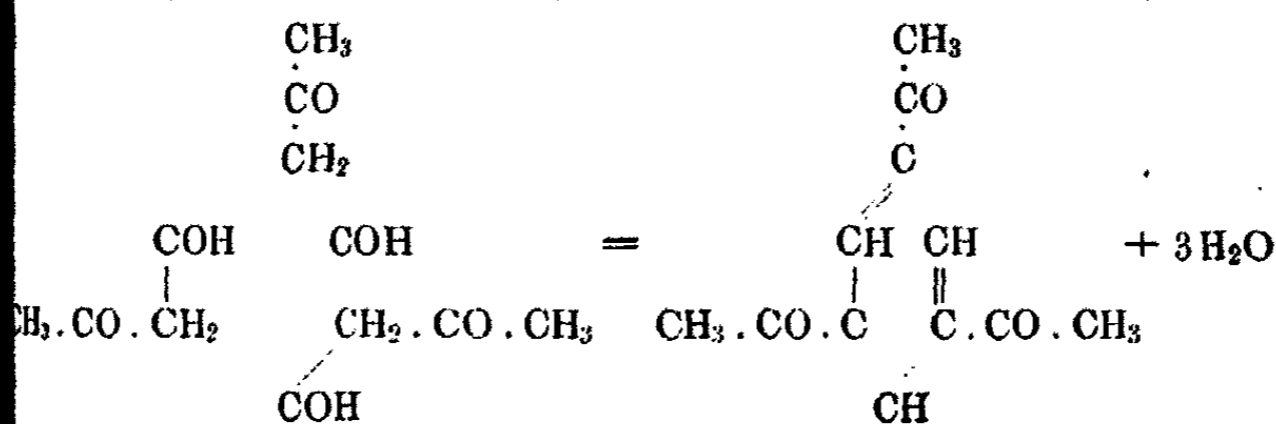
<sup>2)</sup> Es ist nicht nöthig, völlig reines Aceton (aus der Bisulfitverbindung) anzuwenden: es genügt das Kahlbaum'sche Aceton mittlerer Qualität (Siedepunkt 56—58°).

Salz ergab bei der Analyse folgende mit der Formel  $C_8H_{10}O_4Cu$  übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	41.17	41.17 pCt.
H	4.60	4.29 »
Cu	26.95	27.10 »

Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und aus dieser Lösung wird durch Essigsäure oder Salzsäure direct wenigstens nichts abgeschieden. Essigsäures Anilin, Toluidin und Naphtylamin bewirken die sofortige Ausfällung anilidartiger Verbindungen, welche jedenfalls denen des Benzoylaldehyds analog zusammengesetzt sind. Zusatz von Essigsäure, Alkohol und Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Natriumsalzes eine intensive dunkelgelbrothe Färbung.

Der Ketoaldehyd selbst ist nicht isolirbar, da er, wenn man ihn durch Essigsäure freimacht, unter Zusammentritt dreier Moleküle rasch in das symmetrische Triacetylbenzol,  $C_6H_3(C_2H_3O)_3$ , übergeht:



Zur Darstellung dieses Triketons ist die vorherige Isolirung des Natriumsalzes nicht erforderlich; man braucht nur Ameisenäther, Aceton und Natriumäthylat in der beschriebenen Weise auf einander einwirken zu lassen und dieser Mischung nach längerem Stehen Eiswasser zuzufügen, möglichst wenig, damit eine sehr concentrirte Lösung des Natriumsalzes erhalten wird. Das Salz löst sich dann auf und man erhält zwei klare Schichten, deren obere ätherische von der unteren wässrigen getrennt wird. Die letztere, wenn sie mit der äquivalenten Menge Eisessig versetzt und ein paar Stunden stehen gelassen wird, erstarrt zu einem von röthlicher Mutterlauge durchtränkten Krystallbrei, welchen man absaugt und mit Wasser und schliesslich mit Alkohol auswäscht. Das Triacetylbenzol bildet weisse, bei  $162-163^\circ$  schmelzende Nadelchen, welche in Alkohol, Aether und Wasser schwierig, in Eisessig leicht löslich sind. Die Analysen der aus siedendem Wasser umkrystallisirten Verbindung ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}O_3$
C	70.20	70.41	70.59 pCt.
H	5.92	6.04	5.88 »



Dass hier in der That symmetrisches Triacetylbenzol vorlag, konnte leicht durch Ueberführung desselben in Trimesinsäure nachgewiesen werden. Mässig concentrirte Salpetersäure löst die Verbindung anfangs unzerstört auf; nach kurzem Erhitzen tritt eine lebhaft Reaction ein und es scheidet sich eine krystallinische Masse ab, welche grösstentheils aus Trimesinsäure besteht. Das daraus bereitete Baryumsalz zeigte, nachdem es einige Male mit siedendem Wasser ausgekocht war, den Baryumgehalt des trimesinsäuren Baryums,  $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$ :

Gefunden	Berechnet
Ba · 48.27	48.75 pCt.

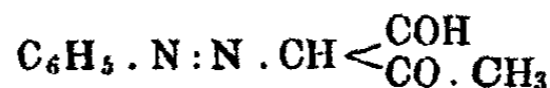
Um ganz sicher zu gehen, wurde aus diesem Baryumsalz noch der Trimesinsäuretrimethyläther bereitet, welcher in Uebereinstimmung mit Piutti's<sup>1)</sup> Angabe bei 142—143° schmolz.

Diese so leicht stattfindende Umwandlung des Acetessigaldehyds in Triacetylbenzol entspricht der von Piutti<sup>1)</sup> beobachteten Condensation des Formylessigäthers zu Trimesinsäureäther. Beide Körper, der Formylessigäther und der Acetessigaldehyd, können als Aldehyd-derivate betrachtet werden, der eine als acetylrirter, der andere als carboxäthylirter Acetaldehyd:



danach scheint also allgemein die Condensation zu Benzol resp. Benzolderivaten, welche beim Aldehyd selbst bisher nicht erzielt werden konnte<sup>2)</sup>, mit Leichtigkeit dann einzutreten, wenn im Aldehyd ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch ein Radical von stark saurem Charakter ersetzt ist.

Von anderen Abkömmlingen des Acetessigaldehyds wurde durch C. Beyer noch die Benzolazoverbindung



dargestellt<sup>3)</sup>. Wir haben diese Verbindung, einen schönkrystallisirenden, bei 117—118° schmelzenden Körper nochmals bereitet und bei der Analyse folgende, die Zusammensetzung des Ketoaldehyds in erwünschter Weise bestätigende Zahlen erhalten:

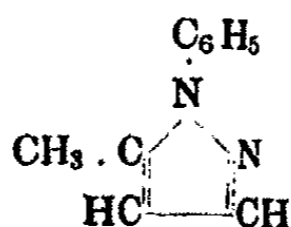
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_2$
C	63.02	63.16 pCt.
H	5.50	5.26 >
N	14.96	14.74 >

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 539.

<sup>2)</sup> Vergl. namentlich Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 162, 90.

<sup>3)</sup> Diese und andere Azoverbindungen werden in einer späteren Abhandlung ausführlicher beschrieben werden.

Da der Aldehyd selbst in freiem Zustande nicht zu erhalten war, haben wir uns zur Feststellung seiner Moleculargrösse desselben Verfahrens bedient wie bei dem Benzoylaldehyd, indem wir ihn in das entsprechende Pyrazolderivat überführten. Zur Darstellung dieses Pyrazols, welches sehr wahrscheinlich die Formel



besitzt und daher nach Knorr's Nomenclatur<sup>1)</sup> als (1) Phenyl (5) Methylpyrazol zu bezeichnen wäre, ist gleichfalls die Isolirung des Natriumsalzes nicht erforderlich. Man bereitet sich nach dem schon angegebenen Verfahren eine concentrirte wässrige Lösung des Salzes, die allerdings in diesem Falle, um alles Aceton zu entfernen und die Bildung des Aceton-Phenylhydrazids zu vermeiden, zweckmässig noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt wird. Zu dieser wässrigen Lösung wird zunächst unter Eiskühlung die berechnete Menge Eisessig und darauf die wässrig-essigsame Lösung des Phenylhydrazins zugefügt, worauf sich sofort unter merklicher Erwärmung ein Oel auf der Oberfläche abscheidet. Aus diesem konnte durch mehrmaliges Destilliren leicht eine constant bei 254—257° siedende, chinolinartig riechende, farblose Flüssigkeit isolirt werden, welche die Pyrazolreaction in schönster Weise zeigte und die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$  besass:

	Gefunden	Berechnet
C	75.82	75.95 pCt.
H	6.48	6.33 »
N	18.01	17.72 »

Im Siedepunkt und sehr annähernd auch im specifischen Gewicht (1.081) stimmt also dieses Pyrazol mit dem Methylphenylpyrazol überein, welches aus dem Acetonoxaläther erhalten und dessen specifisches Gewicht zu 1.085 gefunden wurde. Es zeigte sich indess, dass beim längeren Aufbewahren die erstere (aus dem Ketoaldehyd dargestellte) Verbindung zu einer krystallinischen, bei 36—37° schmelzenden Masse erstarrte, während das aus dem Acetonoxaläther erhaltene Pyrazol, wie bereits mitgetheilt, nur in einer Kältemischung fest wurde und bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder schmolz. Ob diese geringen Abweichungen nur von einer Verunreinigung des letzteren Körpers herrühren oder ob wirklich zwei isomere Verbindungen vor-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 144.

liegen, muss vorläufig dahingestellt bleiben; das erstere halten wir für wahrscheinlicher, da im Falle des Benzoylaldehyds und des Acetophenoxaläthers die beiden Pyrazole sich als identisch erwiesen<sup>1)</sup>.

Homologe des Acetons, welche noch eine mit dem Carbonyl direct verbundene Methylgruppe enthalten, können nach dem beschriebenen Verfahren ebenfalls leicht in die Natriumsalze von Ketoaldehyden verwandelt werden. Die folgenden Verbindungen sind auf unseren Wunsch von Hrn. Meyerwitz dargestellt und vorläufig durch Ueberführung in die entsprechenden Pyrazole charakterisirt worden.

Natriumsalz des Propionylaldehyds  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COH}$  (aus Ameisenäther und Methyläthylketon). Das entsprechende Pyrazol  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$  (Aethylphenylpyrazol) bildet eine farblose, bei 273—275° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.064 bei 15°.

	Gefunden		Berechnet
C	76.78	76.83	76.74 pCt.
H	6.87	6.93	6.98 „
N	16.41	16.35	16.28 „

Natriumsalz des Butyrylaldehyds  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COH}$  (aus Ameisenäther und Methylpropylketon). Die Kupferverbindung dieses Ketoaldehyds krystallisirt in grüneren flachen Prismen, welche in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwerer löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
Cu	21.92	21.85 pCt.

Das Pyrazol  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$  ist ein farbloses Oel, welches bei 279—281° siedet; specifisches Gewicht bei 15° = 1.0435.

	Gefunden		Berechnet
C	77.30	77.15	77.42 pCt.
H	7.81	7.74	7.53 „
N	15.37	15.62	15.05 „

Natriumsalz des Heptylaldehyds  $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COH}$  (aus Methylhexylketon und Ameisenäther). Das daraus

<sup>1)</sup> Falls beide Körper isomer sind, müsste der eine mit dem Methylphenylpyrazol identisch sein, welches Knorr aus dem Acetessigäther-Pyrazolon durch Reduction mit Zinkstaub erhalten, aber nicht eingehend genug beschrieben hat, um einen Vergleich zu ermöglichen; das andere müsste mit dem Methylphenylpyrazol identisch sein, das sich nach dem zweiten von Knorr angegebenen Verfahren vom Crotonaldehyd aus würde darstellen lassen. (Vergl. Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 202).

dargestellte Pyrazol  $C_{15}H_{20}N_2$  ist ein dickflüssiges, bei 318—320° siedendes Oel.

	Gefunden	Berechnet
C	78.82	78.95 pCt.
H	9.00	8.77 >
N	12.43	12.28 >

205. L. Claisen und O. Lowman: Zur Kenntniss  
[des Benzoylacetons.

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

(Eingegangen am 27. März.)

Die Leichtigkeit, mit welcher sich nach dem kürzlich von uns beschriebenen Verfahren<sup>1)</sup> die  $\beta$ -Diketone aus Säureäthern und einfachen Ketonen bereiten lassen, veranlasste uns diese Klasse von Körpern etwas eingehender zu untersuchen und namentlich festzustellen, ob sie in der That, entsprechend der Formel  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$ , wirkliche Doppelketone mit 2 Carbonylgruppen oder, wie dies ihre Bildungsweise einigermaassen wahrscheinlich macht, phenolartige Verbindungen  $R \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot R$  sind.

Für diese letztere Auffassung schien uns namentlich ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu sprechen, womit sich nach Ceresole's Untersuchungen<sup>2)</sup> das Benzoylacetone nur zu einem Mono-, und nicht, wie man dies bei dem Vorhandensein von 2 Carbonylgruppen nach Victor Meyer's Regel erwarten sollte, zu einem Dioxim verbindet. Dadurch unterscheidet sich, wie Ceresole ausdrücklich hervorhebt, das Benzoylacetone sehr wesentlich von solchen Diketonen, welche wie das Benzil, die Dioxyweinsäure, das Phenanthrenchinon u. s. w. die Carbonylgruppen in benachbarter Stellung enthalten, und man könnte hiernach in der That geneigt sein, dem Benzoylacetone die Formel  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot CH_3$  und seinem Monoxim die Formel  $C_6H_5 \cdot C(NO) \cdot CH : C(OH) \cdot CH_3$ <sup>3)</sup> zuzuerkennen, wenn nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 651, 655, 2178, 2188, 2191, 2194.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 812.

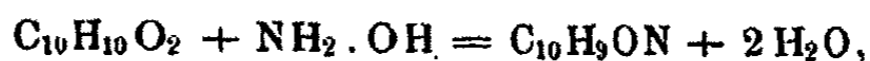
<sup>3)</sup> Respective die isomeren Formeln  $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot CH_3$  und  $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(NO) \cdot CH_3$ .

andererseits die von Ceresole angegebenen Eigenschaften des Monoxims einer solchen Auffassung sehr deutlich widersprechen. Auffällig vor Allem ist die weder mit Ceresole's noch mit der eben angeführten Formel in Einklang zu bringende vollkommene Unlöslichkeit des Körpers in Alkalien; ferner seine grosse Beständigkeit, vermöge deren weder Benzoesäure noch Essigsäure in glatter Weise abgespalten werden konnte; am meisten aber befremdete uns die Thatsache, dass der Körper, als wir ihn destillirten, fast unzersetzt bei 262—264° überging und ein wasserhelles Destillat lieferte, welches sogleich wieder erstarrte und sich mit der nichtdestillirten Verbindung als identisch erwies.

Etwas abweichend von Ceresole haben wir uns den Körper in der Weise bereitet, dass wir durch Zusammenmischen von Essigäther, Acetophenon und Natriumäthylat das Natriumsalz des Benzoylacetons darstellten, dieses in Wasser lösen und mit der äquivalenten Menge von salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade erwärmen<sup>1)</sup>. Nach dem Erkalten wurde, zur sicheren Entfernung des Benzoylacetons, noch sehr viel überschüssige Natronlauge zugefügt, das krystallinisch ausgeschiedene Product abfiltrirt und einigemal aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung schmolz, in naher Uebereinstimmung mit Ceresole's Angabe (66°), bei 67—68° und besass auch sonst alle von ihm angegebenen Eigenschaften. Dagegen zeigte die Analyse sofort, dass der Körper nicht die Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}O_2N$ , sondern die Formel  $C_{10}H_9ON$  besass, dass also kein eigentliches Monoxim, sondern eine um 1 Molekül Wasser ärmere Verbindung vorlag. Der Irrthum Ceresole's ist übrigens leicht erklärlich, da er die Zusammensetzung des Körpers nur aus dem Stickstoffgehalt herleitete und dieser in der That für beide Verbindungen annähernd derselbe ist.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{10}H_9ON$	für $C_{10}H_{11}O_2N$
C	75.75	75.47	67.80 pCt.
H	5.92	5.66	6.21 >
N	8.94	8.81	7.91 >

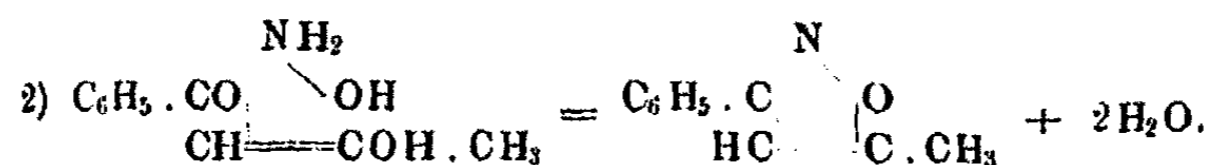
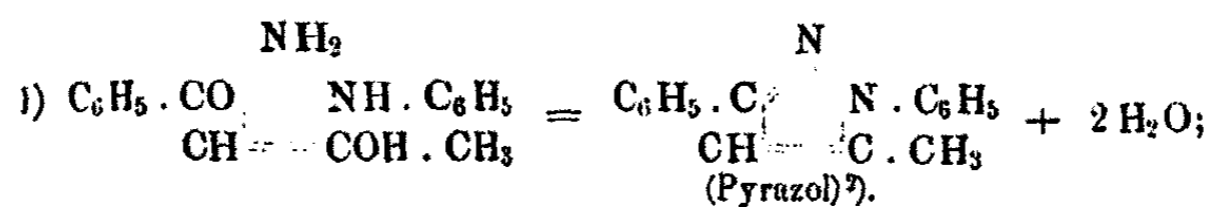
Die Verbindung ist also durch Zusammentritt eines Moleküls Benzoylacetons mit einem Molekül Hydroxylamin unter Austritt zweier Moleküle Wasser entstanden:



also nach demselben Schema, wie es der Einwirkung des Phenyl-

<sup>1)</sup> Die Ausbeute ist nur eine mässige und vielleicht besser bei dem von Ceresole angewandten Verfahren, welcher nicht freies, sondern salzsaures Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf das Doppelketon einwirken liess.

hydrazins <sup>1)</sup> auf Benzoylacetone und der dabei stattfindenden Pyrazolbildung zu Grunde liegt. Nach dieser durchaus analogen Bildungsweise sowie namentlich nach der grossen Beständigkeit des Körpers halten wir es für kaum zweifelhaft, dass derselbe den Pyrazolen analog constituirt ist und sich nach einem ähnlichen Reactionsmechanismus bildet wie jene:



Näheres über diese und ähnliche Verbindungen, die sich in gewissem Sinne als die Muttersubstanzen der Pyrazole betrachten lassen und die wir daher als Monazole zu bezeichnen vorschlagen, hoffen wir bald mittheilen zu können. Auch den aus Acetessigäther und Hydroxylamin entstehenden  $\beta$ -Nitrosobuttersäureäther gedenken wir in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, um festzustellen, ob er beim Erhitzen oder bei der Einwirkung alkoholentziehender Mittel sich zu einem den Pyrazolen entsprechenden ringförmigen Gebilde zusammenschliesst.

#### Homologe des Benzoylacetons von der Formel CHR

scheinen sich nur schwierig bereiten zu lassen. Als wir Natriumbenzoylacetone mit Alkohol und Jodäthyl längere Zeit (bis zur neutralen Reaction) auf dem Wasserbade erwärmten, bestand das Einwirkungsproduct im Wesentlichen aus einem bei 200—220° siedenden Oel, während höhersiedende Verbindungen nur in geringer Menge entstanden waren. Keine besseren Resultate wurden erhalten, als wir Benzoylacetone in alkoholischem Kaliumäthylat lösten und diese Mischung mit Jodäthyl erwärmten, wobei wiederum als Hauptproduct das bei 200

<sup>1)</sup> Auch die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die  $\beta$ -Diketone ist anfänglich (durch Gevekoht) unrichtig interpretirt worden, bis E. Fischer nachher den Sachverhalt aufklärte.

<sup>2)</sup> Oder die isomeren Formen; vergleiche die obige Anmerkung.

bis 220° siedende Oel auftrat. Dieses besteht zum Theil aus Benzoë-äther, der durch Verseifen leicht entfernt werden konnte; der von dem Kali nicht angegriffene Theil gab sich durch seinen Siedepunkt (218—221°) und seine Zusammensetzung als Aethylacetophenon (Butyrophenon)  $C_8H_8 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$  zu erkennen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{12}O$
C	81.38	81.32	81.08 pCt.
H	7.91	7.97	8.11 »

Hiernach scheint also das äthylirte Benzoylacetone allerdings gebildet, aber vermöge seiner grossen Unbeständigkeit schon durch den siedenden Alkohol <sup>1)</sup> gleich weiter zersetzt zu werden, indem es einerseits in Benzoëäther und Aethylacetone, andererseits in Essigäther und Aethylacetophenon zerfällt. — Die einzige, obwohl auch nicht sehr ergiebige Methode, das Aethylderivat des Benzoylacetone zu erhalten, besteht darin, dass man zu einer Lösung des Diketone in Benzol die äquivalente Menge feinen Natriumdraths hinzufügt und so lange stehen lässt resp. erwärmt, bis das Ganze in einen weissen Brei von Benzoylacetonnatrium verwandelt ist. Durch lange fortgesetztes Erwärmen mit Jodäthyl und weitere Verarbeitung in der üblichen Weise wurde dann ein bei 265—270° siedendes, farbloses Oel erhalten, welches die Eisenchloridreaction in sehr schöner Weise zeigte und sich bei der Analyse als das gesuchte Aethylbenzoylacetone  $C_{12}H_{14}O_2$  zu erkennen gab:

	Gefunden	Berechnet
C	75.94	75.79 pCt.
H	7.42	7.37 »

Jedenfalls zeigen diese Versuche, dass durch Einführung einer Alkylgruppe die Stabilität des schon an sich nicht sehr beständigen Benzoylacetone noch erheblich vermindert wird <sup>2)</sup>.

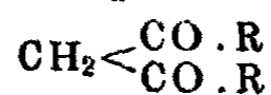
<sup>1)</sup> Wohl unter Mitwirkung des Natriumäthylats; vgl. die interessanten Versuche Geuther's und Israel's über die unter ganz ähnlichen Bedingungen erfolgende Rückspaltung des Propio-Propionsäureäthers in 2 Moleküle des einfachen Aethers (Ann. Chem. Pharm. 231, 216).

<sup>2)</sup> Auch das Benzoylacetone wird, wenn in Form seines Natriumsalzes mit Alkohol auf 150° erhitzt, ziemlich vollständig gespalten. Dabei entsteht ausser Acetophenon und Essigäther auch viel Benzoëäther resp. benzoësaures Salz, während durch Wasser eine Spaltung fast nur in dem ersteren Sinne bewirkt wird.

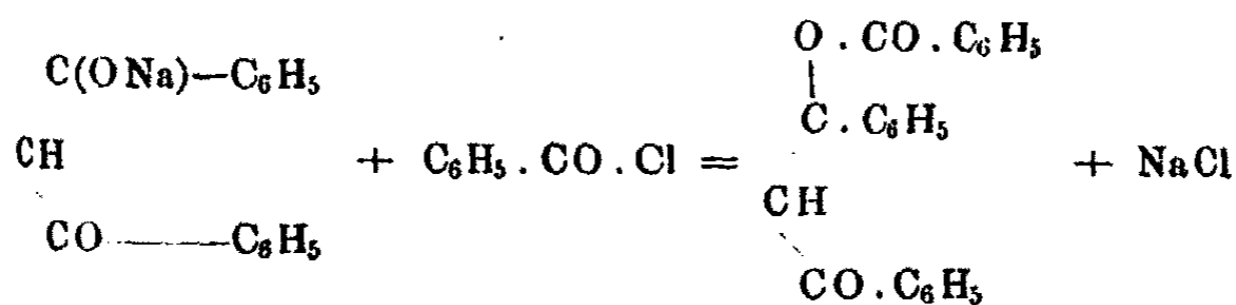
Aus dem Natriumsalz des Benzoylacetons haben E. Fischer und Bülow <sup>1)</sup> das



dargestellt und wir haben daher versucht, ob sich derselbe Körper auch aus Dibenzoylmethannatrium und Acetylchlorid würde erhalten lassen. Wie sehr wir indess auch diese Versuche modificirten und so sorgfältig wir dabei den Zutritt aller Feuchtigkeit ausschlossen, stets wurde nach einem uns nicht recht verständlichen Vorgange freies unverändertes Dibenzoylmethan zurückgenommen. Die Darstellung gerade dieses acetylrten Dibenzoylmethans würde uns von grossem Interesse gewesen sein, weil seine Identität oder Nichtidentität mit der Fischer-Bülow'schen Verbindung zu ziemlich sicheren Schlüssen bezüglich der Constitution der  $\beta$ -Diketone geführt haben würde. Wenn im Benzoylacetone oder Dibenzoylmethan oder überhaupt in den Verbindungen von der allgemeinen Formel



der saure Charakter und die leichte Austauschbarkeit des Wasserstoffs durch das Vorhandensein der beiden Säureradicale bedingt wird, so ist in der That nicht einzusehen, weshalb durch das nochmalige Hinzutreten derselben Ursache, durch Einfügung eines dritten Säurerestes, dieser saure Charakter, statt sich zu verstärken, nun mit einem Male ganz verschwindet, wie letzteres thatsächlich der Fall ist; denn das Dibenzoylacetone wird, nach Fischer's und Bülow's Angabe, selbst in siedender Toluollösung von Natrium nicht mehr angegriffen und auch das Tribenzoylmethan scheint, wenn überhaupt, nur noch schwach saure Eigenschaften zu besitzen, da es nach Perkin und v. Baeyer, mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid behandelt, keine tetrabenzoylrte Verbindung mehr entstehen lässt. Diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man den Natriumsalzen der  $\beta$ -Diketone die von uns bevorzugte Formel giebt und sich die Einwirkung beispielsweise des Benzoylchlorids auf das Natriumdibenzoylmethan in folgender Weise verlaufend denkt:

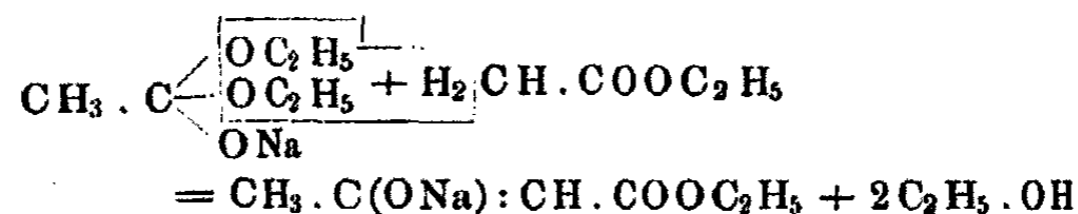


<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2133.



Wenn nun wirklich die Reaction in dieser Weise verläuft, so müssten, wie leicht ersichtlich, das acetylrte Dibenzoylmethan und das benzoylrte Acetylbenzoylmethan ganz verschiedene Körper sein. Wenn es uns auch nicht gelungen ist, die Frage bei den oben erwähnten Verbindungen zu entscheiden, so gedenken wir sie doch bei anderen wieder aufzunehmen und möchten uns weitere Versuche in dieser Richtung vorbehalten <sup>1)</sup>.

Wir möchten diese Gelegenheit benutzen, um nochmals kurz auf die früher <sup>2)</sup> von uns entwickelte Theorie der Acetessigätherbildung zurückzukommen und einen Einwand zu beseitigen, der uns mehrfach gegen dieselbe gemacht wurde. Wir haben angenommen, dass bei der Einwirkung des Natriums auf den Essigäther zunächst, unter Zerstörung eines Theils des letzteren, Natriumäthylat gebildet wird; dasselbe lagert sich an den Essigäther an und diese additionelle Verbindung setzt sich schliesslich mit einem weiteren Molekül Essigäther in folgender Weise zu Natriumacetessigäther um:

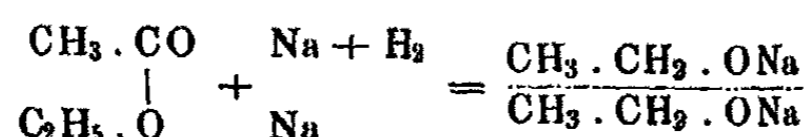


Dagegen liesse sich nun einwenden, dass, wenn in der That die gesammte Menge des Natriumäthylats auf Kosten des Essigäthers gebildet wird, die hierdurch erzeugten Reductionsproducte, welcher Art sie nun auch sein mögen, in nachweisbarer Menge zum Vorschein kommen müssten. Eine kurze Ueberlegung indessen zeigt, dass dieser Einwand nicht stichhaltig ist. Angenommen dass, entweder aus dem Essigäther oder der in demselben nie fehlenden Spur Alkohol, eine minimale Menge Natriumäthylat gebildet worden ist, so wird diese sich sofort an den Essigäther anlagern und diese Doppelverbindung

<sup>1)</sup> Ausdrücklich möchten wir uns dagegen verwahren, solche Schlussfolgerungen auch auf die Säurederivate des Acet- und Benzoylessigäthers auszudehnen. Der benzoylrte Acetessigäther kann in Kohlensäure und Benzoyl-aceton gespalten und durch Phenylhydrazin in das Pyrazol des Benzoylacetons übergeführt werden; er scheint also, falls dabei keine Umlagerungen stattfinden, in der That den Benzoylrest am Kohlenstoff der Methylengruppe zu enthalten. Auch gegen die obige Annahme lassen sich manche Bedenken geltend machen; als hydroxylhaltige Verbindungen und Analoga der Phenole sollten sich diese  $\beta$ -Diketone auch in freiem Zustande durch Acetylchlorid und Benzoylchlorid acetyliren und benzoyliren lassen, was indessen nach einigen vorläufigen Versuchen nicht der Fall zu sein scheint.

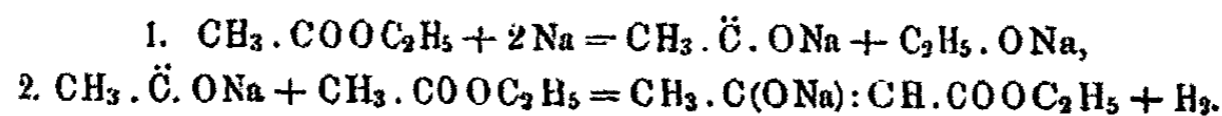
<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 651. Eine ähnliche Ansicht ist, wie Armstrong mittheilt, auch von ihm in seinem Lehrbuch ausgesprochen worden.

wird dann in der oben geschilderten Weise mit einem zweiten Molekül Essigäther unter Austritt zweier Moleküle Alkohol in Reaction treten. Es ist nun leicht ersichtlich, dass, sobald die Reaction in dieser Weise einmal eingeleitet ist, die weitere Bildung des Natriumäthylats nicht mehr auf Kosten des Essigäthers, sondern des durch die erstmalige Umsetzung erzeugten Alkohols erfolgt, dessen Menge sich natürlich in dem Maasse vermehrt als die Reaction fortschreitet. Damit stimmt denn auch der äussere Verlauf des Processes und namentlich die Thatsache überein, dass bei Anwendung ganz absoluten<sup>1)</sup> Essigäthers die Einwirkung im Anfang eine sehr träge ist und sich erst allmählich lebhafter gestaltet, offenbar in dem Maasse, als der zur Entstehung des Natriumäthylats erforderliche Alkohol gebildet wird. Was das Schicksal des bei der Reaction entwickelten Wasserstoffs betrifft, der bekanntlich nur zum kleinsten Theil in freiem Zustande entweicht, so scheint uns die Ansicht von Oppenheim und Precht<sup>2)</sup> die wahrscheinlichste, wonach dieser Wasserstoff dazu verwandt wird, um in Gemeinschaft mit dem metallischen Natrium einen Theil des Essigäthers zu Natriumäthylat zu reduciren:



welch letzteres dann ebenfalls in der schon erwähnten Weise in die Reaction eintritt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Absolut alkoholfreier (mit Chlorsilicium behandelter) Essigäther wird nach Ladenburg's Versuchen von Natrium in der Kälte gar nicht und selbst beim Kochen nur äusserst langsam angegriffen (diese Berichte 1870, 305). Gerade diese Indifferenz von völlig reinem Essigäther gegen Natrium scheint uns am meisten gegen die Geuther'sche Ansicht (Ann. Chem. Pharm. 219, 123) zu sprechen, wonach die Acetessigätherbildung in folgender Weise verläuft:

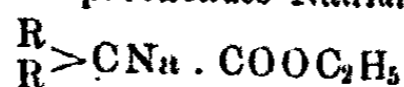


Nach Geuther würde also das Natrium direct auf den Essigäther einwirken und es ist nicht einzusehen, weshalb die Reaction um so schwieriger erfolgt, je reineren Essigäther man anwendet. Nach uns ist die Einwirkung des Natriums eine indirecte, indem zunächst aus dem schon vorhandenen und nachher aus dem durch die Umsetzung entstandenen Alkohol Natriumäthylat gebildet und durch dieses erst der Acetessigäther erzeugt wird; danach ist leicht verständlich, warum zur Einleitung der Reaction und zur Bildung des ersten Natriumäthylats die Gegenwart einer kleinen Alkoholmenge nothwendig oder doch wenigstens förderlich ist.

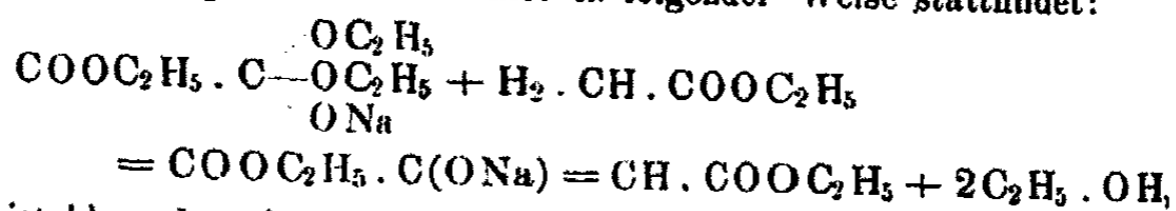
<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 320.

<sup>3)</sup> Die Carboxylgruppe organischer Säuren scheint überhaupt durch Wasserstoff und Natrium ziemlich leicht reducirbar zu sein. So fand Bam-

Schliesslich möchten wir uns erlauben noch auf eine Tatsache hinzuweisen, die in sehr deutlicher Weise für die Richtigkeit obiger Auffassung der Acetessigätherbildung zu sprechen scheint. Wenn diese letztere, wie Kolbe und Frankland und Duppa annehmen, durch die intermediäre Bildung eines Natriumessigäthers  $\text{CH}_2\text{Na} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  vermittelt wird, so sollten auch solche Säureäther, in denen die Carboxylgruppe mit einem secundären Radical verbunden ist, dieser Reaction zugänglich sein, da sie wie z. B. der Isobuttersäureäther ein entsprechendes Natriumderivat



zu bilden vermögen. Verläuft dagegen die Reaction unserer Annahme gemäss, so wird sie wohl auf den Propionsäure- und Normalbuttersäureäther und überhaupt auf alle Säuren mit primären Radicalen, aber nicht (oder jedenfalls sehr viel schwieriger) auf den Isobuttersäureäther übertragbar sein, da hier ein Austausch von zwei Wasserstoffatomen nicht mehr stattfinden kann. Wislicenus<sup>1)</sup> nun, dem wir es auf seinen Wunsch überlassen haben, das von uns aufgefundene Verfahren, die Verkettung zweier verschiedener Säureäther mittelst Natriumäthylat, in solchen Fällen zu benutzen, wo die von ihm und Piatti entdeckte Methode (Anwendung metallischen Natriums) nicht oder weniger gut zum Ziele führt, hat kürzlich mitgetheilt, dass Oxaläther sich sehr leicht mit Essigäther, Propionsäureäther und Normalbuttersäureäther verbindet, während er auf Isobuttersäureäther gar keine Wirkung ausübt. Wenn in der That unserem, auch von Wislicenus adoptirten, Schema entsprechend<sup>2)</sup> die Einwirkung im ersteren Falle in folgender Weise stattfindet:



so ist klar, dass in dem Falle des Isobuttersäureäthers<sup>3)</sup> eine solche Einwirkung nicht mehr oder nur in anderer Weise erfolgen kann.

berger bei seinen schönen Versuchen über die Hydrirung aromatischer Verbindungen, dass bei Anwendung von Valeriansäure und Natrium als Wasserstoffquelle in nicht unerheblicher Weise Amylalkohol gebildet wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3394.

<sup>2)</sup> Ueber die Annahme einer solchen Doppelverbindung von Oxaläther und Natriumäthylat vergl. auch Armstrong, Chem. News 29, 44.

<sup>3)</sup> Nach einer Angabe aus Hantzsch's Laboratorium (diese Berichte XX, 1325) wirkt Natrium allerdings auf Isobuttersäureäther und zwar sehr lebhaft ein. Da Hr. Prof. Hantzsch, wie er angiebt, diese Reaction nicht weiter zu verfolgen beabsichtigt, würden wir ihm zu Dank verpflichtet sein, wenn er uns das Studium derselben überlassen wollte.

Danach scheint uns in der That die oben entwickelte Ansicht diejenige zu sein, die sich, so weit sich augenblicklich übersehen lässt, am einfachsten und ungezwungensten den bis jetzt bekannten Thatsachen anschliesst.

206. E. J. Constam und Heinrich Goldschmidt:  
Zur Kenntniss der Amidoisopropylbenzole.

(Eingegangen am 27. März.)

Als Para-Amidoisopropylbenzol,  $C_6H_4 \begin{matrix} (1)NH_2 \\ (4)CH(CH_3)_2 \end{matrix}$ , hat Louis<sup>1)</sup> eine Base beschrieben, die er durch Einwirkung von Isopropylalkohol und Chlorzink auf Anilin gewann. Diese Base siedet nach seinen Angaben bei 216—218° und erstarrt nicht in einer Kältemischung. Als Paraverbindung ist dieselbe durch Ueberführung in *p*-Jodbenzoesäure charakterisirt. Nun hat schon vor längerer Zeit Nicholson<sup>2)</sup> eine, von ihm als Cumidin bezeichnete Base dargestellt durch Reduction von Nitrocumol. Die Reinigung des Reductionsproductes wurde durch Ueberführung desselben in das Oxalat und Umkrystallisiren des Letzteren bewerkstelligt. Den Siedepunkt seiner Base giebt Nicholson zu 225° an; in einer Kältemischung konnte die Verbindung zum Erstarren gebracht werden. Auch dieser Körper war nach seiner Darstellungsweise vermuthlich eine Paraverbindung, da einerseits bei der Nitrirung von Benzolkohlenwasserstoffen Para- und Orthoverbindungen neben einander entstehen, andererseits die daraus erhaltenen Amidoverbindungen durch fractionirte Krystallisation ihrer oxalsauren Salze getrennt werden können. Es schien uns deshalb von Interesse festzustellen, ob die Base von Nicholson mit derjenigen von Louis identisch oder isomer sei. Zu diesem Behufe haben wir uns Cumidin sowohl nach dem Verfahren von Nicholson, wie nach dem von Louis dargestellt und die beiden Producte einem vergleichenden Studium unterzogen.

I. Cumidin aus Nitrocumol.

Das Nitrocumol bereiteten wir aus Cuminsäure-Cumol durch Behandeln desselben mit Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Das Rohproduct wurde in Wasser gegossen, gewaschen und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 111.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 65, 58.

mit Wasserdämpfen destillirt. Die aus dem Nitrokörper mittelst Zink und Salzsäure erhaltene Rohbase wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und sodann in das Oxalat verwandelt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus kochendem Wasser gelang es, einen schwerer löslichen Antheil (A), vom Schmelzpunkte 157—158° zu erhalten, sowie eine leichter lösliche Fraction (B), die bei 125—128° schmolz.

Das Salz A wurde mit Natronlauge zerlegt, die ölige Base mit Wasserdampf behandelt und dem wässrigen Destillate durch Aether entzogen.

Die getrocknete Base bildet ein farbloses Oel, welches sich am Lichte rasch dunkel färbt, aromatisch-basischen Geruch besitzt und bei 217—220° siedet. Der Körper wird bei  $-20^{\circ}$  noch nicht fest.

Um die Constitution dieses Cumidins zu ermitteln, wurde dasselbe nach dem Verfahren von Sandmeyer durch Einwirkung von Kupfercyanür auf das Diazoprodukt zunächst in ein Nitril, und dieses durch Verseifen mit alkoholischem Kali in die zugehörige Carbonsäure übergeführt. Die auf diese Weise erhaltene Säure besass den Schmelzpunkt (115.5°) und die sonstigen Eigenschaften der Cuminsäure (*p*-Isopropylbenzoësäure). Eine Elementaranalyse der Säure stimmte auf die Formel  $C_{10}H_{12}O$ :

0.2340 g Säure gaben 0.6263 g Kohlensäure und 0.1607 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$
C	73.00	73.17 pCt.
H	7.63	7.32 „

Ausserdem haben wir durch Behandeln mit heisser rauchender Salpetersäure aus obigem Körper eine bei 154° schmelzende Nitrosäure erhalten, welche sich als identisch mit Nitrocuminsäure erwies. Dadurch ist zweifellos nachgewiesen, dass das Cumidin von Nicholson Para-Amidoisopropylbenzol,  $C_6H_4 \begin{matrix} (1)NH_2 \\ (4)CH(CH_3)_2 \end{matrix}$  ist.

Das aus der Base dargestellte Oxalat bildet weisse, silberglänzende, blättrige Krystalle, schmilzt bei 159° unter Zersetzung und ist in Wasser sehr schwer löslich. Der Analyse zufolge besitzt es die Formel:  $(C_9H_{13}N)_2, C_2O_4H_2 + 2H_2O$ . Eine directe Krystallwasserbestimmung liess sich nicht ausführen, da das Salz schon bei längerem Erwärmen auf 100° eine partielle Zersetzung erleidet.

0.1128 g Salz gaben 0.2734 g Kohlensäure und 0.0841 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{32}N_2O_6$
C	60.72	60.61 pCt.
H	7.61	8.08 „

Das Acetylderivat obiger Base krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, glänzenden Blättchen, die bei  $102-102\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzen. Nach der Analyse besitzt der Körper die Formel  $C_9H_{11}NH \cdot C_2H_3O$ .

0.1756 g Substanz gaben 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei  $9.8^{\circ}$  C. und 731 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO$
N	7.69	7.91 pCt.

Der Monocumylharnstoff,  $C_8H_4 \begin{matrix} (1)CH(CH_3)_2 \\ (4)NHCONH_2 \end{matrix}$  wurde aus dem salzsauren Salze durch Einwirkung von Kaliumcyanat dargestellt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet er feine, farblose Nadeln vom Schmelzpunkte  $152^{\circ}$ .

0.1915 g Substanz gaben 26.1 ccm feuchten Stickstoff bei  $9^{\circ}$  und 726 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$
N	15.64	15.73 pCt.

Das Salz B, welches die leichter lösliche Fraction des aus der Rohbase gewonnenen Oxalates darstellt und bei  $125-128^{\circ}$  schmilzt, wurde gleichfalls mittelst Natronlauge zerlegt. Die so erhaltene Base geht bei  $214-223^{\circ}$  über. Sie wurde mit Essigsäureäthydrid behandelt und das Acetylproduct der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die schwerer löslichen Antheile schmolzen bei  $102\frac{1}{2}^{\circ}$  und waren demnach Acetyl-*p*-cumidin. Aus den leichtest löslichen Parthieen wurden farblose, büschelförmig gruppirte Krystallnadeln vom Schmelzpunkte  $72^{\circ}$  erhalten.

Wir erkannten dadurch das Salz B als ein Gemenge der Oxalate zweier verschiedener Basen. Die eine ist Para-Cumidin, die andere — wie unten gezeigt werden soll — Orthoamidoisopropylbenzol. — Demnach entsteht bei der Nitrirung von Cumol mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte ein Gemenge von Paranitrocumol (Hauptproduct) und Orthonitrocumol.

## II. Para-Amidoisopropylbenzol von Louis.

Die Base wurde genau nach den Angaben von Louis (l. c.) dargestellt und gereinigt, und bildete ein farbloses, bald dunkel werdendes Oel, das bei  $218^{\circ}$  übergang. Wie oben angegeben, soll diese Verbindung gleichfalls Para-Cumidin sein. Die Eigenschaften ihrer Derivate — wie sie Louis beschreibt — weichen jedoch in mehreren Fällen von denjenigen ab, welche wir bei den aus der Nitrocumolbase gewonnenen Abkömmlingen beobachteten. So hat Louis das Acetylderivat seines Cumidins nicht krystallisirt erhalten können, während das Acetyl-*p*-cumidin aus heissem Wasser mit Leichtigkeit in schönen Krystallen gewonnen werden kann. Ferner beschreibt Louis das Oxalat seiner

Base als ein wasserfreies Salz von körnig-krystallinischer Structur, während das Oxalat des nach Nicholson bereiteten Amidokörpers sich aus wässriger Lösung nicht wasserfrei ausscheidet, sondern glänzende, blättrige Krystalle bildet, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Die beobachteten Differenzen liessen die Vermuthung aufkommen, dass der Körper von Louis gar nicht mehr die Isopropylgruppe enthalte, sondern dass bei der Einwirkung von Chlorzinkanilin auf Isopropylalkohol, die sich bei hoher Temperatur vollzieht, die Isopropyl- in die Normalpropylgruppe umgewandelt worden sei. In der That ist zwischen den Eigenschaften der von Louis beschriebenen Normal- und Isopropylverbindungen eine gewisse Aehnlichkeit nicht zu verkennen.

Um diese Frage zu erledigen, haben wir den Louis'schen Körper nach der Sandmeyer'schen Methode in die entsprechende Carbonsäure übergeführt. Wir fanden aber, dass sich dabei die gewöhnliche Cuminsäure, vom Schmelzpunkte  $115.5^{\circ}$  bildete, die, nitriert, die charakteristische bei  $154^{\circ}$  schmelzende Nitrocuminsäure lieferte. Damit war erwiesen, dass die Base aus Isopropylalkohol, Anilin und Chlorzink wirklich eine Isopropylverbindung, das Paraamidoisopropylbenzol darstellt.

Aus dieser Base stellten wir das Acetylderivat und das oxalsaure Salz dar und fanden diese Verbindungen vollkommen identisch mit denjenigen, welche wir aus Nitrocumol-Cumidin gewonnen hatten: das Acetylderivat bildet weisse silberglänzende Krystallschuppen vom Schmelzpunkte  $102\frac{1}{2}^{\circ}$ , das Oxalat krystallisirt in glänzenden, blättrigen Krystallen, schmilzt bei  $159^{\circ}$  und enthält — der Analyse zufolge — zwei Moleküle Krystallwasser.

0.1734 g oxalsaures Salz gaben 0.3568 g Kohlensäure und 0.1263 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{13}N)_2C_2O_4H_2 + 2H_2O$
C	60.82	60.61 pCt.
H	8.09	8.08 „

Es kann somit über die Identität der Base aus Chlorzinkanilin und Isopropylalkohol mit derjenigen aus Paranitrocumol kein Zweifel mehr bestehen.

### III. Ortho-Amidoisopropylbenzol, $C_6H_4 \begin{matrix} (1)NH_2 \\ (2)CH(CH_3)_2 \end{matrix}$

Wir haben bereits oben erwähnt, dass bei der Reduction von Nitrocumol, neben Paracumidin, in geringer Menge eine zweite Base erhalten werde, die ein bei  $72^{\circ}$  schmelzendes Acetylderivat liefert. Aller Wahrscheinlichkeit nach war diese Base Ortho-Amidoisopropylbenzol. — Um dies zu beweisen, stellten wir uns Orthocumidin dar.

Dieser Körper ist schon von Cahours<sup>1)</sup> gewonnen worden, durch Destillation von Amidocuminsäure mit Aetzbaryt. Der Entdecker beschrieb nur das Platindoppelsalz seiner Base. Später hat Fileti<sup>2)</sup> die Verbindung auf dieselbe Weise dargestellt; doch auch er macht keine näheren Angaben über die Eigenschaften des Körpers, sondern erwähnt nur, dass aus demselben beim Uebergleiten über glühendes Bleioxyd Indol in beträchtlicher Menge gebildet werde. Wir bereiteten das Orthocumidin, indem wir Amidocuminsäure, der zweifellos die

Formel  $C_6H_3 \begin{matrix} (1)CO_2H \\ (3)NH_2 \\ (4)CH(CH_3)_2 \end{matrix}$  zukommt, mit Natronkalk erhitzen.

Hierbei destillirte ein braunes Oel von starkem Indolgeruch. Das Destillat wurde mit starker Salzsäure anhaltend gekocht, um Indol-derivate zu verharzen. Hierauf wurde die saure Lösung mit Wasserdampf behandelt, um allfällig noch vorhandene nichtbasische Bestandtheile zu entfernen, dann filtrirt, das Filtrat alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Das wässrige Destillat behandelten wir mit Aether, der nach dem Verdunsten ein Oel hinterliess, das noch keinen constanten Siedepunkt besass. Dieses Oel wurde deshalb in Salzsäure gelöst und die Lösung eingeeengt. Sie färbte sich hierbei dunkelgrün und setzte lange Nadeln eines salzsauren Salzes ab, welches abgepresst und durch wiederholtes Umkrystallisiren farblos erhalten wurde.

Durch Zerlegen dieses Präparats mittelst Natronlauge wurde ein helles Oel von basischem Geruche erhalten, das bei  $213\frac{1}{2} - 214\frac{1}{2}^\circ$  bei 732 mm Druck übergang und in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Dieses war das reine Orthoamidoisopropylbenzol,  $C_6H_4 \begin{matrix} (1)NH_2 \\ CH(CH_3)_2 \end{matrix}$ , wie durch folgende Analyse bewiesen wurde.

0.1122 g Base gaben 10.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $5^\circ$  und 733 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N$
N	10.55	10.37 pCt.

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen, anscheinend dem rhombischen Systeme angehörig, die an der Luft rasch trübe werden. Es besitzt die Formel  $C_9H_{13}NHCl$ .

0.1746 g Salz gaben 0.1467 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{14}NCl$
Cl	20.78	20.70 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 109, 19.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 13, 378; diese Berichte XVI, 2928.



Das Oxalat bildet farblose, lange, prismatische Krystalle, die bei 173° schmelzen. Es ist in Wasser bedeutend leichter löslich als das Oxalat der Paraverbindung, und enthält im Gegensatz zu diesem nur ein Molekül Krystallwasser, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

0.1413 g oxalsaures Salz gaben 0.3320 g Kohlensäure und 0.1019 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{13}N)_2, C_2O_4H_2 + H_2O$
C	63.30	63.49 pCt.
H	8.01	7.96 »

Wir haben uns durch einen besondern Versuch überzeugt, dass der Schmelzpunkt eines Gemenges der beiden Oxalate niedriger liegt als derjenige des niedriger schmelzenden Salzes. So ist es erklärlich, wieso wir das Orthocumidin aus den niedriger schmelzenden Fractionen der Oxalate von Nitrocumol-Cumidin erhalten haben.

Das Acetyl-*o*-cumidin,  $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CH(CH_3)_2 \\ (2)NHCOCH_3 \end{matrix}$ , wurde aus der Base durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder von Acetylchlorid gewonnen. Es krystallisirt aus Wasser in büschelförmig gruppirten, farblosen Nadeln und schmilzt bei 72°.

0.1497 g Substanz gaben 10.5 ccm feuchten Stickstoff bei 8.5° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO$
N	7.96	7.91 pCt.

Da sich dieses Acetylderivat als identisch erwies mit der Acetylverbindung der, neben Paracumidin, aus Nitrocumol erhaltenen Base, hat sich die letztere als Orthocumidin zu erkennen gegeben.

Ortho-Cumylharnstoff,  $C_6H_4 \begin{matrix} (1)CH(CH_3)_2 \\ (2)NHCONH_2 \end{matrix}$ , aus dem salzsauren Salze mittelst Kaliumcyanat bereitet, krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen Nadelchen und schmilzt bei 133—134°.

0.1000 g Substanz gaben 14.1 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$
N	15.87	15.73 pCt.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des Eidg. Polytechnicums.

207. Ernst Beckmann: Ueber das Moleculargewicht der Oxime.

(Eingegangen am 31. März.)

In einer kürzlich gemachten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich für eine Anzahl Oxime gezeigt, dass dieselben in Benzollösung ein höheres Moleculargewicht aufweisen, als ihnen bislang beigelegt wird.

Um Missdeutungen vorzubeugen — Hr. Professor V. Meyer hat bereits eine Entgegnung in nächste Aussicht gestellt<sup>2)</sup> — möchte ich betonen, dass die gewonnenen Resultate sich nur auf die in Benzol gelösten Oxime beziehen.

In Eisessig werden Gefrierpunktserniedrigungen erhalten, welche z. B. für Acetoxim sowie auch Benzaldoxim zu den seitherigen Formeln  $(\text{CH}_3)_2\text{CNOH}$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNOH}$  führen.<sup>3)</sup>

Ebenso scheinen die Dampfdruckerniedrigungen der ätherischen Lösungen den gebräuchlichen Molecularformeln zu entsprechen.

Diese scheinbaren Widersprüche müssen wohl darauf beruhen, dass inmitten verschiedener Lösungsmittel die Molecularverhältnisse andere werden können.

Benzol und Wasser als ungeeignet zur Ermittlung des Moleculargewichts einer Anzahl von Verbindungen zu bezeichnen, wie es Hr. Dr. Auwers<sup>4)</sup> auf Grund Raoult'scher Angaben thut, erscheint nach den Auseinandersetzungen van t'Hoff's<sup>5)</sup> insoweit nicht mehr angängig, als die thermodynamischen Grundlagen der Methode für jedes Lösungsmittel dieselben sind.

Man darf sich hiernach nicht damit begnügen, nach dem Vorgange Raoult's<sup>6)</sup> für dasselbe Lösungsmittel verschiedene Constanten einzuführen, um mit den bisherigen Ansichten übereinstimmende Moleculargewichte zu erzielen, sondern hat Grund, eine Aenderung des Molecularzustandes unter wechselnden Bedingungen anzunehmen.

Sei es, dass verschieden weit vorgeschrittene Dissociationen, sei es, dass Verbindungen mit dem Lösungsmittel vorliegen, jedenfalls

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 766.

<sup>2)</sup> Ebendaselbst XXI, 814, Anm.

<sup>3)</sup> Auch Isobenzaldoxim, dessen Untersuchung ich mir vorbehalte, erscheint alsdann monomolecular.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXI, 701.

<sup>5)</sup> Zeitschr. für physik. Chem. I, 496.

<sup>6)</sup> Annales d. Chimie et de Physique, Ser. VI, T. 8.

sind auch die anormalen Moleculargewichte für die Charakterisirung von Körpern und Körperklassen von wesentlichem Interesse.

Die Versuche über den fraglichen Gegenstand sind noch nicht abgeschlossen; auch die bereits mitgetheilten sollen nur als vorläufige gelten.

Leipzig. Zweites chemisches Laboratorium.

**208. C. Liebermann und G. Jellinek: Ueber die Aether der Oxyanthrachinone.**

(In der Sitzung vorgetragen von Hrn. Liebermann).

Aus der von dem Einen von uns und v. Kostanecki entwickelten Theorie<sup>1)</sup>, nach welcher nur solche Oxyanthrachinone Beizen färben, welche zwei freie Hydroxyle in Alizarinstellung<sup>2)</sup> besitzen, ergibt sich ohne Weiteres die Schlussfolgerung, dass sämtliche Aether der Mono- und der Dioxyanthrachinone — auch die sauren Aether der letzteren — Beizen nicht anfärben dürfen. Für die Trioxanthrachinone folgt aus denselben Gesichtspunkten, dass deren Tri- und Dialkyläther nicht färben sollen, während die Monoäther theils nicht färbende, theils färbende, letzteres aber nur dann sein können, wenn keines der Alizarinhydroxyle ätherificirt ist. Um diese Schlussfolgerungen und damit die Theorie an neuen Thatsachen zu prüfen, haben wir zahlreiche der noch vielfach unbekanntem Aether der Anthrachinonfarbstoffe dargestellt. Die Versuche bestätigten durchweg die Voraussetzung. Die neutralen Aether des Anthrapurpurins, Flavopurpurins und Anthragallols konnten wir allerdings überhaupt nicht darstellen; für ihre Bildung besteht offenbar eine besondere Schwierigkeit, die auch Schunck und Römer bereits beim Alizarin bemerkt haben<sup>3)</sup>.

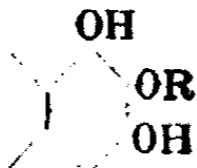
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 240. 245.

<sup>2)</sup> Möglicherweise auch in  $\beta\beta$ -Stellung (vergl. l. c.).

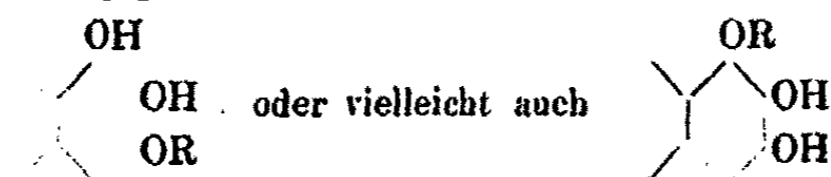
<sup>3)</sup> Ob der Annalen 240 S. 248 beiläufig von mir erwähnte Alizarindiäthyläther wirklich diese Verbindung oder nicht etwa doch der Monoäther gewesen ist, kann ich hiernach nicht absolut sicher behaupten. Ich schloss auf den Diäther aus der anscheinenden Unlöslichkeit der Substanz in Alkali, ohne damals schon die grosse Schwerlöslichkeit auch vieler der sauren Aether in diesem Mittel zu kennen. Jedenfalls habe ich bei erneuten Versuchen den Alizarindiäthyläther darzustellen, nicht wieder diesen, sondern nur den Monoäther erhalten.

Dagegen erhielten wir von diesen Trioxyanthrachinonen zahlreiche Mono- und Dialkyläther. Die Dialkyläther färbten sämtlich nicht. In gleicher Weise verhielten sich auch die Monoalkyläther mit einer einzigen Ausnahme. Beim Anthragallol gelang es uns nämlich, zwei isomere Monoäther, einen beizenfärbenden und einen nicht färbenden zu gewinnen.

Nach der vorerwähnten Theorie erklärt sich diese sehr interessante Thatsache damit, dass der nichtfärbende Anthragallolmonoäthyläther die Constitution:

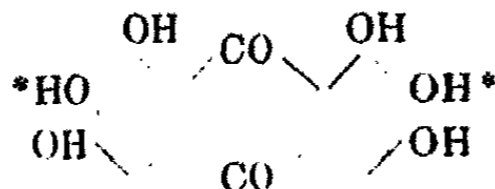


der färbende dagegen die Constitution:



besitzt. Die Färbungen, welche der färbende Anthragallolmonoäther mit Beizen hervorrief, glichen nicht mehr denen des Anthragallols, sondern näherten sich mehr denen des Alizarins, nur dass die Farbtöne sowohl mit der Thonerde, als mit der Eisenbeize viel blauer waren.

Auch ein Triäthyläther, den wir von der Rufigallussäure<sup>1)</sup> gewannen, färbte trotz der drei in ihm noch vorhandenen Hydroxyle nicht. Dies erklärt sich aus der Theorie leicht, wenn man die beiden mit Stern (\*) versehenen Wasserstoffatome des folgenden Schemas der Rufigallussäure durch Alkyl ersetzt, annimmt:



Aus dem häufigen Auftreten von zahlreichen nicht färbenden Aethern, auch wo mehrere Hydroxyle frei bleiben, muss man schliessen, dass gewisse Hydroxyle, nämlich ein der Alizarinstellung zugehöriges, sich in Folge ihrer Stellung leichter ätherificiren als andere.

Im Allgemeinen darf man wohl annehmen, dass eine um so grössere Neigung zur Aetherification bestehen wird, je mehr Hydroxyle und je benachbarter sie im Molekül stehen, und dass die mittleren Hydroxyle am leichtesten ätherificirbar sein möchten. Dies würde das leichtere Entstehen der nichtfärbenden Aether, sowie die Vorgänge beim Anthragallol und der Rufigallussäure erklären.

<sup>1)</sup> Von derselben ist ein Tetraäthyl- und ein Hexaäthyläther bereits von Klobukowski beschrieben.

Um zu sehen, ob für die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Hydroxyle eine prinzipielle Differenz in der Leichtigkeit der Aetherificirung besteht, beabsichtigten wir die beiden Monooxyanthrachinone zu unseren Versuchen heranzuziehen. Das hierher gehörige gewöhnliche Oxyanthrachinon, welches das Hydroxyl in  $\beta$ -Stellung hat, fanden wir sehr leicht ätherificirbar. Das Erythrooxyanthrachinon, in welchem das Hydroxyl in  $\alpha$ -Stellung steht, konnten wir uns indess in zum Versuch ausreichender Menge bisher leider noch nicht beschaffen. Um aber die Frage bis zu einem gewissen Grade auch für  $\alpha$ -Hydroxyle zu lösen, haben wir die Aetherification des Chinizarins untersucht, welches beide Hydroxyle in dieser Stellung besitzt. Es ergab sich dabei, indem wir einen Chinizarinmono- und einen -diäther erhielten, dass unter diesen Umständen auch das  $\alpha$ -Hydroxyl leicht ätherificirbar, und dass demnach ein hervorragender Unterschied im Verhalten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydroxyl nicht nachweisbar ist.

Bei Gelegenheit dieser, im Folgenden näher beschriebenen, Versuche schien es uns auch erwünscht, die zwischen den Oxyanthrachinonen und deren Methylhomologen von dem Einen von uns und v. Kostanecki beobachteten eigenthümlichen spectrokopischen Beziehungen (l. c.) weiter zu verfolgen.

Auch Aether unterscheiden sich ja von den Ausgangssubstanzen durch Multipla von  $\text{CH}_2$ .

Die spectrokopischen Versuche sind für die Aether gleichfalls in concentrirter Schwefelsäurelösung ausführbar, da sie, wie wir feststellten, sich unverändert in kalter concentrirter Schwefelsäure lösen, aus der Wasser sie unverändert ausfällt. Die Lösung dieser Aether in concentrirter Schwefelsäure zeigt meist ein, dem der resp. Ausgangssubstanzen ganz ähnliches Spectrum. Oft fallen beide Spectra fast zusammen, bisweilen ist die durch die Aetherification hervorgerufene Verschiebung aufs Schönste erkennbar. Ein hervorragendes Beispiel dieser Art liefert das Chinizarin mit seinen beiden Aethyläthern (s. u.). Abweichender bezüglich des Spectrums wie der Farbe verhalten sich die alkalischen Lösungen der sauren Aether ihren Grundsubstanzen gegenüber. Unsere nur mit dem Taschenspectroskop ausgeführten Beobachtungen beabsichtigen wir hier nicht eingehender mitzutheilen, da Hr. Privatdocent Dr. Gerh. Krüss in München sich freundlichst erboten hat, genaue Messungen auszuführen, die später a. a. O. veröffentlicht werden sollen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Beiläufig möchte ich erwähnen, dass Hr. Dr. Krüss jetzt auch die genaueren spectrokopischen Messungen der methylhomologen Oxyanthrachinone beendet hat. Die Resultate, welche mit den vorläufigen Beobachtungen von v. Kostanecki und mir sehr gut übereinstimmen, werden demnächst in Ostwald's Zeitschrift für physik. Chemie erscheinen. L.

Die Aetherification der Oxyanthrachinone vollzieht sich im Allgemeinen nicht besonders leicht. Für dieselbe wurden hauptsächlich 2 Verfahren in Anwendung gebracht:

1) Das gewöhnliche, mit überschüssiger wässriger verdünnter Kalilauge und gleichfalls stark überschüssigem Jodäthyl im Sandbade bei ca. 80°. Der Versuch muss meist einige Tage am aufsteigenden Kühler in Gang bleiben; nachdem Neutralisation eingetreten ist, ist von neuem Alkali und Jodäthyl zuzugeben. Das Wasser durch Alkohol zu ersetzen oder das Kalisalz des betreffenden Oxyanthrachinons mit äberschwefelsaurem Kali in alkoholischer Lösung — im zugeschmolzenen Rohr bei 150° — zu erhitzen, führte meist zu einem weniger günstigen Resultat.

2) In dem zweiten Verfahren wurden zuerst die Bleisalze der Oxyanthrachinone dargestellt, indem man die alkoholische Lösung der letzteren mit essigsaurem Blei füllte. Die Bleisalze wurden dann bei 120° scharf getrocknet, fein gepulvert, und mit einer durch Chlorcalcium getrockneten Mischung von Benzol<sup>1)</sup> und Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren etwa 16 Stunden lang auf 220° erhitzt.

Die Verarbeitung der Reactionsgemische, welche z. B. bei den Trioxyanthrachinonen aus dem Mono- und dem Diäther, bei Verfahren 1) auch noch aus nicht unbeträchtlichen Mengen des unveränderten Farbstoffs bestehen, beruht auf den allgemeinen Gruppeneigenschaften, dass 1) die Farbstoffe aus alkoholischer Lösung durch essigsaures Blei gefällt werden, weil deren Bleisalze gegen die in der Reaction entstehende verdünnte Essigsäure noch beständig sind, während die Bleisalze der sauren Aether sich bei Gegenwart freier Säure nicht mehr bilden (ein etwas beständigeres Bleisalz giebt nur der eine färbende Anthragallolmonoäthyläther), 2) dass die 2fach sauren Aether in Ammoniak noch leicht löslich sind, während dies Lösungsvermögen den einfach sauren (Dialkyl-) Aethern, namentlich in der Kälte bereits ganz oder fast ganz fehlt.

Demnach gestaltet sich die Trennung im Allgemeinen etwa folgendermassen: das, nach 1) vom Kali und Jodäthyl, nach 2) vom Benzol und Jodäthyl befreite Product wird nach dem Auswaschen mit Wasser in kochendem Alkohol gelöst, und bei Siedehitze mit alkoholischer Bleiacetatlösung so lange versetzt, als noch ein Bleiniederschlag entsteht<sup>2)</sup>. Dieser wird heiss abfiltrirt, nochmals mit Alkohol ausgekocht, und aus den vereinigten Filtraten, welche die Gesamt-

<sup>1)</sup> Das Benzol lässt sich durch Wasser oder Alkohol nicht ersetzen; diese verhindern die Aetherification vollständig, indem das Jodäthyl sich dann zu Alkohol resp. Aethyläther umsetzt.

<sup>2)</sup> Bei Verfahren 2) ist, falls gut gearbeitet wurde, diese Operation unnöthig.

menge der Aether enthalten, der Alkohol soweit abdestillirt, bis eine starke Trübung entsteht. Hierauf setzt man Ammoniak im Ueberschuss hinzu und verdünnt mit viel Wasser. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man die entstandene röthlichflockige Fällung des Diäthyläthers ab, doch läuft hierbei die Flüssigkeit meist trübe durchs Filter. Klärung bewirkt man, indem man die Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert und sogleich wieder ammoniakalisch macht, wobei der Rest der Flocken ausfällt, die man mit den vorigen vereinigt. Aus der ammoniakalischen Lösung wird endlich der Monoäther durch Säure gefällt. Beide Arten der getrennten Aether erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein in meist schönen langen orange bis rothen Nadeln.

Im Speciellen werden bisweilen noch besondere Reinigungsmethoden nothwendig, die unten näher angegeben sind.

Beim Flavopurpurin lieferte die Aetherificirung nach beiden Methoden dieselben Aether, beim Anthragallol dagegen und vielleicht auch beim Anthrapurpurin erwiesen sich die nach dem einen Verfahren gewonnenen Aether mit den aus dem andern erhaltenen als isomer.

Die Aether der Oxyanthrachinone sind sehr beständige Verbindungen, selbst beim Kochen mit Ammoniak, Alkali und den üblichen Lösungsmitteln bleiben sie unverändert. In freiem Alkali sind sie alle löslich, die Diäthyläther aber erst beim Kochen, sie scheiden sich auch in der Kälte z. Th. als Kalisalze meist wieder aus. Aus schwach ammoniakalisch alkoholischer Lösung werden durch essigsaures Blei die Aether in Form von Bleisalzen gefällt.

Monooxyanthrachinonäthyläther  $C_{14}H_7O_2(OC_2H_5)$ , weissgelbliche Nadelchen.

	Gefunden	Berechnet
C	75.57	76.19 pCt.
H	4.91	4.72 »

Chinizarinmonoäthyläther  $C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)(OH)$ . Die Trennung vom Chinizarin geschieht am besten durch Auskochen mit Barytwasser, Chinizarinbaryum ist darin fast unlöslich, während das Barymsalz des Aethers in Lösung geht, beim Erkalten der Lösung fällt letzteres theilweise wieder aus. Der Aether wird durch Säure freigemacht und ein zweites Mal in gleicher Weise mit Baryt behandelt.

Aus Alkohol krystallisirt der Aether in prächtigen karminrothen Nadeln, welche bei  $150-151^{\circ}$  schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	70.95	71.65 pCt.
H	4.56	4.48 »

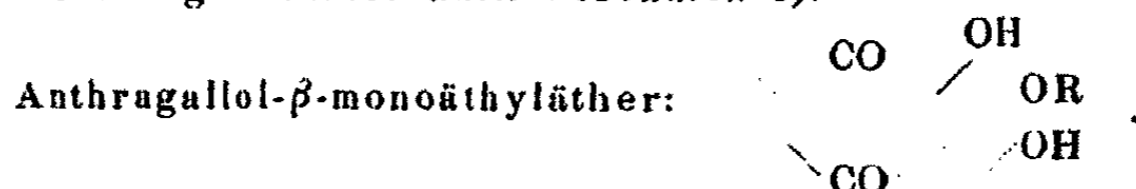
In Alkalien ist er ziemlich schwer löslich, die Lösung ist roth, während die des Chinizarins blaviolett ist. Die prachtvoll rosenrothe

Lösung in concentrirter Schwefelsäure fluorescirt, wie auch die des Chinizarins und des Chinizarindiäthyläthers. Die Lösungsfarbe wird vom Chinizarin durch den Monoäther zum Diäther um etwa dieselbe Abstufung bläulicher, wie Eosin gegenüber Eosinäthyläther. Die sehr deutliche Verschiebung des äusserst scharfen Spectrums vollzieht sich in derselben Reihenfolge: Chinizarin, Monoäther, Diäther.

Chinizarindiäthyläther  $C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$ . Hübsche gelbe Nadeln, Schmelzpunkt  $176-177^\circ$ .

	Gefunden	Berechnet
C	72.51	72.97 pCt.
H	5.47	5.40 »

Anthragalloläther nach Verfahren 1):



Aus Alkohol kleine rothe Nadeln, Schmelzpunkt  $175^\circ$ . Ziemlich löslich in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst mit Orange-Farbe. Färbt Beizen nicht.

	Gefunden	Berechnet
C	67.37	67.61 pCt.
H	4.36	4.23 »

Anthragaloldiäthyläther,  $C_{14}H_6O_2(OH)(OC_2H_5)_2$ , braune Nadeln vom Schmelzpunkt  $134^\circ$ , Löslichkeit wie beim Vorigen. Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure orange. Färbt Beizen nicht.

	Gefunden	Berechnet
C	69.23	69.23 pCt.
H	5.24	5.13 »

Anthragalloläther nach Verfahren 2):

Anthragallolmonoäthyläther,  $C_{14}H_6O_2(OH)_2(OC_2H_5)$ , fällt ausnahmsweise aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Bleiacetat indess ziemlich langsam, aus. (Trennung vom Diäthyläther.) Das Bleisalz bildet einen dunkel blauschwarzen Niederschlag, der frisch gefällt in Alkohol etwas löslich ist. Der freie Aether löst sich in Ammoniak und Alkali mit rein kornblumblauer Farbe. Die alkalische Lösung oxydirt sich an der Luft nicht, so dass sich hierin dieser Aether in Folge seines Mindergehaltes an einem Hydroxyl sehr wesentlich von dem unter gleichen Verhältnissen äusserst stark Sauerstoff absorbirenden Anthragallol unterscheidet. In Aether und Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt  $245^\circ$ , wird aus Alkohol in rothen Nadelchen erhalten; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothbraun. Dieser Aether färbt Beizen wie oben angegeben.



	Gefunden	Berechnet
C	67.98	67.61 pCt.
H	4.24	4.23 »

Anthragalloldiäthyläther,  $C_{14}H_5O_2(OH)(OC_2H_5)_2$ , aus Alkohol in seidenglänzenden citronengelben Nadeln, schmilzt bei  $198^\circ$ ; leicht löslich in Aether, desgleichen in der Hitze in Alkohol, Benzol, Eisessig. Lösung in concentrirter Schwefelsäure röthlich gelb.

	Gefunden	Berechnet
C	69.39	69.23 pCt.
H	5.08	5.13 »

Anthrapurpurinäther nach Verfahren 1):

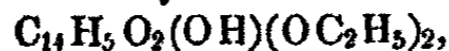
Anthrapurpurinmonoäthyläther,  $C_{14}H_5O_2(OH)_2(OC_2H_5)$ , aus Alkohol in glasglänzenden orangeröthen Nadelchen, Schmelzpunkt  $265^\circ$ , Löslichkeit wie beim zuletzt erwähnten Aether; in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	67.68	67.61 pCt.
H	4.31	4.23 »

Anthrapurpurindiäthyläther,  $C_{14}H_5O_2(OH)_2(OC_2H_5)_2$ , gelbe verfilzte Nadeln, schmilzt bei  $162^\circ$ , Löslichkeit wie bei Vorigem; in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löslich.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	69.49	68.90	69.23 pCt.
H	5.42	5.18	5.13 »

Anthrapurpurindiäthyläther nach Verfahren 2):



möglicherweise identisch mit dem nach Verfahren 1) erhaltenen, obgleich trotz gleichartiger Reinigung Schmelzpunkt, Aeusseres (wesentlich hellere Farbe, kompakteres Aussehen) und Löslichkeit in Alkohol (bei dem hier besprochenen etwas geringer) verschieden blieben; aus Alkohol in hellgelben mikroskopischen Nadeln, Schmelzpunkt bei  $170^\circ$ , Lösung in concentrirter Schwefelsäure röthlich violett.

	Gefunden	Berechnet
C	68.88	69.23 pCt.
H	5.13	5.13 »

Ein Monoäthyläther wurde nach Verfahren 2) nicht erhalten.

Flavopurpurinäther nach Verfahren 1):

Flavopurpurinmonoäthyläther:  $C_{14}H_5O_2(OH)_2(OC_2H_5)$ , Ausbeute sehr gering, leicht löslich in Aether und selbst in kaltem Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
C	67.29	67.61 pCt.
H	4.51	4.23 »

Flavopurpurindiäthyläther,  $C_{14}H_{15}O_2(OH)(OC_2H_5)_2$ , beim Erkalten verdünnter alkoholischer Lösungen in fast centimeterlangen haarfeinen röthlichgelben Nadeln anschliessend; schmilzt bei  $209^\circ$ , schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in siedendem Eisessig, in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	68.92	69.23 pCt.
H	5.11	5.13 »

Derselbe Aether und zwar nur dieser wurde auch nach Verfahren 2) gewonnen.

Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	69.48	69.23 pCt.
H	5.24	5.13 »

Rufigallussäuretriäthyläther:  $C_{14}H_{21}O_2(OH)_3(OC_2H_5)_3$ .

Das nach Verfahren 1) erhaltene feste Reactionsproduct wurde nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst; es ergab sich ein darin leicht und rasch löslicher und ein wesentlich schwerer löslicher Theil. Nach dem Ausfüllen unverändert gebliebener Rufigallussäure durch Bleiacetat, schied sich beim Erkalten des Alkohols der hier in Rede stehende Aether aus. Er bildet ziemlich lange orangerothe, bei  $195^\circ$  schmelzende, in Alkohol schwer lösliche Nadeln; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist violett.

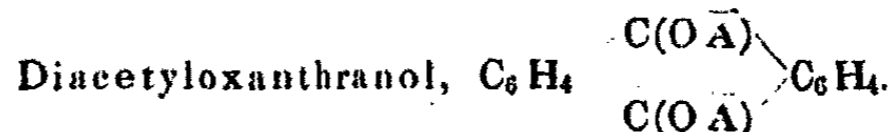
	Gefunden	Berechnet
C	62.18	61.88 pCt.
H	5.69	5.16 »

Organisches Labor. der technischen Hochschule zu Berlin.

209. C. Liebermann: Ueber die Leukostufen von Anthrachinonderivaten. (Fortsetzung.)

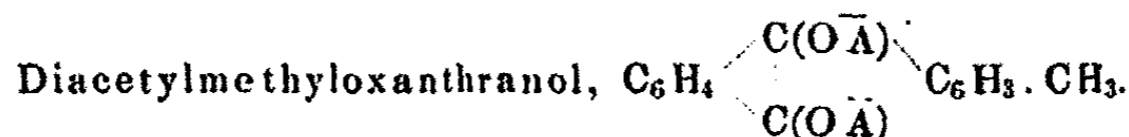
Mittelst der im ersten Theil dieser Arbeit<sup>1)</sup> von mir angegebenen Methode der gleichzeitigen Reduction und Acetylirung (durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid, Zinkstaub und Natriumacetat) habe ich seitdem in meinem Laboratorium noch einige weitere Anthrachinonderivate untersuchen lassen.

Die folgenden Verbindungen sind von Hrn. Bowman dargestellt worden:



In diese Verbindung geht das Anthrachinon beim kurzen Aufkochen mit 10—15 Theilen Essigsäureanhydrid, 2 Theilen Natriumacetat und 3 Theilen Zinkstaub fast vollständig über. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig wird es in schönen farblosen, bei 260° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten. Seine Lösungen in Alkohol oder Eisessig fluoresciren wie die aller in der Mittelgruppe acetylirten Anthranol- und Oxanthranolabkömmlinge schön bläulich. Die Verbindung ist identisch mit der einen der früher von mir<sup>2)</sup> bei der Acetylirung des Oxanthranols erhaltenen:

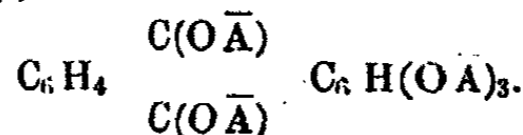
	Gefunden		Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
C	73.06	73.04	73.47 pCt.
H	4.73	4.80	4.76 »



Ist die analoge Verbindung, welche aus dem Methylantrachinon vom Schmelzpunkt 177° erhalten wird. Bei 217° schmelzende Blättchen.

	Gefunden		Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>
C	73.65		73.02 pCt.
H	5.28		5.19 »

Pentacetyloxanthranol des Anthragallols,



Auch das Anthragallol ergab bei gleichzeitiger Reduction und Acetylirung eine in dieselbe Gruppe gehörige Reduktionsstufe. Nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 435.

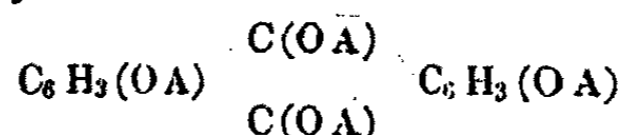
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 67.

mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erscheint die Verbindung in Nadelchen, welche bei 203° schmelzen<sup>1)</sup>.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_5(O C_2H_3O)_5$
C	61.49	61.54 pCt.
H	4.33	4.27 »

Von Hrn. stud. Lochner habe ich ferner die gleichzeitige Reduction und Acetylirung an der Anthra- und der Isoanthraflavinsäure durchführen lassen. In beiden Fällen bildeten sich je 2 Producte, von denen bisher nur je das schwerer lösliche in reinem Zustande erhältlich war.

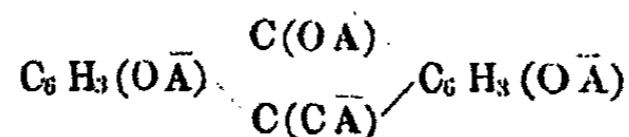
Tetracetyloxanthranol der Anthraflavinsäure,



Aus dem Gemenge der beiden Verbindungen wurde zunächst der leichter lösliche Theil durch Ausziehen mit 50-procentigem Alkohol entfernt. Der Rückstand, mehrmals aus Eisessig krystallisirt, bildete schöne seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 274°.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_5(O C_2H_3O)_4^2)$
C	64.05	64.37	64.39 pCt.
H	4.57	4.47	4.39 »

Tetraacetyloxanthranol der Isoanthraflavinsäure,



Die Trennung der beiden gleichzeitig auftretenden Substanzen wurde bewirkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 50-procentiger Essigsäure, und Rekrystallisation des schwerer löslichen Antheils aus Alkohol. Bei 235—240° schmelzende Nadeln.

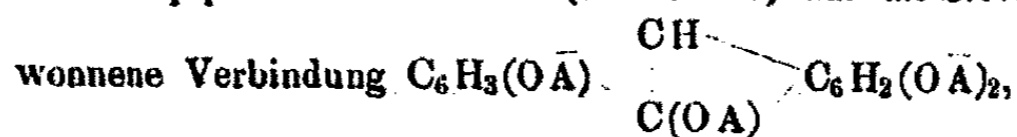
	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_5(O C_2H_3O)_4^2)$
C	64.56	64.43	64.30 pCt.
H	4.49	4.64	4.39 »

Hieraus ist ersichtlich, dass bei der directen Reductionsacetylirung vielfach die Acetylproducte der Oxanthranole, d. h. einer Reductions-

<sup>1)</sup> In der früheren Abhandlung sind bei den Reductionsstufen des Anthragallols einige Druck- oder Schreibfehler stehen geblieben. S. 444 Z. 14 von unten muss es heißen »Tetraacetylverbindung« statt »Triacetylverbindung« und Zeile 11 daselbst die Formel » $C_{14}H_5(O C_2H_3O)_4$ « statt  $C_{14}H_7(O C_2H_3O)_2$  stehen.

<sup>2)</sup> Die Verbrennung blieb bei Anwendung von Kupferoxyd unvollständig und gab erst bei Benutzung von Bleichromat scharfe Zahlen.

stufe entstehen, die ohne diesen Kunstgriff, bei gewöhnlicher (nicht-acetylirender) Reduction meist nicht fassbar ist. Dieselbe Acetylreductionsstufe hatte ich durch Reductionsacetylierung früher schon vom Flavopurpurin erhalten. Das meist gleichzeitig entstehende leichter lösliche Product scheint immer das zugehörige peracetylierte Anthranol zu sein, und dieses bei längerer Dauer der Reaction schliesslich als Hauptproduct aufzutreten. Bei einer derartigen, etwas länger fortgesetzten Acetylierungsreduction des Flavopurpurins erhielt ich nämlich als Hauptproduct die früher (l. c. S. 443) nur als Nebenproduct ge-



	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_6(O_2C_2H_3O)_4$
C	64.06	64.06	64.39 pCt.
H	4.21	4.68	4.39 »

deren Schmelzpunkt übrigens, meiner früheren Angabe entgegen, sehr hoch, bei 250—260° liegt. Die frühere unrichtige Schmelzpunktsangabe ist wohl dadurch entstanden, dass damals die Substanz, durch Fällen aus Benzol mit Ligroin, nicht krystallisirt, sondern in Flocken ausgeschieden war. Ueberhaupt genügen bei dieser ganzen Reihe von Leukosubstanzen und deren Acetylproducten die geringsten Spuren von Feuchtigkeit oder zurückgehaltenem Lösungsmittel zu einer so starken Verschiebung des Schmelzpunkts, dass dieses Kennzeichen hier mit der grössten Vorsicht benutzt werden muss.

Zum Schluss möchte ich hier noch erwähnen, dass ich, nachdem die vorstehenden Arbeiten bereits abgeschlossen waren, in der Handpräparatensammlung des verstorbenen Privatdocenten Dr. Hermann Römer, die ich nach dessen Tode für die technische Hochschule erworben hatte, mehrere der hier erwähnten Reductionsproducte der Oxanthrachinone, welche als »Desoxydihydroanthraflavinsäure«, »Desoxydihydroflavo- und »Desoxydihydroisopurpurin« bezeichnet waren, auffand. Dr. Römer hat dieselben wohl zu der Zeit, als er in meinem Laboratorium die Desoxyisoanthraflavinsäure und das Desoxyalizarin<sup>1)</sup> bearbeitete, dargestellt. Wie weit er diese Verbindungen, über die er nichts publicirt hat, bereits untersucht hatte, ist mir unbekannt. Wahrscheinlich ist er an der Beendigung und Veröffentlichung seiner Versuche durch sein frühzeitiges Hinscheiden verhindert worden.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

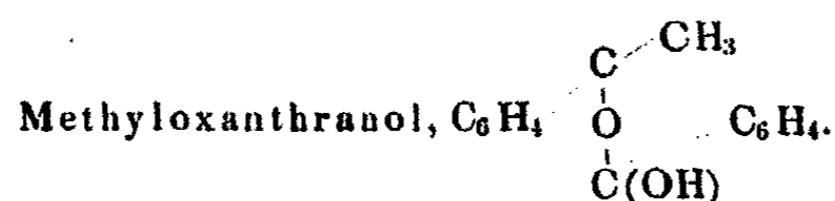
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1260 und XV, 1040.

## 210. C. Liebermann: Ueber Methyloxanthranol.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In einer Abhandlung über die Alkyloxanthranole (Annalen 212, S. 75) habe ich hervorgehoben, dass, während die übrigen Alkyloxanthranole einander in den äusseren Eigenschaften im höchsten Grade ähneln, indem sie farblose, wasserklare, niedrig schmelzende, in Alkohol und Benzol leicht lösliche Krystalle darstellen, das Methyloxanthranol hierin so bedeutend abweicht (bei 187° schmelzende schwerlösliche gelbliche Blättchen), dass es höchst wahrscheinlich eine isomere Form darstellt. Seitdem habe ich wiederholt versucht, dass eigentliche Methyloxanthranol zu erhalten, ohne aber zu einem andern als dem früheren Resultate zu gelangen.

Vor einigen Monaten stellte ich wieder gemeinsam mit Hrn. stud. Enrico Vogel einen diesbezüglichen Versuch so an, dass wir Oxanthranol mit Natronlauge und Jodmethyl zuerst eine Woche in verschlossenen Druckflaschen stehen liessen und dann einen Tag lang bis auf schliesslich 70° erwärmten. In dem umkrystallisirten Reactionproduct fanden wir nun neben den mir wohlbekanntem gelben Blättchen und Prismen wasserklare Nadeln, welche sich zunächst durch Auslesen von der ersteren Verbindung trennen liessen.



Nach dem Umkrystallisiren dieser Nadeln aus mit wenig Benzol versetztem Ligroin zeigten sie nun ganz den Habitus der übrigen Alkyloxanthranole. In Benzol waren sie sehr leicht und auch in Petroläther noch stark löslich, so dass sie erst bei sehr weitgehendem freiwilligen Verdunsten wieder zum Vorschein kamen. Sie schmolzen bei 98°. Die Menge der Substanz gestattete nur eine Analyse, welche ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	80.48	80.35 pCt.
H	5.96	5.36 »

Unzweifelhaft liegt hier also das eigentliche Methyloxanthranol vor. Leider konnten wir, trotz vielfach variirter Versuche, die Bedingungen für die Bildung dieser Substanz bisher nicht wiederfinden, wenn wir auch meist Spuren derselben neben den isomeren Blättchen auftreten sahen.

## 211. Fr. Goldman: Ueber Derivate des Anthranols.

(Vorgetragen vom Hrn. Professor Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich über die Einwirkung von Brom auf Anthranol berichtet und ein dabei entstehendes Dibromsubstitutionsproduct als analog dem Anthrachinondichlorid von Thörner und Zincke bezeichnet. Die Bildung des Anthrachinondichlorides war hiernach bei der Einwirkung von Chlor auf Anthranol zu erwarten.

Anthrachinondichlorid, Dichloranthron,  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CCl_2 \end{matrix} C_6H_4$

In eine kalte concentrirte Lösung von Anthranol in Chloroform wurde während etwa 20 Minuten trockenes Chlorgas geleitet, wobei die Lösung auf Zimmertemperatur erhalten wurde. Nach beendeter Reaction, bei der reichliche Chlorwasserstoffentwicklung stattfand, wurde das Chloroform auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit heissem Ligroin ausgezogen und das in Lösung gegangene Product aus einer heissen Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisirt.

Die Substanz wird so in Form von wasserklaren dünnen Prismen erhalten. Dieselben schmelzen bei 132–134°.

Die Verbindung ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht, in kaltem Ligroin oder Aether ziemlich schwer löslich. Aus der Schwefelkohlenstofflösung erhält man die Substanz beim Verdunsten in schönen wasserklaren Krystallen.

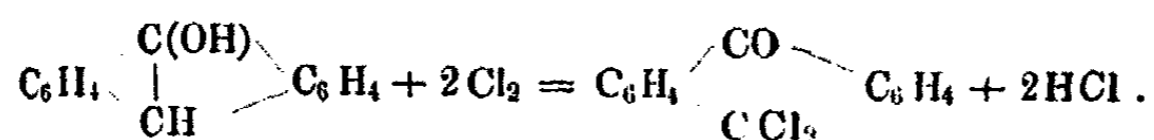
	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_8OCl_2$
C	64.62	—	64.12 pCt.
H	3.25	—	3.05 »
Cl	—	26.96	26.72 »

Durch Kochen mit Eisessig oder Alkohol wird die Verbindung vollständig in Anthrachinon übergeführt. Die Chloratome müssen daher in der Mittelkohlenstoffgruppe sich befinden. Die Verbindung ist hiernach und nach ihren Eigenschaften mit dem Anthrachinondichlorid, welches Thörner und Zincke<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Chlor auf *o*-Tolylphenylketon erhielten, identisch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2436.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1480.

Aus dem Anthranol entsteht sie nach der Gleichung:



Hr. Privatdozent Dr. A. Fock hatte die Güte, mir über die Krystallform des aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisirten Anthrachinondichlorides Folgendes mitzutheilen:

Die Krystalle sind monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0.7973 : 1 : 0.6262.$$

$$\beta = 72^\circ 48'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \infty P(110), c = o P(001), p = - P(111).$$

Die Krystalle bilden schwach gelblich gefärbte dünne Prismen, die Basis tritt nur an einzelnen Individuen und zwar ganz untergeordnet auf.

	Beob.	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}10 = 74^\circ 36'$		—
$m : c = 110 : 001 = 76^\circ 24'$		—
$p : c = 111 : 001 = 37^\circ 54'$		—
$p : p = 111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 45^\circ 30'$		45° 2'
$p : m = 111 : 110 = 38^\circ 38'$		38° 30'
$p : m = 111 : \bar{1}10 = \text{—}$		71° 25'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Auch das analoge Anthrachinondibromid hat Hr. Dr. Fock zu messen die Güte gehabt, wobei er folgende Resultate erhielt:

Die Krystalle sind monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.5009 : 1 : 1.4708.$$

$$\beta = 70^\circ 43'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = o P(001), p = - P(111), o = + P(\bar{1}\bar{1}\bar{1}),$$

$$q = \frac{1}{2} P x(012), w = + 2 P 2(\bar{1}\bar{2}1).$$

Schwach gelblich gefärbte Krystalle von 1—4 mm Grösse und recht verschiedenartiger Ausbildung. Meistens herrschen die Flächen der vorderen Pyramide  $p$  und der Basis vor, während die übrigen zur ganz untergeordnet ausgebildet sind. Bisweilen sind die Flächen der Pyramide  $w$  grösser ausgebildet und zwar theilweise nur einseitig, so dass die Krystalle eine ganz verzerrte Ausbildung erhalten.



	Beob.	Berechnet
p : p = 111 : 111	= 81° 22'	—
c : p = 001 : 111	= 51° 34'	—
c : o = 001 : 111	= 67° 56'	—
o : o = 111 : 111	= —	100° 56'
o : p = 111 : 111	= 59° 20'	59° 8'
c : q = 001 : 012	= 34° 51'	34° 46'
c : w = 001 : 121	= 77° 4'	76° 59'
w : w = 121 : 121	= —	44° 50'
w : p = 121 : 111	= 52° 22'	52° 30'
w : p = 121 : 111	= 53° 15'	53° 23'
q : p = 012 : 111	= 82° 19'	82° 9'
q : p = 012 : 111	= 28° 31'	28° 5'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

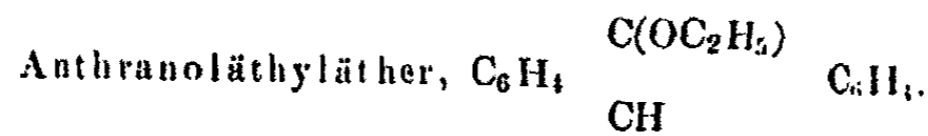
Die eigenthümlichen Verhältnisse, denen Liebermann<sup>1)</sup> bei der Aetherificirung des Oxanthranols begegnete, liessen es von Interesse erscheinen auch das Anthranol, das gleichfalls eine Hydroxylgruppe an der Mittelkohlenstoffgruppe, enthält in dieser Beziehung zu untersuchen. Die Einwirkung von Jodäthyl und Kalilauge auf Anthranol führte zu zwei verschiedenen Aethylverbindungen.

Fein gepulvertes, mit etwas Alkohol angefeuchtetes Anthranol (15 g) wurde mit einer heissen Lösung von Kalihydrat (15 g in etwa 50 ccm Wasser) übergossen und die Mischung am Rückflusskühler schnell zum Sieden gebracht, wobei ziemlich vollständige Lösung zu einer rothbraunen Flüssigkeit erfolgte. Alsdann wurde ein Ueberschuss von Jodäthyl (40 g) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch in gelindem Sieden erhalten. Nach Verlauf von etwa 10—12 Stunden war fast alles Anthranol in Reaction getreten. In der nun grösstentheils entfärbten und neutralen wässrigen Flüssigkeit befand sich ein gelbgefärbtes öliges Product suspendirt. Dasselbe wurde mehrmals mit Wasser ausgewaschen und zuletzt mit Wasser gekocht, wobei unangegriffen gebliebenes Jodäthyl überdestillirte. Das Reaktionsproduct wurde alsdann mit Aether aufgenommene, die Lösung filtrirt und der Aether abdestillirt.

Das auf diese Weise gewonnene Oel ist ein Gemenge von zwei verschiedenen Substanzen. Behandelt man dasselbe in der Kälte mit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 65.

leichtsiedendem Ligroin, so fällt ein schneeweisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich in einer Kältemischung noch vermehrt, während ein anderer Theil in Lösung geht und nach Abdestilliren des Ligroins als Oel hinterbleibt.



Das in eben angegebener Weise von der krystallinischen Substanz befreite Reactionsproduct stellt ein gelbliches, schweres, dickflüssiges Oel dar.

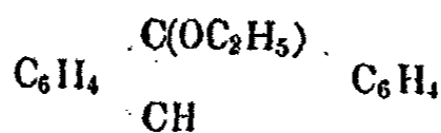
Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung ergaben Zahlen, welche auf eine Monoäthylverbindung des Anthranols stimmen.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5$
C	85.82	86.39	86.49 pCt.
H	6.38	6.52	6.31 »

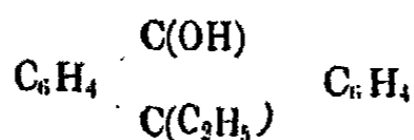
In Benzol, Ligroin, Aether, Alkohol und Eisessig ist die Verbindung äusserst leicht löslich. Die verdünnten Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Aus allen angegebenen Lösungsmitteln konnte die Verbindung nur als Oel wieder zurückerhalten werden.

Von Chromsäure in Eisessig wird die Verbindung sehr energisch angegriffen; selbst sehr verdünnte Lösungen führen dieselbe in Anthrachinon über.

Hiernach ist die Verbindung wohl als Aethyläther des Anthranols



aufzufassen. Die isomere Verbindung



sollte bei gemässiger Oxydation Aethyloxanthranol geben, welches aber hierbei auch in der Kälte niemals beobachtet wurde.

Brom wirkt sehr energisch auf eine nicht gekühlte Lösung von Anthranoläthyläther in Schwefelkohlenstoff ein. Zur Erhaltung eines brauchbaren Productes muss man die Lösung des Anthranols in Schwefelkohlenstoff durch eine Kältemischung (—15—20°) stark kühlen und dann eine erkältete Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zufügen. Hierbei fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit kaltem Ligroin ausgewaschen wird. Derselbe stellt dann ein gelb bis roth gefärbtes krystallinisches Product dar, das aber nur

sehr kurze Beständigkeit besitzt. Bringt man es nämlich aus der Kälte (unter 0°) in Zimmertemperatur, so zerfließt es alsbald unter Ausstossung von viel Bromwasserstoff zu einer öligen Masse. Nach beendeter Zersetzung erstarrt das neue Product wieder.

Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit konnte das ursprüngliche Product nicht zur Analyse gebracht werden.

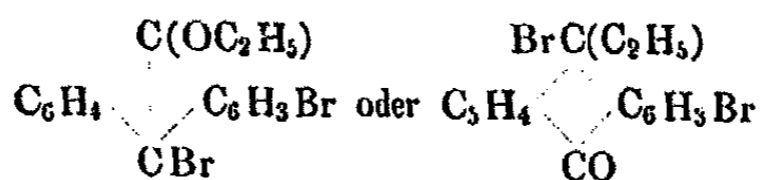
Dibromanthranoläthyläther,  $C_{14}H_7Br_2OC_2H_5$ .

Aus dem wiedererstarteten Zersetzungsproduct konnte dagegen durch Auflösen in warmen Benzol und Fällen mit Ligroïn eine Substanz gewonnen werden, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroïn in weissen wasserklaren Kryställchen erhalten wurde. Dieselben schmelzen bei 116 — 117°, bei weiterem Erhitzen entwickelt die geschmolzene Masse Brom und Bromwasserstoffsäure.

Die Analysen stimmen auf ein Dibromsubstitutionsproduct des Anthranoläthyläthers.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_7Br_2OC_2H_5$
C	51.30	—	50.59 pCt.
H	3.35	—	3.16 „
Br	—	41.16	42.03 „

Diesem kommt offenbar die Constitutionsformel:

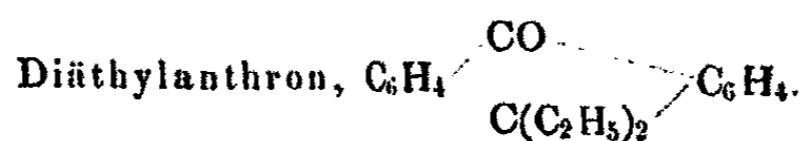


zu, da es beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig, oder auch mit Eisessig allein, ein offenbar in der Mittelgruppe stehendes Bromatom gegen Hydroxyl austauscht.

Die neue Verbindung erscheint, aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt, in ziemlich grossen Nadeln. Dieselben schmelzen bei 135° bis 138°.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{13}O_2Br$
Br	25.35		25.18 pCt.

Bei weitergehender Oxydation scheint sich Monobromanthrachinon zu bilden.



Das krystallisirte Reactionsproduct, welches man wie oben erwähnt neben dem Anthranoläthyläther aus Anthranol durch Einwirkung von Jodäthyl und Kalilauge erhält, lässt sich aus einer heissen Mischung von Ligroïn und Benzol umkrystallisiren und wird so in Form schöner wasserklarer Krystalle erhalten. Dieselben schmelzen unzersetzt bei 136°.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{10}O(C_2H_5)_2$
C	86.43	86.62	86.40 pCt.
H	7.30	7.32	7.20 „

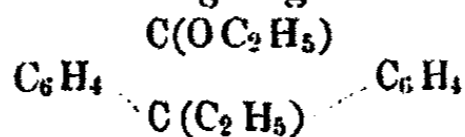
In Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether ist die Verbindung sehr leicht, in kaltem Ligroin ziemlich schwer löslich. Kochende wässrige Alkalien lösen die Verbindung nicht.

Das Diäthylanthron zeichnet sich durch seine Beständigkeit gegen viele Reagentien aus und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von dem Anthranoläthyläther.

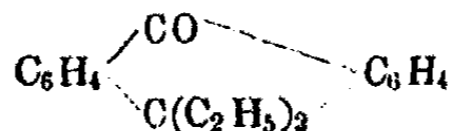
Von Chromsäure in Eisessig wird die Verbindung erst nach langem Kochen in Anthrachinon übergeführt. Brom in Schwefelkohlenstoff ist ohne Einwirkung. Ebenso konnte durch Erhitzen der Verbindung mit einer Lösung von Salzsäure in Eisessig auf  $180^\circ$  im zugeschmolzenen Rohre keine Veränderung hervorgerufen werden. Jodwasserstoffsäure und Phosphor wirken erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre ein und führen das Diäthylanthron in ein schön krystallisirendes Reductionsproduct über.

Das Diäthylanthron erhält man in grösserer Menge, wenn man bei der Aethylirung des Anthranols einen grösseren Ueberschuss von concentrirter Kalilösung und von Aethyljodid anwendet und die Reaction tagelang fortsetzt. Aus fertig gebildetem Anthranolmonoäthyläther erhält man sie zwar anscheinend durch weitergehende Aethylirung, aber immer nur in kleiner Menge.

Da das Anthranol nur ein Sauerstoffatom enthält, so muss jedenfalls eine der Aethylgruppen an Kohlenstoff gebunden sein. Man sollte demnach für die neue Verbindung folgende Constitutionsformel

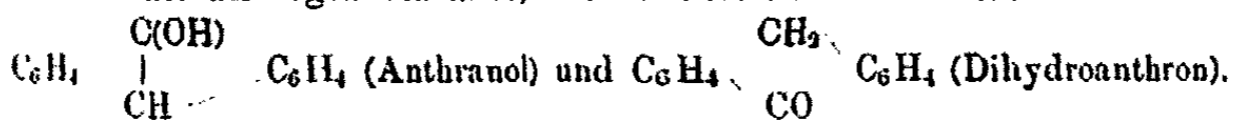


erwarten. Die folgende Reaction, bei welcher der Sauerstoff der Verbindung entfernt wird, ohne dass eine Aethylgruppe austritt, zeigt aber, dass der Verbindung vielmehr eine Formel zukommt, bei der beide Aethylgruppen an Kohlenstoff gebunden sind, und zwar wahrscheinlich die folgende:

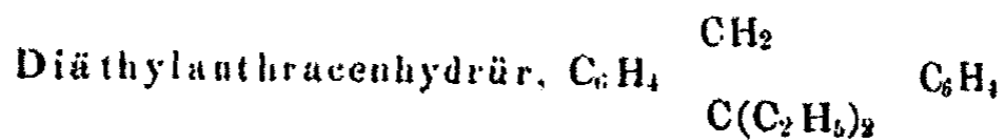


weshalb sie nach Liebermann's Nomenclatur die Bezeichnung Diäthylanthron erhält<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Für die Reductionsstufe  $C_{14}H_{10}O$  des Anthrachinons sind, wie ich schon früher hervorgehoben habe, zwei isomere Formen denkbar:



Zu letzterer Form gehört offenbar das obige Diäthylanthron. Ob sich das-



Zur Abspaltung des Sauerstoffes wurde Diäthylanthron mit dem halben Gewicht rothen Phosphors und dem fünffachen Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gew. drei Stunden auf 180—200° erhitzt. Die nach dem Auswaschen des Reactionsproductes mit Wasser zurückbleibende Substanz lässt sich durch Abpressen und mehrmaliges Auskrystallisiren aus Aether leicht reinigen und wird in schönen klaren Krystallen erhalten, die bei 48—50° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$
C	91.69	91.53 pCt.
H	8.60	8.47
	100.29.	

Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in kaltem Ligroin und Aether, zerfließt in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Von Chromsäure in Eisessig wird er schon in der Kälte glatt in Diäthylanthron zurückverwandelt.

Von der Zusammensetzung  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$  sind bereits verschiedene Kohlenwasserstoffe bekannt, am nächsten verwandt sind dem Diäthylanthron das Isobutylanthracenhydrür von Liebermann<sup>1)</sup> und das Tetramethylanthracenhydrür von Anschütz<sup>2)</sup>, deren Isomerie sich aus ihrer bekannten Constitution ergibt. Entsprechend auch in anderen Reihen beobachtetem, schmilzt die Tetramethylverbindung am höchsten (bei 170.5—171°), während die Isobutylverbindung ein Oel ist.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

selbe durch Umlagerung des Aethylanthranoläthyläthers oder aus vielleicht dem Anthranol beigemengten isomeren Dihydroanthron bildet, muss vorläufig dahingestellt werden. Möglicherweise gehen Anthranol und Dihydroanthron in einander über. Der Ersatz von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch Alkyle bei der gewöhnlichen Aethylirung dieser Verbindung muss hier offenbar auf dieselben Ursachen wie der gleiche Vorgang beim Oxyanthranol, den ich früher ausführlich geschildert habe, zurückgeführt werden. Offenbar sind die Wasserstoffe der Mittelkohlenstoffe im Dihydroanthron.

$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$   $\text{C}_6\text{H}_4$  zu diesem Verhalten durch die unmittelbare Verbindung

mit zwei Phenylresten und mit der in Ortho-Stellung befindlichen Carbonylgruppe befähigt, so dass sich hier ein ähnlicher Einfluss der aciditirenden Wirkung der Phenylgruppen zeigt wie in den von V. Meyer (diese Berichte XX, 534, 2944) ausführlicher erörterten Fällen. Liebermann.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212. 78.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 235. 317.

212. H. Sachse: Ueber die Halogenadditionsproducte des Dianthryls.

(Vorgetragen von Hrn. Prof. Liebermann.)

Die bequeme Darstellungsweise, welche Liebermann und Gimbel<sup>1)</sup> vor Kurzem für das Dianthryl angegeben haben, bot mir Gelegenheit, einige Derivate desselben darzustellen.

Dichlordianthryloctochlorid,  $C_{28}H_{16}Cl_2 \cdot Cl_8$ .

Gut getrocknetes Chlorgas wird in langsamem Strome in eine Lösung von Dianthryl in Chloroform (1 : 30) geleitet, bis das Gewicht der Flüssigkeit um das des angewandten Dianthryls zugenommen hat. Das Chlor wird äusserst leicht und unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit aufgenommen. Die ursprünglich grünblaufluorescirende Lösung verliert ihre Fluorescenz und wird hell und gelblich. Nun lässt man die Hauptmenge des Chloroforms ohne Anwendung von Wärme verdunsten. Den wegen der Leichtlöslichkeit des Reactionproductes hartnäckig festgehaltenen Rest des Chloroforms bringt man durch wiederholten Zusatz von Ligroïn zur völligen Verflüchtigung. Behandelt man dann den Rückstand mit durch Ligroïn verdünntem Aether, so geht das Dichlordianthryloctochlorid unter Zurücklassung eines weissen krystallinischen Pulvers (Dichloranthracentetrachlorid) in Lösung, aus der man es durch Fällen mit Ligroïn und nach mehrmaliger Wiederholung desselben Verfahrens rein in fast weissen, mikroskopischen Täfelchen erhält.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{16}Cl_{10}$
C	47.62	47.59 pCt.
H	2.45	2.26 "
Cl	49.84	50.15 "
	99.01	100.00 pCt.

Dichlordianthryloctochlorid ist sehr leicht in Chloroform, Benzol, Aether, schwer in Alkohol, Eisessig, Ligroïn löslich. Seine Lösungen fluoresciren nicht. Bei 80° fängt es bereits an, sich ohne vorheriges Schmelzen unter Chlorwasserstoffentwicklung zu zersetzen. Noch leichter zersetzt es sich beim Erwärmen seiner Lösungen, wobei diese zu fluoresciren beginnen. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert es beim Aufbewahren langsam Salzsäure. Durch ein- bis zweistündiges Kochen mit alkoholischem Kali wird das Dichlordianthryloctochlorid in Hexachlordianthryl,  $C_{28}H_{12}Cl_6$ , verwandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1854.

Aus Eisessig umkrystallisirt erhält man dieses in mikroskopischen, grüngelben Säulen, die bei 308–310° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{12}Cl_6$
C	59.38	59.89 pCt.
H	2.21	2.13 „
Cl	38.22	37.98 „
	99.81	100.00 pCt.

Diese sehr beständige Verbindung ist leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig löslich. Ihre Lösungen zeigen deutliche Fluorescenz.

Aus dem Verhalten der beiden beschriebenen Körper geht hervor, dass der erste ein Additionsproduct, der zweite ein Substitutionsproduct des Dianthryls ist.

Da der erstere 10, der zweite 6 Atome Chlor enthält, so folgt aus der Umwandlung des einen in den andern, dass von den 10 Atomen Chlor der ersteren Verbindung 8 als addirte und 2 als substituirte Chloratome vorhanden sein müssen.

#### Dibromdianthryloctobromid, $C_{28}H_{16}Br_2Br_8$ .

Uebergiesst man Dianthryl vorsichtig mit Brom, so tritt sofort eine ziemlich beträchtliche Entwicklung von Bromwasserstoff ein, wobei sich die Masse schwach erwärmt. Auf weiteren Zusatz von Brom löst sich alles in diesem auf. Nach dem Verdunsten des freien Broms wäscht man mit Ligroin und übergiesst dann die Substanz mit Benzol, in dem sich der grösste Theil löst. Zurück bleibt eine geringe Menge einer weissen Verbindung, welche ihren Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit u. s. w.) sowie der Brombestimmung nach:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8Br_6$
Br	73.24	73.17 pCt.

Dibromanthracentetrabromid ist.

Das Filtrat befreit man durch Einleiten eines trockenen Luftstroms von dem in erheblicher Menge in ihm festgehaltenen Bromwasserstoff. Die in dem Filtrat enthaltene Verbindung reinigt man durch partielle Fällung in folgender Weise. Zu der nicht zu concentrirten Benzollösung setzt man unter fortwährendem Umrühren tropfenweise Ligroin. Die zuerst ausfallenden harzigen Massen filtrirt man ab und fährt mit dem Fällen neuer Antheile in gleicher Weise fort, bis die noch in Lösung befindliche Substanz rein weiss ausfällt und auf Porzellan gestrichen auch nach dem Trocknen nur noch ganz schwach gelblich erscheint. Man setzt nun Ligroin im Ueberschuss hinzu, wäscht das abfiltrirte Product mit niedrigst (bis ca. 50°) siedendem Ligroin und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Die so erhaltene Substanz

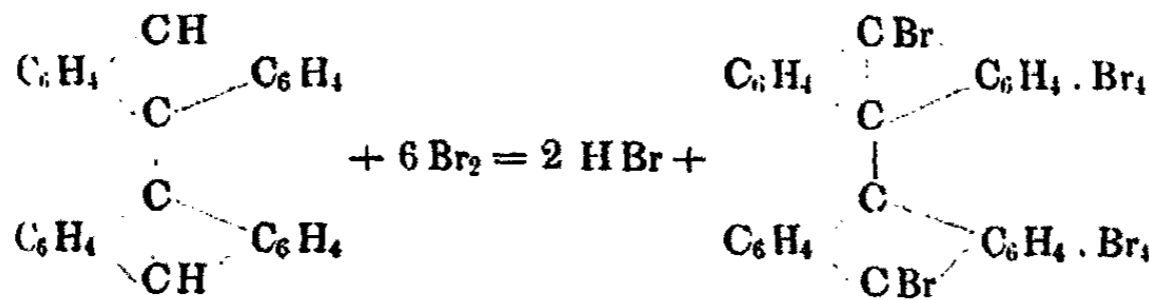
bildet mikroskopische Blättchen, die bei etwa 156—160° unter Brom-  
abspaltung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{16}Br_2Br_8$
C	28.89	29.16 pCt.
H	1.78	1.40 "
Br	69.54	69.44 "
	100.21	100.00 pCt.

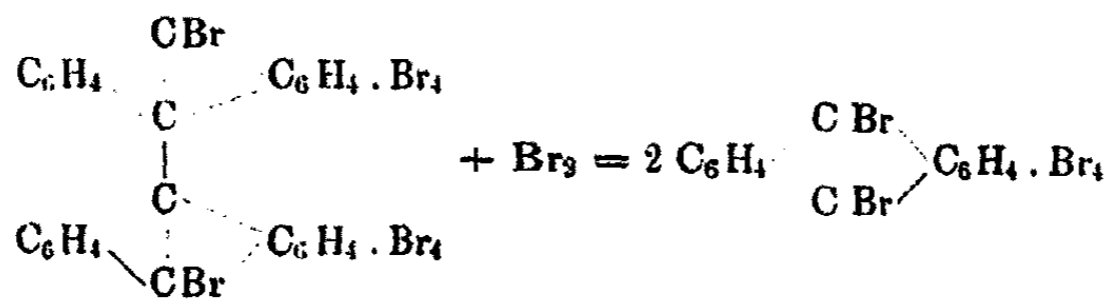
Das Dibromdianthryloctobromid, welches etwas beständiger als die entsprechende Chlorverbindung ist, löst sich sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in Aether, schwer in Alkohol und Eisessig. Die Lösungen der reinen Substanz fluoresciren nicht.

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung erhält man daraus unter Abspaltung von Bromwasserstoff und eintretender Fluorescenz ein aus Eisessig in dunkelgelben Säulchen krystallisirendes, über 300° schmelzendes Bromsubstitutionsproduct, wahrscheinlich Hexabromdianthryl, das ich aber bisher noch nicht analysirt habe.

Gegen Chlor und Brom verhält sich daher das Dianthryl dem Anthracen sehr ähnlich und seiner Constitution ganz entsprechend. Die Wasserstoffatome der Mittelgruppen werden, wie beim Anthracen, durch Halogene substituirt; zugleich nimmt jeder der beiden Anthracenkerne des Dianthryls, gleichfalls dem Anthracen entsprechend, 2 Moleküle des Halogens additionell auf:



Die gleichzeitige Bildung kleiner Mengen Dibromanthracentetrabromid erklärt sich durch weitergehende additionelle Wirkung des Broms, welches 1 Mol. der vorigen Verbindung nach der Gleichung:



in 2 Mol. Dibromanthracentetrabromid spaltet.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.



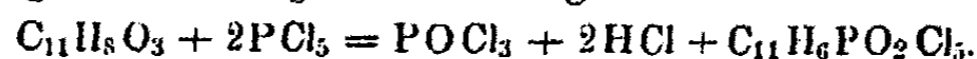
213. R. Wolfenstein: Ueber die Einwirkung von Phosphor-  
pentachlorid auf  $\alpha$ -Oxynaphtoëssäure.

(Eingegangen am 26. März.)

Wie ich in diesen Berichten<sup>1)</sup> bereits mitgeteilt habe, ist das Einwirkungsproduct von 1 Mol.  $\alpha$ -Oxynaphtoëssäure auf 2 Mol. Phosphor-pentachlorid ein fünffach chlorirter Phosphorsäureäther der  $\alpha$ -Oxy-naphtoëssäure  $\text{PO} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{OC}_{10}\text{H}_6\text{CCl}_3 \end{matrix}$ , dem ich den Namen Dichlor-phosphorsäureoxynaphtotrichlorid beilege.

Die Reactionen von Phosphor-pentachlorid auf  $\alpha$ -Oxynaphtoëssäure habe ich jetzt eingehender untersucht und erlaube mir die gefundenen Resultate hier mitzutheilen.

Die Darstellungsweise des Dichlorphosphorsäurenaphtotrichlorids habe ich inzwischen dadurch verbessert, dass das Reactionsproduct aus Phosphor-pentachlorid und  $\alpha$ -Oxynaphtoëssäure, ohne Eiszusatz, direct aus Ligroin umkrystallisirt wird. Die Ausbeute, welche früher nur 15 pCt. betrug, stieg jetzt auf 60 pCt. der theoretischen, wenn man folgende Gleichung zu Grunde legt:



Die Verbindung spaltet sich beim Kochen mit Wasser sehr leicht quantitativ in  $\alpha$ -Oxynaphtoëssäure, Salzsäure und Phosphorsäure.



Erhitzt man das Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid auf einem Uhrglase ausgebreitet im Luftbad auf  $90^\circ$ , so findet Salzsäure-  
abspaltung statt und nach mehrtägigem Erhitzen tritt Gewichts-  
constanz ein. Der so erhaltene Körper ist eine chlorfreie, phosphor-  
haltige Säure, welche sich in Aceton sehr leicht, in Benzol bedeutend  
schwerer löst. Zur Umkrystallisation verfährt man deshalb zweck-  
mässig so, dass man die Säure in Aceton löst, mit Benzol bis zur  
beginnenden Trübung versetzt und dann das Aceton abdestillirt, wobei  
die neue Verbindung in feinen, weissen Nadelchen auskrystallisirt.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{PO}_3$
C	48.18	49.25	—	49.25 pCt.
H	3.50	3.53	—	3.26 »
P	—	—	11.54	11.57 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX. 1966.

Zu der  $\alpha$ -Oxynaphtoëphosphorsäure gelangte ich auch, indem ich Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid drei Wochen über Wasser stehen liess. Eine Rückverwandlung in  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure war noch nicht eingetreten. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Aceton erhielt ich

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_9PO_6$
	IV.	V.	
C	48.11	—	49.25 pCt.
H	3.38	—	3.36 »
P	—	12.21	11.57 »

Bei Analyse I und IV war im Schiffchen mit Kupferoxyd verbrannt worden. Es stellte sich aber bald heraus, dass die meisten der hier besprochenen Verbindungen unter diesen Umständen zu niedrige Kohlenstoffzahlen ergeben, da die geschmolzene Phosphorsäure leicht Kohlenstoffpartikelchen einschliesst; mit Bleichromat wird dieser Uebelstand vermieden.

Während die trockene  $\alpha$ -Oxynaphtoëphosphorsäure in gut verschlossener Flasche wochenlang aufbewahrt werden kann, zersetzt sich ihre wässrige Lösung schon nach einer Stunde in  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure und Phosphorsäure. Deshalb erfordert die Darstellung ihrer Salze besondere Vorsichtsmaassregeln, indem nur mit ganz frisch bereiteten Lösungen gearbeitet werden darf.

$\alpha$ -Oxynaphtoëphosphorsaures Silber,  
(O Ag)<sub>2</sub>

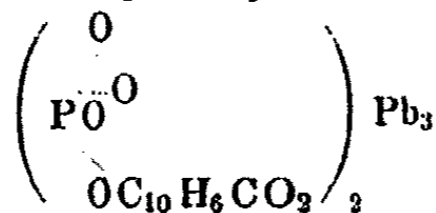
PO

OC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CO<sub>2</sub>Ag

Aus der wässrigen, neutralen Lösung des  $\alpha$ -Oxynaphtoëphosphorsäuren Ammoniums fällt durch salpetersaures Silber das Silbersalz aus, dessen Silbergehalt durch Ausfällen mit Salzsäure aus der salpetersauren Lösung bestimmt wurde.

	Gefunden	Berechnet
Ag	54.56	55.00 pCt.

$\alpha$ -Oxynaphtoëphosphorsaures Blei,



erhält man als weissen voluminösen Niederschlag durch Zusatz von essigsäurem Blei zu der neutralen wässrigen Lösung von  $\alpha$ -Oxynaphtoëphosphorsäurem Ammonium. Auch das Bleisalz wurde durch Sal-

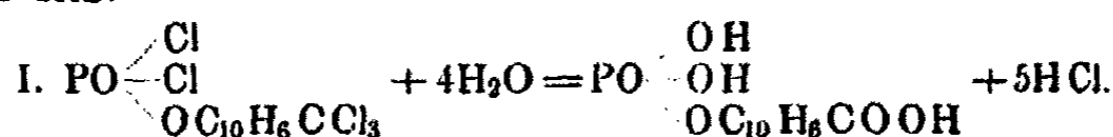
petersäure zersetzt und das Blei aus dieser Lösung entweder als schwefelsaures Blei oder als Bleisulfid bestimmt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pb	54.53	54.57	53.95 pCt.

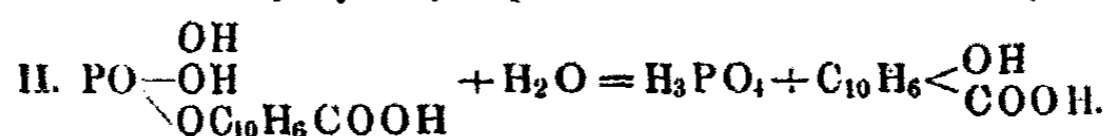
Lässt man die wässrige Lösung des  $\alpha$ -Oxynaphtoëphosphorsäuren Ammoniums etwa 12--24 Stunden stehen, so setzen sich lange gelbliche Nadeln ab, die sich als das schwer lösliche Ammoniak Salz der  $\alpha$ -Oxynaphtoëssäure erwiesen. Die  $\alpha$ -Oxynaphtoëssäurephosphorsäure spaltet sich also, wie auch die Eisenchlorid-Reaction ergibt, in  $\alpha$ -Oxynaphtoëssäure und Phosphorsäure. Versetzt man eine solche Lösung mit essigsäurem Bleioxyd, so muss sich demnach ein Gemisch gleicher Moleküle  $\alpha$ -Oxynaphtoëssäuren und phosphorsäuren Bleioxyds bilden:

Gefunden	Berechnet
	für $Pb_3P_2O_8 + (C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ COO \end{smallmatrix})_2 Pb$
Pb 59.44	59.48 pCt.

Die Einwirkung von Wasser auf Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid geht in zwei Phasen quantitativ nach folgenden Gleichungen vor sich:



Gefunden	Berechnet
71.22 $\alpha$ -Oxynaphtoëphosphorsäure	70.69 pCt.



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
$\alpha$ - $C_{11}H_8O_3$	68.01	—	70.15 pCt.
P	—	11.29	11.57 >

Die so erhaltene  $\alpha$ -Oxynaphtoëssäure wurde analysirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_8O_3$
C	70.12	70.21 pCt.
H	4.48	4.25 >

Die Einwirkung von Eisessig auf Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid stellt sich, je nach der Einwirkungsdauer ganz verschieden. Während bei schnellem Aufkochen die in Lösung gegangene Substanz beim Erkalten unverändert auskrystallisirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_8PO_2Cl_3$
C	34.87	35.10 pCt.
H	1.58	1.89 >

erhält man, wenn man mit einer zur Lösung eben genügenden Menge

Eisessig im Kölbchen am Rückflusskühler nur so lange schwach kocht, bis die Salzsäure Entwicklung beendigt ist,  $\alpha$ -Oxynaphtoöphosphorsäure.

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_9PO_6$
	I.	II.	III.	
C	49.81	49.03	—	49.25 pCt.
H	3.58	3.75	—	3.36 >
P	—	—	11.96	11.57 >

Kocht man aber die Lösung von Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid in Eisessig einige Zeit heftig, so krystallisirt reine  $\alpha$ -Oxynaphtoösäure heraus. Indessen ist ein mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig nöthig, um allen Phosphorgehalt zu entfernen.

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_9O_3$
	C	H	
C	69.97	—	70.21 pCt.
H	4.33	—	4.25 >

Die Einwirkung des Eisessigs ist also analog, nur weniger heftig, wie die des Wassers.

Orthophosphorsäurediäthylätheroxynaphtotrichlorid,  
 $PO \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_{10}H_7CCl_3 \end{matrix}$ . Diese Verbindung entsteht, wenn man ein Mole-

kül Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid mit 5 Molekülen absoluten Alkohols in der Kälte behandelt. Nach ca. 24 Stunden bildet sich daraus eine syrupöse Masse, welche auf einem Uhrglase ausgebreitet nach 5—8 Tagen vollständig erstarrt. Abgepresst und aus Ligroin umkrystallisirt erhält man glänzend weisse Krystalle vom Schmelzpunkt  $63^\circ$ .

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{16}Cl_3PO_4$
	I.	II.	
C	45.01	—	45.28 pCt.
H	4.25	—	4.02 >
Cl	—	26.63	26.79 >
P	—	7.71	7.79 >

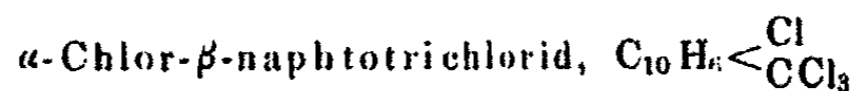
Es sind demnach zwei Chloratome, offenbar die an Phosphor gebundenen, weniger fest, wie die übrigen drei in dieser Verbindung verknüpft. Mit Wasser gekocht spaltet sich Orthophosphorsäurediäthylätheroxynaphtotrichlorid in Alkohol, Salzsäure, Phosphorsäure und  $\alpha$ -Oxynaphtoösäure.

Einwirkung von 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid.

Beim Erhitzen dieser Körper in einer Kochflasche tritt keine Reaction ein; die Masse verflüssigt sich, beim Erkalten erstarrt sie indessen wieder und die aus Benzol umkrystallisirte Substanz mit

dem Schmelzpunkt 115° ist wieder Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid.

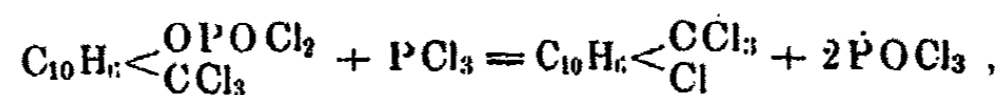
	Gefunden			Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> PO <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>
	I.	II.	III.	
C	34.12	34.08	—	34.88 pCt.
H	1.76	1.86	—	1.58 »
P	—	—	8.71	8.19 »
Cl	—	—	45.58	46.89 »



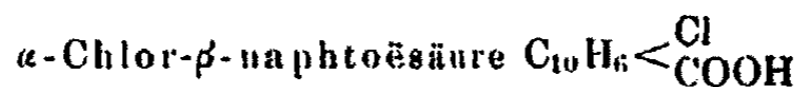
Behandelt man aber im Schiessrohr 1 Mol. Dichlorphosphorsäureoxynaphtotrichlorid mit 1 $\frac{1}{4}$  Mol. Phosphorpentachlorid während 3 Stunden auf 180°, so ist das gebildete Reactionsproduct eine rotbraune Flüssigkeit, aus welcher sich unter vermindertem Druck das Phosphoroxychlorid abdestilliren lässt. Der fluorescirende Rückstand erstarrt bald in einem Krystallbrei, der abgepresst und aus Ligroin umkrystallisirt wird. Die dadurch erhaltenen farblosen Krystalle von rhomboëdrischen Habitus erwiesen sich als Chlornaphtoëtrichlorid.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub>
	I.	II.	
C	46.86	—	47.14 pCt.
H	2.29	—	2.14 »
Cl	—	50.63	50.71 »

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:



analog der Phosphorpentachlorideinwirkung auf Salicylsäure<sup>1)</sup>. Chlornaphtoëtrichlorid schmilzt bei 73°, löst sich sehr leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und verhält sich beim Kochen mit Dimethylanilin und Zinkchlorid genau wie Benzotrichlorid, indem es dabei sehr schön die Malachitgrün-Reaction zeigt.



Durch Kochen des Chlornaphtoëtrichlorids mit Eisessig und etwas Wasser während 15 Minuten am Rückflusskühler wird dasselbe vollkommen in Chlornaphtoëssäure übergeführt. Letztere fällt durch Zusatz von viel kaltem Wasser in grossen weissen Flocken aus. Diese erhält man aus Benzol in feinen weissen Nadeln, der Schmelzpunkt dieser Chlornaphtoëssäure liegt bei 196°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 239, 314.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_7ClO_2$
C	63.94	—	63.93 pCt.
H	3.58	—	3.39 "
Cl	—	17.05	17.19 "

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -naphthoösaures Silber,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix} Ag$

fällt als weisser flockiger Niederschlag durch salpetersaures Silber aus einer neutralen wässrigen Lösung des  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -naphthoösauren Natriums.

	Gefunden	Berechnet
Ag	34.41	34.45 pCt.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -naphthoösaures Calcium  $\left[ C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{COO} \end{matrix} \right]_2 Ca + 2aq$   
krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 2 Molekülen Krystallwasser in klaren Krystallen.

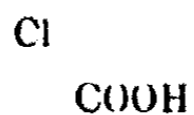
	Gefunden	Berechnet
H <sub>2</sub> O	7.02	7.39 pCt.

Im entwässerten Salz:

	Gefunden	Berechnet
Ca	8.81	8.86 pCt.

Das blaugrüne Kupfersalz verwittert an der Luft.

Diese bis jetzt unbekannt Chlor-naphthoösaure ist unzersetzlich flüchtig und hat, wie der folgende Versuch zeigen wird, diese Constitution:

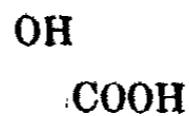


Schlemmt man nämlich diese Chlor-naphthoösaure mit Wasser an und lässt 2 procentiges Natriumamalgam einige Zeit darauf einwirken, bis vollständig klare Lösung entsteht, filtrirt dann vom Quecksilber ab und behandelt mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt ein flockiger Niederschlag aus, welcher nach 2—3 maligem Umkrystallisiren aus Benzol scharf bei 184 pCt. schmilzt, unzersetzlich flüchtig ist, Säurenatur besitzt; überhaupt in allen Eigenschaften mit der  $\beta$ -Naphthoösaure übereinstimmt und bei der Analyse darauf stimmende Zahlen ergibt:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_8O_2$
C	77.08	76.74 pCt.
H	4.96	4.65 "

Hierdurch ist die Stellung der Carbonylgruppe in der  $\alpha$ -Oxy-naphthoösaure festgestellt. Da letztere aus dem  $\alpha$ -Naphthol dargestellt wird, so steht das dieses Hydroxyl ersetzende Chloratom offenbar in der  $\alpha$ -Stellung.

Da ferner die  $\alpha$ -Oxynaphto $\ddot{a}$ sure aus  $\alpha$ -Naphtolnatrium und Kohlen-s $\ddot{a}$ ure, also analog der Salicyls $\ddot{a}$ urereaction entsteht, so ergiebt sich die Orthostellung beider Substituenten und demnach folgende Con-stitution der  $\alpha$ -Oxynaphto $\ddot{a}$ sure:



Zugleich zeigt dieser Versuch wieder, dass im Naphtalin der  $\alpha$ -eine  $\beta$ -Stelle benachbart ist.

Organ. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.<sup>1)</sup>

#### 214. J. Ginsberg: Ueber das Apiol.

(Eingegangen am 26. M $\ddot{a}$ rz.)

Ueber das Apiol, eine sch $\ddot{o}$ nkrystallisirte Substanz, welche aus Petersiliensamen durch Destillation mit Wasser gewonnen wird, liegen von neueren Arbeiten nur eine, anscheinend vorl $\ddot{a}$ ufige, kurze Mittheilung von von Gerichten<sup>2)</sup> aus dem Jahre 1876 vor, welche sich haupts $\ddot{a}$ chlich mit einigen qualitativen Reactionen des Apiols besch $\ddot{a}$ ftigt. Auf Veranlassung des Herrn Professor Liebermann habe ich die Untersuchung des Apiols, welches ich von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezog, aufgenommen.

Obwohl die Untersuchung noch nicht zum Abschluss gelangt ist, m $\ddot{o}$ chte ich beim Semesterschluss doch die erhaltenen Verbindungen hier anf $\ddot{u}$ hren, um mir eine ungest $\ddot{o}$ rte Weiterbearbeitung dieser Substanz zu sichern.

Von der Aufstellung von Formeln f $\ddot{u}$ r die analysirten Verbindungen nehme ich bis zu abschliessenderen Versuchen Abstand.

F $\ddot{u}$ r das Apiol fand ich dieselbe procentische Zusammensetzung, aus welcher Blanchet u. Sell<sup>3)</sup>, Lindenborn<sup>4)</sup> und von Gerichten die Formel  $C_{12}H_{14}O_4$  abgeleitet haben.

<sup>1)</sup> Bei der  $\beta$ -Oxynaphto $\ddot{a}$ sure treten mit Phosphorsuperchlorid  $\ddot{a}$ hnliche Reactionen ein, wie sie oben f $\ddot{u}$ r die  $\alpha$ -Oxynaphto $\ddot{a}$ sure angegeben sind. Herr Rabe ist in meinem Laboratorium mit der Untersuchung derselben besch $\ddot{a}$ ftigt. Liebermann.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1478.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1833, VI, 301.

<sup>4)</sup> Inaugural-Dissertation, W $\ddot{u}$ rzburg 1867.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$
C	64.89	64.86 pCt.
H	6.38	6.30 »

Die Formel  $C_{12}H_{14}O_4$  für das Apiol kann indessen nicht als die definitive Molecularformel betrachtet werden. Eine Dampfdichtebestimmung liess sich, obwohl die Substanz im Reagensglas unzersetzt zu destilliren scheint, unter gewöhnlichem Druck, in Folge eintretender Zersetzung, nicht ausführen.

Die Verbindung, welche von Gerichten beim Kochen des Apiols mit alkoholischem Kali erhielt, konnte ich auf dieselbe Weise, gleichfalls leicht in schönen atlasglänzenden Blättchen und in reichlicher Ausbeute (ca. 60 pCt.) gewinnen. \*

Dagegen stimmen meine Analysen mit denen von Gerichten's nicht überein. Ich fand für die neue Verbindung dieselben Zahlen wie für Apiol, so dass die Blättchen isomer mit Apiol zu sein scheinen.

	Gefunden	
C	64.62	64.85 pCt.
H	6.43	6.45

Diese Verbindung ist übrigens, im Gegensatz zu der nicht ganz richtigen Wiedergabe in Beilstein's Handbuch, die einzige, die aus Apiol und alkoholischem Kali erhalten wird.

Das von von Gerichten aus diesen Blättchen dargestellte Oxydationsproduct erhielt ich bei Anwendung von Chromsäure in Eisessiglösung, in hübschen farblosen Nadeln, welche bei  $102^\circ$  schmolzen und bei  $315^\circ$  siedeten.

	Gefunden		Ber. für $C_2H_2O$
C	56.81	56.68	57.14
H	4.87	4.93	4.76

Das von von Gerichten gleichfalls schon qualitativ beobachtete Nitroproduct stellte ich so dar, dass ich zu etwa 10 g der vorerwähnten Blättchen die sich in einem Kolben befanden, unter mässiger Abkühlung, concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 (ca. 60 g) tropfenweise zuliessen liess.

Beim Verdünnen der rothbraunen Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich aus ihr eine hellgelbe Nitrossubstanz ab, während in der Lösung reichliche Mengen Oxalsäure bleiben. Die Nitroverbindung krystallisirt in hübschen, goldglänzenden Nadeln, die bei  $116^\circ$  schmelzen.

	Gefunden	
C	40.27	40.13 pCt.
H	3.18	3.33 »
N	13.76	13.72 »

Mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure giebt diese Nitroverbindung ein Reductionsproduct, zu dessen Reingewinnung man die



salzsaure Lösung mit Natronlauge und Aether ausschüttelt, in welchen letzteren die freie Base übergeht. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt eine bald erstarrende Masse zurück, die aus kochendem Wasser in schönen langen gelbgefärbten Nadeln krystallisirt. Diese schmelzen bei 118° und lösen sich in Mineralsäuren mit rother Farbe.

Eisenchlorid giebt mit der verdünnten salzsauren Lösung der Base eine violettrothe Färbung, die schnell in blutroth übergeht.

Aus neutraler oder äusserst schwach saurer Lösung fällt salpetersaures Silber metallisches Silber.

Die Base ergab bei der Analyse:

C	51.72	51.52 pCt.
H	6.04	5.88 „
N	14.50	15.25 „

Das pikrinsaure Salz der Base wird in Form kleiner hellbrauner Blättchen erhalten, wenn zu einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung der Base eine kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung gegeben wird.

	Gefunden
C	41.40 pCt.
H	4.10 „
N	17.18 „

Das salzsaure Salz wird durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine ätherische Lösung der Base als ein schwach rosa gefärbtes, undeutlich krystallisirtes Pulver erhalten.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man das Acetylproduct der Base, das aus kochendem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 260° krystallisirt, die sich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem Alkohol lösen.

	Gefunden
C	52.92
H	5.44
N	10.11

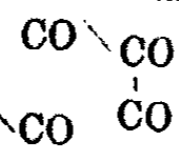
Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Im Augenblick der Absendung dieser Arbeit an die Redaction erhalte ich No. 5 der Berichte, in welcher Ciamician und Silber (S. 913) gleichfalls einige der im Vorstehenden besprochenen Verbindungen des Apiols beschreiben.  
Liebermann.

## 215. S. Meerson: Ueber einige Derivate des Biamidonaphtols.

(Eingegangen am 27. März.)

Die Frage nach der Constitution des sog. Biimidonaphtols und Oxyimidonaphtols, welche durch die Arbeiten von Graebe und Ludwig<sup>1)</sup> sowie von Liebermann<sup>2)</sup> entschieden zu sein schien, so lange man nur ein (das  $\alpha$ ) Naphtochinon kannte, hat durch die Entdeckung des zweiten ( $\beta$ ) Naphtochinons durch Stenhouse und Groves<sup>3)</sup> und dessen Constitutionserklärung durch Liebermann und Jacobson<sup>4)</sup> eine Complication erfahren, die auch durch die späteren Arbeiten nicht mit Sicherheit gelöst ist. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich daher einige Versuche sowohl nach der Richtung der Aufklärung dieser Verbindungen, als der Gewinnung eines Naphto-

chinons von der Constitution  $C_{10}H_4$   unternommen. Obwohl das Ziel noch nicht erreicht ist, möchte ich doch hier einige Zwischenproducte beschreiben, zu denen mich die Versuche geführt haben.

Biamidonaphtolchlorhydrat,  $C_{10}H_5(OH)(NH_2HCl)_2$ .

Von den Salzen des Biamidonaphtols gelang es Martius und Griess keins darzustellen, da dieselben sich äusserst leicht schon durch den Sauerstoff der Luft zu Biimidonaphtol oxydiren. Auf einem etwas umständlichen Wege erhielten Graebe und Ludwig das schwefelsaure Salz. In folgender Weise glückte es mir das salzsaure Salz des Biamidonaphtols ohne besondere Schwierigkeiten darzustellen. Das aus Martinsgelb mittelst Zinn und Salzsäure bereitete Zinndoppelsalz wird auf Porzellan abgesaugt, in der 5—6fachen Menge Wasser gelöst und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Flüssigkeit wird im Schwefelwasserstoffstrom von Schwefelzinn abfiltrirt und das Filtrat an der Wasserstrahlpumpe fast bis zur Trockene abdestillirt. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure erhält man dann das salzsaure Biamidonaphtol in fast farblosen, mikroskopischen Blättchen, die in trockenem Zustande ziemlich haltbar sind.

Bei 100° getrocknet ergaben sie:

	Gefunden	Berechnet
C	47.99	48.58 pCt.
H	5.37	4.85 >
Cl	28.74	28.74 >

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154. 314.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1779.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180. 153.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 49.

Triacetyldiamido- $\alpha$ -Naphthol,  $C_6H_4 \cdot C_4H \begin{cases} OC_2H_3O(\alpha) \\ (NHC_2H_3O)(\alpha, \beta) \end{cases}$

Ein Theil Diamidonaphtholchlorhydrat wird mit einem Theil entwässertem Natriumacetat und 3 Theilen Essigsäureanhydrid zusammengebracht. Dabei findet starke Erwärmung statt und die ganze Masse wird fest. Man lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und krystallisirt das ausgeschiedene Acetylproduct aus Eisessig um.

	Gefunden	Berechnet
C	64.71	64.21 pCt.
H	5.20	5.01 »
N	14.37	14.04 »

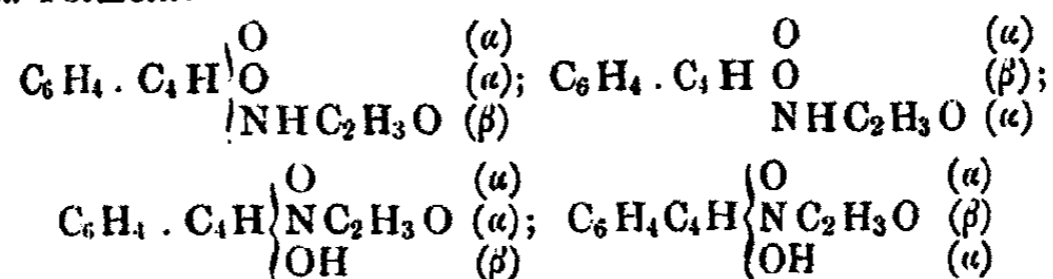
Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich selbst in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig löslich, aus dem sie in weissen, mikroskopischen Nadelchen krystallisirt, die bei 280° unter Zersetzung schmelzen.

In verdünnter Kalilauge löst sich das Acetylproduct mit röthlicher Farbe langsam auf. In der Lösung erzeugt Salzsäure keine Fällung, nur wird die Farbe heller. Versetzt man jedoch die saure Lösung mit einem Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, so entsteht sofort ein blassgelber, krystallinischer Niederschlag, welcher der Analyse zufolge ein Acetamidonaphtochinon ist.

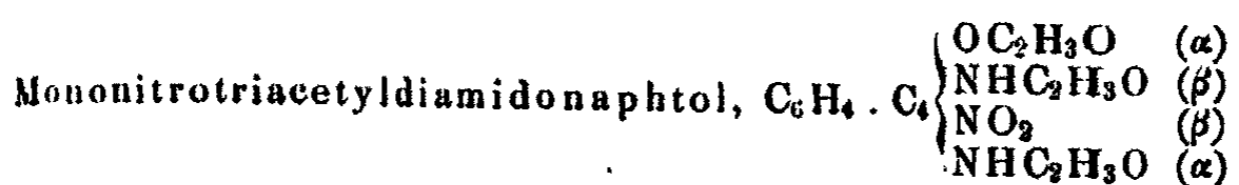
	Gefunden	Berechnet
C	66.99	66.95 pCt.
H	4.48	4.18 »
N	6.22	6.51 »

Aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe in goldgelben, glänzenden Blättchen, die bei 198° unter Zersetzung schmelzen.

Die Vorgänge bei der Bildungsreaction kann man sich auf folgende Weise erklären. Durch Kali spalten sich zunächst zwei Acetyls, jenes der Hydroxylgruppe und der einen Amidogruppe unter Bildung des Kaliumsalzes des Amidoacetamidonaphthols ab. Bei Salzsäurezusatz entsteht das gleichfalls wasserlösliche Salz der letzteren Verbindung. Endlich geht letzteres beim Hinzufügen des oxydirenden Eisenchlorids in das Acetamidonaphtochinon über. Ob die obige Formel dem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtochinon angehört, also welche der speciellen Formeln:



für die Verbindung anzunehmen ist, bleibt vorläufig unentschieden.



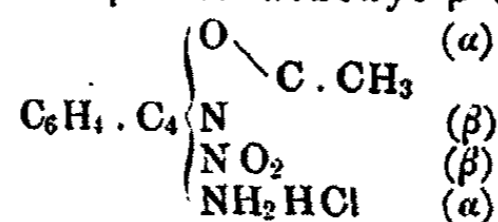
Je 2 g des Triacyldiamidonaphtols werden in Eisessig suspendirt und mit abgeblasener Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht langsam und unter starker Abkühlung bis zur vollständigen Lösung versetzt. Man lässt die erhaltene gelbrothe Lösung einige Zeit stehen, verdünnt mit Wasser und krystallisirt das in blassgelben Flocken ausgefallene Nitroproduct aus Eisessig um.

	Gefunden	Berechnet
C	55.54	55.65 pCt.
H	4.75	4.30 >
N	12.54	12.17 >

Aus kochendem Eisessig erhält man die Verbindung als gelbes, körniges Pulver, das bei 235° unter Zersetzung schmilzt. In verdünnter kalter Kalilauge löst es sich sehr leicht unverändert auf.

Dass die Nitrogruppe in demselben Kern sich befindet wie die Amido- und Hydroxylgruppen, wurde durch die reichliche Bildung von Phtalsäure bei der Oxydation der Verbindung mit Kaliumpermanganat erwiesen.

Salzsaures  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -nitroäthenyl- $\beta$ -amido- $\alpha$ -naphtol,



Das Nitroproduct löst sich beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade mit rothgelber Farbe langsam auf. Aus der heiss filtrirten Lösung krystallisirt das in der Ueberschrift erwähnte Product in langen, feinen, citronengelben, glänzenden Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	51.70	51.52 pCt.
H	3.84	3.57 >
Cl	12.92	12.70 >

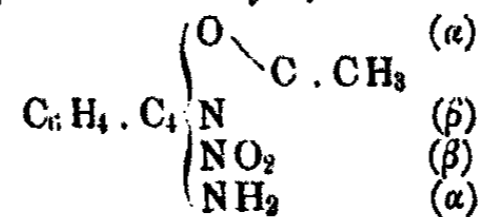
Die Reaction verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass zunächst die beiden Acetyle der Amidogruppen abgespalten werden, während das Acetyl der Hydroxylgruppe unter dem wasserentziehenden Einfluss der rauchenden Salzsäure mit der benachbarten Amidogruppe Wasser abspaltet und zur Aethenylgruppe wird.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur warmen Lösung des Salzes in

concentrirter Salzsäure scheidet sich das Platindoppelsalz derselben in dunkelgelben Nadeln ab.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{10}N_3O_3Cl)_2PtCl_4$
Pt	21.84	21.76 pCt.

$\alpha$ -Amido- $\beta$ -nitroäthethyl- $\beta$ -amido- $\alpha$ -naphthol,

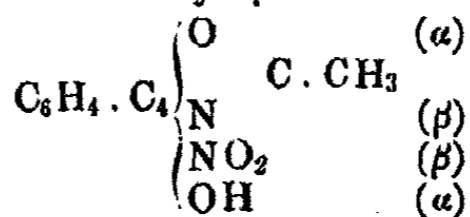


Beim Waschen des salzsauren Salzes mit Wasser wird dasselbe roth, indem sich Salzsäure abspaltet, welche beim Trocknen, indem die Verbindung prächtig scharlachroth wird, vollkommen entweicht.

	Gefunden	Berechnet
C	59.40	59.01 pCt.
H	3.90	3.68 >
N	17.04	17.21 >

Die Verbindung ist etwas löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol löslich.

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -nitroäthethyl- $\beta$ -amido- $\alpha$ -naphthol,

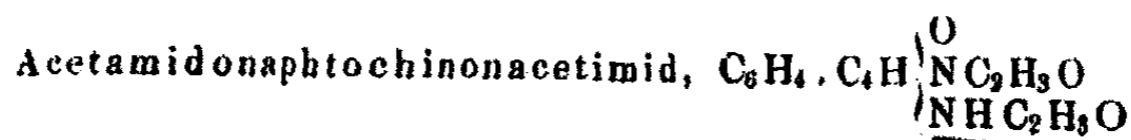


Entsteht beim Kochen der vorigen Verbindung mit stark verdünnter Kalilauge, wobei reichlich Ammoniak entweicht. Nach etwa 10 Minuten scheidet sich das in Wasser ziemlich schwer lösliche Kaliumsalz der neu entstandenen Verbindung in feinen, braungelben glänzenden Nadeln aus. Durch mehr Wasser geht das Kalisalz in Lösung, aus welcher dann Salzsäure die in der Ueberschrift genannte Verbindung als gelben, voluminösen Niederschlag fällt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2O_4$
C	59.16	58.81 pCt.
H	3.50	3.28 >
N	11.30	11.47 >

Aus heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung in feinen, braunen Nadelchen, die bei  $163^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

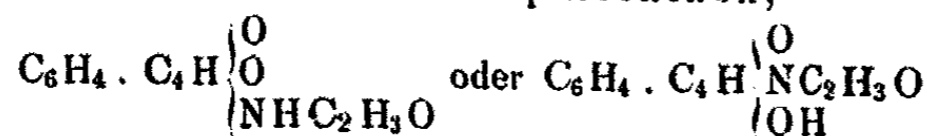
Neben den oben beschriebenen Derivaten des Biamidonaphthols mögen noch einige Producte, die ich bei der, zu gleichem Zwecke begonnenen, Untersuchung des Biamidonaphthols erhalten habe, kurz erwähnt werden.



Das salzsaure Biimidonaphtol liefert bei wie oben angeführter Acetylierung ein Diacetylproduct, welches aus Alkohol in dunkelgelben, dicken Prismen krystallisirt, die bei  $178^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$
C	68.75	65.62 pCt.
H	5.13	4.66 >
N	11.36	10.94 >

Acetamidonaphtochinon,



In rauchender Salpetersäure von 1.48 spec. Gewicht löst sich das vorige Product mit rother Farbe auf. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung fällt die neue Verbindung als blaugelber krystallinischer Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	67.18	66.95 pCt.
H	4.80	4.18 >
N	6.50	6.50 >

Die Verbindung ist mit der gleichnamigen oben schon in anderer Weise dargestellten identisch.



Entsteht wenn man gleiche Moleküle des Acetylproductes und Brom in Eisessiglösung zusammenbringt.

	Gefunden	Berechnet
C	49.07	48.98 pCt.
H	2.92	2.75 >
N	4.96	4.76 >
Br	27.31	27.21 >

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Aus dem letzteren krystallisirt sie in goldgelben, glänzenden Nadeln, die bei  $205^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Es könnte mit dem von Zincke und Gerland<sup>1)</sup> erhaltenen acetylierten Bromamidonaphtochinon identisch sein, wenn letztere nicht den Schmelzpunkt beträchtlich niedriger angäben.

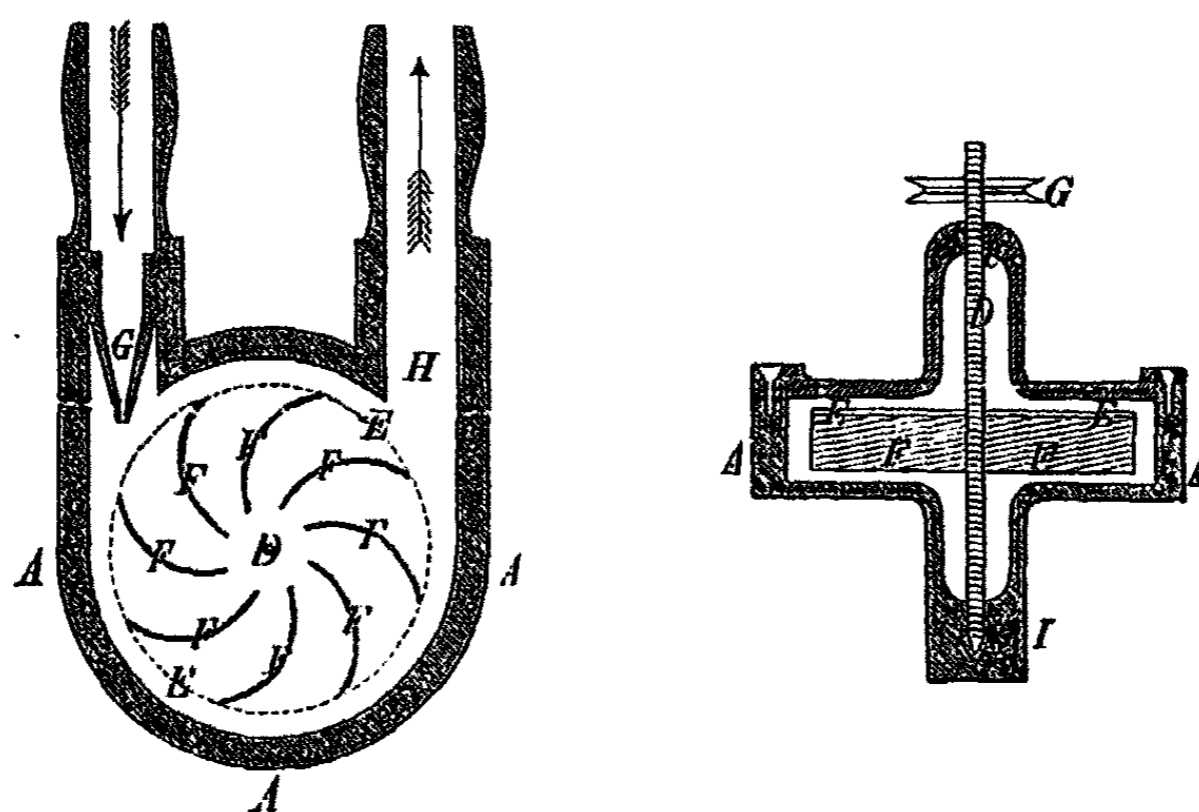
Organisches Laboratorium d. Technischen Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1514.

## 216. H. Rabe: Laboratoriumsturbine.

(Eingegangen am 27. März.)

Bei vielen Laboratoriumsarbeiten, z. B. der Darstellung von Chinon durch Oxydation des Anilins, von Azofarbstoffen und dergl., ist eine mechanische Rührvorrichtung in den Laboratorien oft sehr erwünscht, Trotzdem nun die Wasserleitung den Laboratorien hierfür eine sehr bequeme Kraft zur Verfügung stellt, fehlt es in denselben bisher doch meist an einer dafür geeigneten billigen und handlichen Vorrichtung, wie wir sie für andere Zwecke z. B. in den Wasserstrahlpumpen besitzen. Diese Lücke auszufüllen beabsichtigt die folgende kleine von mir construirte Laboratoriumsturbine, deren Quer- und Längsschnitt hier in halber Grösse abgebildet sind <sup>1)</sup>.



Eingeschlossen von dem gusseisernen Gehäuse *A* läuft in den Lagern *B* und *C* die Axe *D* mit dem messinguen Schaufelrad *E*. Die Schaufeln *F* haben eine solche Krümmung erhalten, dass der aus der Düse *G* kommende Wasserstrahl in der günstigsten Stellung der Schaufeln tangential auf diese trifft und sie so in Bewegung setzt. Das abfliessende Wasser verlässt den Apparat durch die weite Oeffnung *H*, an die man zweckmässig einen weiten Gummischlauch anschliesst. Für die meisten Zwecke reicht eine Düsenöffnung von 1 mm Durchmesser vollständig aus, was einem Wasserverbrauch von 1 cbm in 12 Stunden entspricht; für grösseren Kraftbedarf lässt sich eine

<sup>1)</sup> Die Fabrik von E. A. Lentz, hier, liefert diese Turbine in guter Ausführung zum Preise von 10 Mk.

etwas grössere Düse einsetzen. Zapfen *J* dient zum Festklemmen des Apparates mittelst der gewöhnlichen Laboratoriumsklammern, was je nach Bedarf in jeder beliebigen Stellung geschehen kann, da der Krafteffect der Turbine durch die verschiedenen Stellungen der Axe *D* nicht wesentlich beeinflusst wird. Es versteht sich von selber, dass von dem Triebrod *G* mittelst Schnur die motorische Kraft auf ein grösseres Rad, dessen Axe den Rührer bildet, übertragen werden muss.

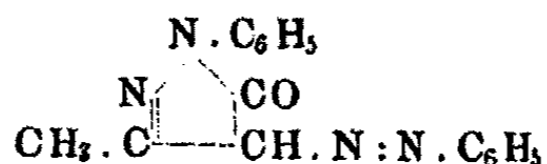
Organisches Laboratorium der Königlich Techn. Hochschule zu Berlin.

217. Ludwig Knorr: Ueber die Identität des Phenylmethylpyrazolonazobenzols mit dem Phenylhydrazinketophenylmethylpyrazolon und über die innere Anhydridbildung der Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure und Diphenylhydrazindioxyweinsäure.

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

Von verschiedenen Seiten sind in jüngster Zeit Thatsachen veröffentlicht worden, welche es wahrscheinlich machen, dass alle diejenigen gemischten Azoverbindungen, welche sich von den Körpern des Acetessigestertypus ableiten, als Hydrazone<sup>1)</sup> aufgefasst werden müssen.

Eine solche Verbindung habe ich vor längerer Zeit aus dem Phenylmethylpyrazolon bei der Einwirkung des Diazobenzolchlorids gewonnen und in meiner Abhandlung in den Ann. Chem. Pharm. 238, 183 der herrschenden Anschauung entsprechend als Phenylmethylpyrazolonazobenzol

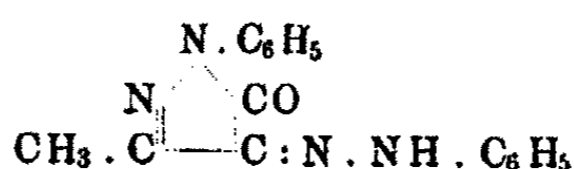


bezeichnet.

<sup>1)</sup> E. Fischer bezeichnet die Phenylhydrazinderivate der Aldehyde und Ketone neuerdings mit dem Namen »Hydrazone«. Vergl. Ann. Chem. Pharm. 243, 244.



In derselben Abhandlung habe ich das aus der Rubazonsäure durch Einwirkung von Phenylhydrazin gewonnene Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolon<sup>1)</sup> der Formel



flüchtig beschrieben.

Der genaue Vergleich beider Substanzen hat ihre Identität unzweifelhaft ergeben.

Diese Identität habe ich früher übersehen, da ich befangen in der damals herrschenden Anschauung über die Constitution der gemischten Azoverbindungen nicht daran dachte, die beiden auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Körper zu vergleichen.

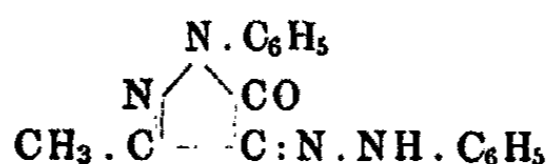
Beide Substanzen schmolzen am selben Thermometer gleichzeitig bei 155°. Sie krystallisiren aus heissem Alkohol beim langsamen Erkalten in orangerothern glänzenden Nadeln, lösen sich in heisser verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe auf und werden in gleicher Weise aus dieser Lösung durch starke Natronlauge in Form des Natronsalzes ausgefällt.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man in beiden Fällen die ursprüngliche Verbindung vom Schmelzpunkt 155° zurück.

Ein besonders charakteristisches Verhalten zeigen beide Präparate gegen concentrirte Salpetersäure. Erwärmt man ihre Lösung in dieser Säure gelinde, so erstarrt sie plötzlich zu einem Brei feiner gelber Nadelchen, die wahrscheinlich ein Nitroderivat darstellen.

Es ergibt sich daraus mit Sicherheit, dass die beiden früher als isomer angesehenen Substanzen in der That identisch sind.

Gestützt auf die Erörterungen V. Meyer's, sowie auf die Erfahrungen von Japp und Klingemann muss ich die Verbindung als Hydrazon des Phenylmethylketopyrazolons



und nicht als Azokörper ansehen.

Gegen diese Auffassung spricht nur die Löslichkeit der Substanz in Natronlauge, ein Verhalten, das besser mit der Azofornel harmoniren würde.

Will man dasselbe mit der Hydrazonformel in Einklang bringen, so ist man gezwungen anzunehmen, dass unter dem Einfluss des

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 197.

Alkalis das Natronsalz der Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure entsteht und dass diese Säure, sobald sie aus dem Salz durch Ansäuern in Freiheit gesetzt wird, sich spontan in ihr inneres Anhydrid, das Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolon wieder zurückverwandelt, denn man gewinnt, wie oben bereits erwähnt, beim Ansäuern der gelben alkalischen Lösung des Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolons dieses unverändert wieder.

Diese Interpretation erscheint auf den ersten Blick recht gezwungen, indessen lässt sich ihre Richtigkeit leicht experimentell erweisen.

Wie ich früher gezeigt habe, kann man aus der Rubazonsäure<sup>1)</sup> mit Leichtigkeit die Phenylhydrazinacetylglyoxylsäure und aus dieser durch Einwirkung von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das Osazon der Acetylglyoxylsäure<sup>2)</sup>, einen bei 112° schmelzenden, in gelben Nadelchen krystallisirenden Körper gewinnen.

Die alkalische Lösung dieses Osazons zeigt genau die Farbe und das Verhalten der alkalischen Lösung des Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolons; concentrirte Natronlauge fällt ein hellgelbes Natronsalz; lässt man die alkalische Lösung in Essigsäure einfließen, so fällt ein orangefarbener Niederschlag, der aus Alkohol krystallisirt den Schmelzpunkt 155° und alle Eigenschaften des Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolons<sup>3)</sup> zeigt.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	Gefunden
C	69.1	69.4 pCt.
H	5.0	5.0 „

Das Osazon der Acetylglyoxylsäure geht demnach in der That beim Ansäuern seiner alkalischen Lösung spontan in das innere Anhydrid über.

Diese leichte Anhydridbildung der Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure veranlasste mich das Verhalten analog constituirter Verbindungen, wie der Diphenylhydrazindioxyweinsäure Ziegler's<sup>4)</sup> und des

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 192.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238, 195.

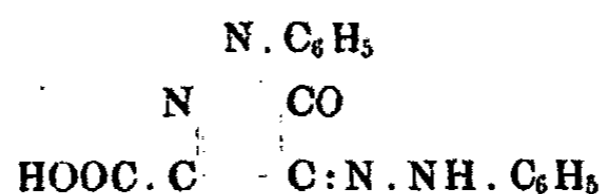
<sup>3)</sup> Das Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolon lässt sich auch leicht, den Erfahrungen Just's und v. Pechmann's entsprechend, durch Erhitzen des Isonitrosophenylmethylpyrazolons mit Phenylhydrazin darstellen. Es entsteht demnach nach 4 verschiedenen Methoden: 1. aus dem Osazon der Acetylglyoxylsäure durch Anhydridbildung, 2. aus der Rubazonsäure, 3. aus dem Isonitrosophenylmethylpyrazolon durch Einwirkung von Phenylhydrazin und 4. durch Einwirkung von Diazobenzolechlorid auf Phenylmethylpyrazolon.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 836.

Osazons der Glyoxalcarbonsäure von Nastvogel<sup>1)</sup> beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung zu untersuchen.

In der That lässt sich aus der Diphenylhydrazindioxyweinsäure ein inneres Anhydrid<sup>2)</sup> gewinnen, wenn man die alkalische Lösung dieser Säure in Essigsäure einfließen lässt. Das gleiche Anhydrid bildet sich auch beim Umkrystallisiren der Diphenylhydrazindioxyweinsäure aus Eisessig.

Es schmilzt bei 230—232° unter Gasentwicklung und ist ohne Zweifel als ein Pyrazolonderivat, nämlich als Phenylhydrazin-ketophenylpyrazoloncarbonsäure der Formel



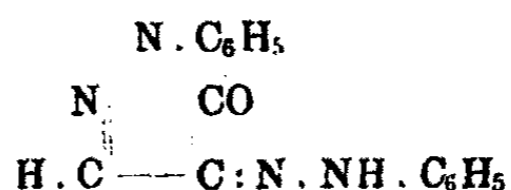
aufzufassen.

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	62.3	62.0	62.5 pCt.
H	3.9	4.0	4.1 »
N	18.2	17.8	— »

Seine Bildung würde in vollkommener Analogie zur Bildung des Phenylhydrazinphenylmethylketopyrazolons aus der Diphenylhydrazin-acetylglyoxylsäure stehen.

Dieser Auffassung entspricht das Verhalten des Anhydrides beim Schmelzen.

Erhitzt man es im Oelbad vorsichtig bis zum Schmelzpunkt, so verliert es genau ein Molekül Kohlensäure und verwandelt sich in ein braunes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und beim Umkrystallisiren aus Alkohol braungelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 150° liefert, die sehr wahrscheinlich das Phenylhydrazin-ketophenylpyrazolon der Formel



darstellen.

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation, Würzburg 1887.

<sup>2)</sup> Dieses Anhydrid scheint Ziegler bereits in unreinem Zustan Händen gehabt zu haben. Er erhielt es bei der Behandlung der Diphenylhydrazindioxyweinsäure mit Essigsäureanhydrid und spricht dasselbe nach dem Ergebniss einer Analyse als Acetyldiphenylhydrazindioxyweinsäureanhydrid an. (Diese Berichte XX, 839.)

Ich habe diese Substanz noch nicht in vollständig reinem Zustande gewinnen können. Man muss bei ihrer Darstellung äusserst vorsichtig operiren. Uebersteigt man die Schmelzpunkttemperatur nur um einige Grade oder setzt das Schmelzen zu lange fort, so erleidet das Phenylhydrazinketophenylpyrazolon vollständige Zersetzung.

Die gleiche Substanz kann, wie es scheint, aus Nastvogel's Osazon der Glyoxalcarbonsäure erhalten werden.

Kocht man dieses Osazon mit Essigsäureanhydrid längere Zeit und zerstört dann durch Abdampfen mit Alkohol das Essigsäureanhydrid, so krystallisirt aus der alkoholischen Lösung eine braungelbe Substanz vom Schmelzpunkt 150° und der Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}N_4O$ , die ohne Zweifel das Phenylhydrazinketophenylpyrazolon darstellt und mit der eben beschriebenen aus dem Diphenylhydrazindioxyweinsäureanhydrid durch Schmelzen gewonnenen Verbindung identisch zu sein scheint.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O$	Gefunden
C	68.2	68.3 pCt.
H	4.5	4.9 »

Beim Umkrystallisiren aus Eisessig oder Ansäuern der alkalischen Lösung liefert Nastvogel's Osazon dieses Anhydrid nicht.

Hrn. Dr. Wenzing sage ich für seine eifrige Hülfe bei diesen Versuchen besten Dank.

Würzburg, im März 1888.

#### 218. L. Knorr und H. Laubmann: Ueber das Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline.

[I. Mittheilung.]

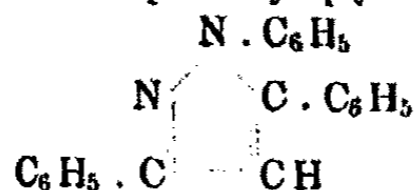
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während wir zur Darstellung von Pyrazolabkömmlingen bereits eine Reihe synthetischer Methoden besitzen<sup>1)</sup>, ist unsere Kenntniss von dem chemischen Verhalten dieser Körperklasse noch eine ungenügende. Nur die Reactionen einiger sauerstoffhaltiger Pyrazolabkömmlinge, der Pyrazolone, hat der eine von uns eingehender studirt. Dagegen ist das Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline bis jetzt nur in den Umrissen festgestellt worden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238.

Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden in der Absicht unternommen, diese Lücke auszufüllen. Wir haben uns bis jetzt auf die Untersuchung des 1. 3. 5-Triphenylpyrazols und des 1. 3. 5-Triphenylpyrazolins beschränkt, wollen unsere Versuche aber auch auf die einfacheren Pyrazolabkömmlinge ausdehnen. Wir wählten die genannten Körper deshalb zum Ausgangspunkt unserer Studien, weil sie durch Claisen's schöne Synthesen des Dibenzoylmethans und Benzalacetophenons<sup>1)</sup> sehr leicht zugängliche Körper geworden sind.

1. 3. 5-Triphenylpyrazol,



Darstellung aus Dibenzoylmethan.

Ein Gemisch von Dibenzoylmethan mit überschüssigem Phenylhydrazin wurde etwa eine halbe Stunde bis nahe zum Siedepunkte erwärmt. Es schied sich auf der dunklen Flüssigkeit eine Schicht Wasser ab. Zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins wurde die erkaltete Reaktionsmasse mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Das Triphenylpyrazol schied sich als gelbe halbfeste Masse auf der Säure ab. Es wurde in Aether aufgenommen und beim Verdunsten desselben in warzenförmigen Nadelchen gewonnen, die nach dem Auswaschen mit Aether den Schmelzpunkt 137—138° und die Zusammensetzung  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$  zeigten.

	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$	Gefunden
C	85.1	85.0 pCt.
H	5.4	5.4 „
N	9.5	9.4 „

Eigenschaften des Triphenylpyrazols.

Das Triphenylpyrazol ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, sowie in Benzol, Chloroform und Eisessig. Aus Aether krystallisiert es beim langsamen Verdunsten in grossen wohlausgebildeten Tafeln. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in Blättchen, welche je nach der Concentration des Alkoholes wechselnde Mengen Krystallalkohol besitzen und keinen constanten Schmelzpunkt zeigen. Beim Erwärmen gehen solche Präparate in reines Pyrazol vom Schmelzpunkt 137° über. Das Triphenylpyrazol zeigt einen ganz schwach basischen Charakter und wird aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure oder concentrirter Salpetersäure durch Wasser vollständig ausgefällt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 655.

Von 20procentiger Salzsäure wird es bei circa 300° noch nicht verändert.

Beim Erwärmen mit Jodmethyl und Methylalkohol bildet es ein Jodmethylat, durch Einwirkung von Brom wird es in das 1.3.5-Triphenyl-4-Brompyrazol übergeführt. Salpetrige Säure wirkt in wässriger Lösung nicht ein, dagegen lässt sich durch Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung des Triphenylpyrazols ein grünes Nitrosoprodukt gewinnen.

Durch Reduction mit Natrium und Alkohol wird das Triphenylpyrazol in das Triphenylpyrazolin verwandelt.

Wir haben uns vergeblich bemüht, vier Wasserstoffatome an das Triphenylpyrazol zu addiren und so zu einem Triphenylpyrazin (zusammengezogen aus Triphenylpyrazolidin)<sup>1)</sup> zu kommen. Dagegen ist es uns gelungen, ein Methyltriphenylpyrazin durch Reduction des Triphenylpyrazoljodmethylates mit Natrium und Alkohol zu gewinnen.

#### Jodmethylat des Triphenylpyrazols.

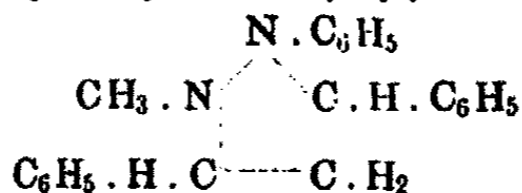
Triphenylpyrazol wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol ca. 6 Stunden auf 110° erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit wurde durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt und nach dem Wegkochen des Methylalkohols mit Alkali versetzt. Das Jodmethylat schied sich dann als erstarrendes Oel ab, das mit Wasser gewaschen und durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Aether oder durch Umkrystallisiren aus Wasser vollständig rein erhalten wurde.

Es wird so in weissen Nadelchen gewonnen, die bei 176° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung  $C_{22}H_{19}N_2J$  besitzen.

	Berechnet	Gefunden
N	6.4	7.0 pCt.

Das Jodmethylat ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkali, Aether, Benzol, löslich in Alkohol und Chloroform. Beim Erhitzen zerfällt es in Jodmethyl und Triphenylpyrazol.

#### Triphenylmethylpyrazin,



In die siedende alkoholische Lösung des Triphenylpyrazoljodmethylates wurde überschüssiges Natrium allmählig eingetragen und das Reductionsproduct durch Wasserzusatz als erstarrendes Oel gefällt.

<sup>1)</sup> Vergl. Nomenclatur Ann. Chem. Pharm. 238, 144.

Die Analyse der aus Alkohol krystallisirten Substanz stimmt auf die Formel eines Triphenylmethylpyrazins:

Berechnet für $C_{23}H_{21}N_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	84.1	83.7	83.7 pCt.
H	7.0	7.0	7.1 »
N	8.9	8.9	»

Das Triphenylmethylpyrazin schmilzt bei 109—110°. Es ist unlöslich in Wasser und schmilzt auf kochendem Wasser. In kaltem Alkohol und Ligroin ist es schwer löslich, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Seine Lösungen zeigen eine schwach blaue Fluorescenz. Die Reaction der Pyrazoline zeigt das Triphenylmethylpyrazin nicht.

Beim Uebergiessen mit concentrirter Salpetersäure verwandelt es sich sofort in einen braunen, harzigen Körper, der sich bei gelindem Erwärmen in der Salpetersäure löst und auf Zusatz von Wasser in eigelben Flocken abgeschieden wird.

#### Triphenylpyrazolbromid.

Fügt man zur Chloroformlösung des Triphenylpyrazols Brom hinzu, so dass auf 1 Molekül des Pyrazols 2 Atome Brom treffen, so verschwindet die Farbe des Broms, die Reactionsflüssigkeit erwärmt sich und Bromwasserstoffdämpfe entweichen. Nach dem Verdampfen des Chloroforms bleibt das Bromid als rothbraunes Oel zurück, das beim Uebergiessen mit wenig Alkohol krystallinisch erstarrt.

Aus heissem Alkohol kommt dasselbe in weissen, seideglänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 142°. Ein so gewonnenes Präparat zeigte den der Formel  $C_{21}H_{15}N_2Br$  entsprechenden Bromgehalt.

	Berechnet	Gefunden
Br	21.3	21.2 pCt.

Das Bromid ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol.

Durch Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali kann der Verbindung das Brom nicht entzogen werden.

#### Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Triphenylpyrazol.

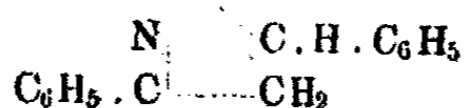
Salpetrige Säure wirkt in schwefelsaurer Lösung auf das Triphenylpyrazol nicht ein. Leitet man dagegen in die ätherische Lösung desselben gasförmige salpetrige Säure ein, so färbt sich die Lösung allmählich intensiv smaragdgrün, und beim freiwilligen Verdunsten des Aethers scheiden sich grüne Nadeln ab, die mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt bei 183° schmelzen und die Zusammensetzung eines Nitrosotriphenylpyrazols besitzen.

Berechnet für $C_{21}H_{15}N_3O$	Gefunden
N 12.9	12.8 pCt.

Der Nitrosokörper ist schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht löslich in Benzol und Chloroform und kann aus Alkohol gut umkrystallisirt werden.

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt verpufft er.

1. 3. 5-Triphenylpyrazolin,  
N . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



1. Darstellung aus Triphenylpyrazol.

Wie alle bis jetzt bekannten Pyrazole wird auch das Triphenylpyrazol bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in das entsprechende Pyrazolin verwandelt.

Man trägt in die siedende alkoholische Lösung des Triphenylpyrazols allmählich einen grossen Ueberschuss von metallischem Natrium ein. Auf Wasserzusatz fällt aus der erkalteten Lösung die reducirte Base als langsam erstarrendes Oel aus. Sie lässt sich durch Ausäthern leicht isoliren und wird zweckmässig durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

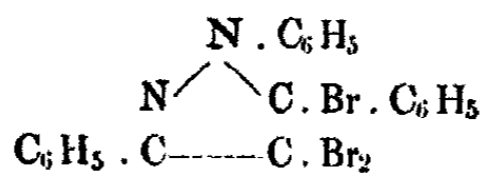
Berechnet für $C_{21}H_{15}N_3$	Gefunden
C 84.6	84.5 pCt.
H 6.0	6.2 »

Das Triphenylpyrazolin schmilzt bei 134—135°, ist leicht löslich in Aether, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Es krystallisirt aus Aether in feinen Nadelchen, aus Alkohol oder Eisessig in grösseren Nadeln. Grössere Mengen werden am zweckmässigsten aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

Es zeigt die Reaction der Pyrazoline in ausgezeichneter Weise: seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Nitritlösung blaugrün gefärbt.

Seine Lösungen fluoresciren stark blau. Gegen die Einwirkung der Mineralsäuren ist das Triphenylpyrazolin recht beständig. Es wird von 20 procentiger Salzsäure erst bei circa 300° verändert.

Die Einwirkung von Brom verwandelt das Triphenylpyrazolin in ein Tribromid, dem wahrscheinlich die Formel



zukommen wird.



Interessant ist das Verhalten des Triphenylpyrazolins gegen salpetrige Säure. Je nach den Versuchsbedingungen konnten verschiedene Reaktionsproducte erhalten werden, die weiter unten näher beschrieben werden sollen.

## 2. Darstellung aus Benzalacetophenon.

Aequivalente Mengen der beiden Componenten werden in alkoholischer Lösung circa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Reaktionsflüssigkeit zu einem Brei gelber Nadeln, die bei öfterem Umkrystallisiren heller werden, aber einen Stich in's Gelbe behalten.

Sie besitzen nach den Ergebnissen der Analyse die Zusammensetzung  $C_{21}H_{18}N_2$ .

	Berechnet	Gefunden
C	84.6	84.3 pCt.
H	6.0	6.2 »
N	9.4	9.6 »

Ihre Entstehung wird demnach durch die Gleichung:  $C_6H_5N_2 + C_{15}H_{12}O = H_2O + C_{21}H_{18}N_2$  illustriert.

Die Eigenschaften des Körpers zeigen mit Sicherheit, dass nicht das Phenylhydrazon <sup>1)</sup> des Benzalacetophenons, sondern das durch Umlagerung daraus entstandene isomere Triphenylpyrazolin vorliegt.

Die Substanz erweist sich durch ihren Schmelzpunkt, ihre Löslichkeitsverhältnisse, die blaue Fluorescenz ihrer Lösungen, sowie durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel in saurer Lösung (Pyrazolinreaction) als identisch mit dem durch Reduction des Triphenylpyrazols erhaltenen 1.3.5-Triphenylpyrazolin.

### Triphenylpyrazolintribromid.

Versetzt man die Chloroformlösung des Triphenylpyrazolins allmählich und unter Abkühlung mit einer Chloroformlösung von Brom, so nimmt die Lösung eine blaugrüne Farbe an. Ist etwas mehr als 6 Atome Brom auf 1 Molekül Triphenylpyrazolin eingetragen, so lässt man die Lösung stehen, bis die Farbe in Rothbraun umschlägt, dampft das Chloroform ab und nimmt das rückständige Oel mit Alkohol auf. Aus dieser Lösung krystallisirt das Bromid in Nadelchen, die aus Aether, Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt werden können. Ein zweimal aus Aether umkrystallisirtes Präparat vom Schmelzpunkt

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung Hydrazone für die Phenylhydrazinabkömmlige der Aldehyde und Ketone ist neuerdings von E. Fischer eingeführt worden. Vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 243, 244.

179° zeigte den auf die Formel  $C_{21}H_{15}N_2Br_3$  stimmenden Bromgehalt.

	Berechnet	Gefunden
Br	44.9	45.1 pCt.

Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali konnten wir dem Triphenylpyrazolintribromid bis jetzt das Brom nicht völlig entziehen. Nach stundenlangem Kochen mit alkoholischem Kali erhielten wir Producte, die sich durch niedrigeren Schmelzpunkt und leichtere Löslichkeit in Alkohol deutlich vom Triphenylpyrazolintribromid unterscheiden, aber noch einen beträchtlichen Bromgehalt zeigten. Wir haben diese Producte nicht weiter untersucht.

Viel leichter als durch alkoholisches Kali wird dem Triphenylpyrazolintribromid das Brom durch nascirenden Wasserstoff entzogen. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol z. B. lässt es sich glatt in Triphenylpyrazolin überführen, das an seinen charakteristischen Eigenschaften und an den Ergebnissen der Analyse erkannt wurde.

	Ber. für $C_{21}H_{15}N_2$	Gefunden
C	84.6	84.5 pCt.
H	6.0	6.2 »

#### Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Triphenylpyrazolin.

Leitet man gasförmige salpetrige Säure in die ätherische Lösung des Triphenylpyrazolins, bis die Fluorescenz der Lösung verschwunden ist, und lässt den Aether bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, so gewinnt man gelbliche Krystallkrusten, die zweckmässig mit Aether gewaschen und dann aus Aether umkrystallisirt werden.

Die so gereinigte Substanz erweist sich durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse als Triphenylpyrazol.

	Ber. für $C_{21}H_{15}N_2$	Gefunden
C	85.1	84.8 pCt.
H	5.4	5.6 »

Unterbricht man dagegen das Einleiten der salpetrigen Säure nicht, sobald die Fluorescenz verschwunden ist, so nimmt die gelbe Lösung allmählich eine tiefgrüne Farbe an und beim freiwilligen Verdunsten des Aethers krystallisirt das oben erwähnte Nitrosotriphenylpyrazol, das auch direct durch Behandlung des Triphenylpyrazols mit salpetriger Säure gewonnen werden kann.

Ändert man die Versuchsbedingungen in der Weise, dass man das Triphenylpyrazolin mit wenig Aether überschichtet und nun salpetrige Säure einleitet, so verwandelt sich das Pyrazolin in eine braungelbe Substanz von ziemlich indifferentem Charakter, die beim Versetzen ihrer Chloroformlösung mit Aether in Kryställchen vom Schmelzpunkte 175—176° ausfällt.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Aus Eisessig kann sie krystallisirt erhalten werden.

Wir haben uns über die Constitution dieser Verbindung bis jetzt kein sicheres Urtheil bilden können. Die analytischen Resultate würden am besten mit der Formel eines Nitrotriphenylpyrazolins übereinstimmen.

	Ber. für $C_{21}H_{17}N_3O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	73.5	73.8	73.3 pCt.
H	4.95	5.0	5.1 »
N	12.2	12.3	— »

Derselbe Körper kann neben Triphenylpyrazol erhalten werden, wenn man das Triphenylpyrazolin in ätherischer Lösung mit Salpetersäure oxydirt.

Uebergiesst man das Triphenylpyrazolin direct mit verdünnter Salpetersäure, so verwandelt es sich momentan in eine tiefblau gefärbte Substanz, die beim Auswaschen mit Wasser und Trocknen in einen rothbraunen Körper übergeht, der ein Gemenge von bis jetzt nicht näher untersuchten Verbindungen darstellt.

Wir erwähnen dieses Verhalten gegen Salpetersäure, da es für das Triphenylpyrazolin besonders charakteristisch ist.

Triphenylpyrazol wird von Salpetersäure gar nicht verändert. Methyltriphenylpyrazin verwandelt sich beim Uebergiessen mit Salpetersäure sofort in ein braunes Harz, das sich bei gelindem Erwärmen in der Säure auflöst und aus dieser Lösung auf Wasserzusatz in gelben Flocken abgeschieden wird.

Würzburg, im März 1888.

219. H. Laubmann: Notiz über das 1.5-Diphenylpyrazolin.  
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit der gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Knorr unternommenen Untersuchung über das chemische Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline habe ich das 1.5-Diphenylpyrazolin aus dem von Hrn. Prof. E. Fischer <sup>1)</sup> beschriebenen Hydrazon des Zimmtaldehydes gewonnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 575.

Dieses Hydrazon verwandelt sich bei der Destillation<sup>1)</sup> in das isomere Diphenylpyrazolin, ähnlich wie z. B. das Benzalacetophenylhydrazin in das 1.5-Diphenyl-3-Methylpyrazolin bei der Destillation übergeht<sup>2)</sup>.

Das Destillat des Zimmtaldehydphenylhydrazins stellt ein braungelbes Oel dar, aus dem sich nach dem Vermischen mit Alkohol gelbliche Nadeln abscheiden, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin den Schmelzpunkt 137—138° und die Zusammensetzung des Diphenylpyrazolins zeigen.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
C	81.1	81.3 pCt.
H	6.3	6.4 »

Das Diphenylpyrazolin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leichter löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Aus Alkohol kommt es in seideglänzenden Nadeln. Seine Lösungen fluoresciren schwach bläulich. Es zeigt eine ähnliche Pyrazolinreaction wie das früher von den HHrn. Knorr und Blank<sup>3)</sup> beschriebene Methylidiphenylpyrazolin: seine sauren Lösungen werden durch Oxydationsmittel fuchsinroth gefärbt.

Würzburg, im März 1888.

#### 220. J. V. Janovsky und K. Reimann: Ueber Substitutionsproducte des Paraazotoluols.

(Eingegangen am 28. März.)

In einer früheren Arbeit<sup>4)</sup> hat einer von uns erwähnt, dass durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von *p*-Azotoluol (in Eisessig) ein Bromid entsteht, welches einen uncorrigirten Schmelzpunkt von 138.5° C. besitzt und wahrscheinlich identisch ist mit dem von Petriew enthaltenen Monobrom- $\beta$ -azotoluol vom Schmelzpunkte 136° C. Die nähere Untersuchung, welche mit grösseren Mengen von Paraazotoluol ausgeführt wurde, ergab jedoch ein von der früheren Untersuchung insofern abweichendes Resultat, als wir jetzt 3 ver-

<sup>1)</sup> Führt man die Destillation im Vacuum aus, so wird die Ausbeute etwas verbessert.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 238; 140.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 317.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XX, 362.

schiedene Substitutionsproducte isoliren konnten, die sehr charakteristische Eigenschaften besitzen.

Die Darstellung des Paraazotoluols gelingt leicht durch Reduction des Paranitrotoluols mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge. Das in diesen Berichten von G. Schultz<sup>1)</sup> angeführte Verfahren, die Reduction der alkoholischen Lösung des Paranitrotoluols mit Aetznatron und Zinkstaub, fand ich zur Darstellung grösserer Mengen weniger geeignet. Der Herr Verfasser giebt auch selbst die Ausbeute als mit 20 pCt. an und bemerkt auf Seite 476 der Abhandlung, dass sich die Homologen des Nitrobenzols mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub schwerer reduciren lassen als das Nitrobenzol selbst, bei dem die Reaction glatt geht. Arbeitet man mit concentrirter wässriger Natronlauge, erhitzt auf 100—101° C. (die Natronlauge am besten von 25—30° B.) und trägt den Zinkstaub rasch ein, so kann man leicht 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Azotoluol erhalten; wir behalten uns vor, genaue Belege in einer nächsten Arbeit über die Ausbeuten zu publiciren.

Das Rohproduct enthält noch Azoxytoluol, dessen Schmelzpunkt uncorr. 81°, so wie einen bei 75° C. schmelzenden, aus Petroleumäther in grossen rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper, mit dessen Studium wir uns eben beschäftigen. Das Rohproduct kann mit Eisessig, in welchem das Paraazotoluol schwer löslich ist, leicht rein erhalten werden. Gleich bei der ersten Krystallisation scheidet sich das Paraazotoluol in feuerfarbigen, brillantglänzenden, oft mehrere Centimeter langen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt 144° C. ist.

Löst man das Paraazotoluol in Eisessig bei 100° C. und behandelt auf dem Wasserbade mit einer überschüssigen Menge Brom einige Zeit, lässt dann langsam erkalten, so scheiden sich rubinrothe grünschillernde Nadeln oder bei sehr langsamem Erkalten auch spiessige Krystalle ab<sup>2)</sup>, deren Schmelzpunkt 138.5 ist.

Durch Umkrystallisiren dieser Krystalle aus Spiritus von 92° erhält man einen, in goldorangen rhombischen Tafeln, die ganz dünn sind und einen Perlmutterglanz besitzen, krystallisirenden Körper, dessen Schmelzpunkt corrigirt 139° C. ist. Wird das Bromproduct aus wenig Alkohol oder Aceton krystallisirt, so schiessen aus der Lösung sehr flache goldorange Nadeln an, deren Combination  $\alpha P$ ,  $\infty \bar{P}\infty$ ,  $o/P$  ist.

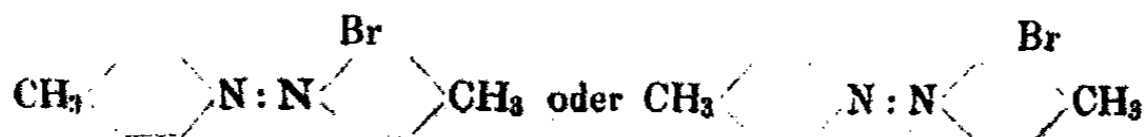
Die analytische Bestimmung des Bromproductes ergab Brom 28.04 — welche Menge einem Monobromazotoluol entspricht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 472.

<sup>2)</sup> Die Krystalle zerfallen an der Luft in ein gelbes Pulver und zersetzen sich beim Schmelzen unter Abspaltung von Essigsäure; auch Alkohol verwandelt sie in orangegelbe Blättchen.

Dasselbe in ammoniakalischer alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, reducirt sich leicht zu einem Hydrazoderivat, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen constanten Schmelzpunkt von 110° besitzt.<sup>1)</sup> Das Hydrazoderivat fällt in perlmutterglänzenden gelblichweissen Blättchen heraus, die ähnlich sind dem Hydrazotoluol (Schmelzpunkt 126° C.).

Wird das Bromazotoluol, welches, aus Paraazotoluol dargestellt, nur die Formel



besitzen kann, mit Zinn und Salzsäure vollständig abgebaut, so resultirt nach dem Abbau ein Gemisch von salzsaurem Paratoluidin und salzsaurem Bromparatoluidin, welche durch fractionirte Krystallisation sich nur schwer trennen lassen. Das salzsaure Salz des Bromparatoluidins, welches in rhombischen gedrungenen Prismen krystallisirt, ist im Wasser schwerer löslich (ebenso in Alkohol) als das des Paratoluidins. Die daraus isolirte Base erstarrte erst bei 10° C. und schmolz bei 28° C., welcher Schmelzpunkt weder mit dem des Orthobromparatoluidins noch des Metabromparatoluidins übereinstimmt.

Um einen Aufschluss über die Stellung der Bromatome zu gewinnen, schlugen wir den Weg ein, der auch bei den Bromazobenzolen glatt ging. Wir sulfurirten das Bromazotoluol, wobei die Sulfo-Gruppe in den zweiten Kern geht, und bauten dann wieder mit Zinn und Salzsäure ab; auf diese Art erhält man ein Reactionsproduct, das eine in Alkohol unlösliche Sulfosäure und ein lösliches Hydrochlorat des Bromtoluidins enthält, die sich eben leicht trennen lassen.

#### Monobromazotoluolmonosulfosäure.

Dieselbe entsteht beim Eintragen von Monobromazotoluol (Schmelzpunkt 139° C.) in eine Schwefelsäure von 14.6 pCt. Anhydrid. Das Eintragen muss langsam geschehen, damit die Erhitzung, die dabei eintritt, nicht über 90° geht, da sonst leicht Zersetzungen stattfinden. Die in Eiswasser gegossene Reactionsmasse erstarrt sofort zu einem Brei von braunrothen Krystallen. Umkrystallisirt aus wenig Wasser scheidet sie sich in flachen Krystallen ab, die nadelförmig sind und sich im polarisirten Lichte als wesentlich verschieden von der Sulfosäure erweisen, die einer von uns<sup>2)</sup> aus der Azotoluolsulfosäure

<sup>1)</sup> In der Abhandlung von 1887 ist der Schmelzpunkt mit 119° angegeben; die Differenz rührt daher, dass das Product nicht ganz rein war.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 119.

durch Bromiren erhalten hat. Die Säure enthält im trockenen Zustande 6.5 pCt. Krystallwasser, was der Formel  $C_{14}H_{12}BrN_2SO_3H + 1\frac{1}{2} aq.$  entspricht. Der Schwefelgehalt derselben war = 8.55 pCt.

Die Säure giebt sehr charakteristische in Wasser meist schwer lösliche Salze, von denen das Kaliumsalz in rhombischen Prismen krystallisirt, deren Zusammensetzung sich zu  $C_{14}H_{12}Br \cdot N_2 \cdot SO_3Ka$  berechnet. Die Kaliumbestimmung ergab  $Ka = 9.62$  pCt.

Das Natriumsalz, welches schwer löslich ist, scheidet sich aus Natriumchlorid oder Carbonat mit der freien Sulfosäure in grossen goldglänzenden Blättern aus, die einen Natriumgehalt von 7.76 statt 7.9 pCt. ergaben und ohne Krystallwasser krystallisiren.

Das Zink, Silber und Barytsalz sind nicht charakteristisch. Die Säure giebt mit Kupfersalzen einen satt gelben Niederschlag, der in federförmig verwachsenen Nadeln sich aus der Lösung abscheidet. Auch das Cadmiumsalz ist sehr charakteristisch und krystallisirt in schönen blaugelben perlmutterglänzenden Nadeln.

Bei vollständigem Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert die Azotoluolbromsulfosäure eine Reaktionsmasse, aus welcher durch Alkohol das salzsaure Bromparatoluidin extrahirt werden kann, während die Toluidinsulfosäure zurückbleibt — die letztere krystallisirt in rhomboëderähnlichen Krystallen und zeigt alle Reactionen der Paratoluidinorthosulfosäure,  $CH_3, SO_3H, NH_2, = 1, 2, 4$ , welche von uns auch aus der Monosulfosäure des Paraazotoluols isolirt werden konnte. Es ist das dieselbe Säure, welche neben der Paratoluidinmetasulfosäure bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Paratoluidin entsteht. Um einen Vergleich zu ermöglichen, haben wir uns aus Paratoluidin nach Angabe des Hrn. H. v. Pechmann<sup>1)</sup> die von Sell entdeckte und von Jensen genau studirte<sup>2)</sup> Paratoluidinorthosulfosäure dargestellt. Wie schon v. Pechmann bemerkt, hängt die Menge der gebildeten Säure von der Temperatur wesentlich ab. Vorwiegend Orthosulfosäure ( $CH_3 \cdot SO_3H \cdot NH_2 = 1, 2, 4$ ) erhält man, wenn man mit der 2.5 fachen Menge einer 14 pCt. Anhydrid enthaltenden Säure bei 180° C. arbeitet. Durch fractionirte Krystallisation kann die schwerer lösliche Orthosulfosäure sehr rein dargestellt werden. Die Löslichkeit, welche Jensen bei 20° C. zu 0.45 (wasserhaltige Säure) in 100 Theilen Wasser bestimmte, ergab für die reine Säure, fast genau dieselbe Zahl, nämlich auf wasserfreie Säure = 0.41 in 100 Theilen, woraus sich die wasserhaltige Säure bei 20° C. = 0.452 berechnet, dabei habe ich aber beobachtet, dass die Säure, wenn sie durch oftmaliges Umkrystallisiren ganz rein und farblos dargestellt wird, sich nicht leicht oxydirt und auch nicht

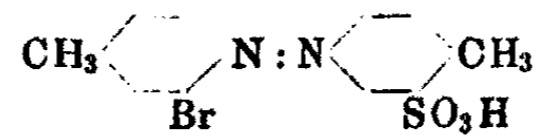
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 173, 195.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 230.

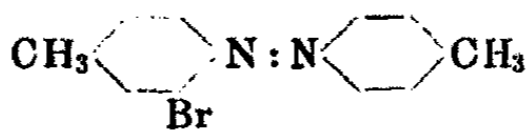
mit Ferrichlorid die schöne bordeauxrothe Färbung giebt, wie Herzfeld (diese Berichte XVII, 904) gefunden und wie wir in unserer Abhandlung, da wir damals nicht genug Material vom Abbau hatten, um die Säure oftmals umzukrystallisiren, als charakteristisch auch anführten, und kommt die bordeauxrothe Färbung, die bei jeder neuen Krystallisation geringer wird, offenbar von einer die Säure begleitenden Verunreinigung her. Die aus der Monobromparaazotoluolsulfosäure dargestellte Orthosulfosäure des Paratoluidins zeigte nach öfterem Krystallisiren die Reaction dann ebenfalls ebensowenig wie die aus Paratoluidin gewonnene.

Das von der Sulfosäure beim Abbau mit Alkohol getrennte chlorwasserstoffsäure Salz krystallisirt aus Wasser, in dem es schwer löslich, in prismatischen Krystallen (kurze rhombische Prismen), die einen constanten Schmelzpunkt von 220° C. haben, sich aber schon bei 210° C. dunkel färben. Die mit Baryt oder Natriumhydroxyd ausgeschiedene Base erstarrt in Blättern und schmilzt bei 26° C. — Aus diesen Eigenschaften geht hervor, dass dieselbe identisch ist mit dem von Wroblewsky (Ann. Chem. Pharm. 168, 153) entdeckten Metabromtoluidin<sup>1)</sup>, dessen Schmelzpunkt Claus (diese Berichte XVI, 914) mit 26° C. gefunden, welchen es in reinem Zustande besitzt; der Erstarrungspunkt liegt zwischen 10—8°.

Die durch Sulfirung des Monobromazotoluols (Schmelzpunkt 139°) entstehende Sulfosäure hat die Formel



und das Bromazotoluol



ist also ein Orthobromazotoluol (—N:N— in 1 gedacht).

#### Metabromazotoluol.

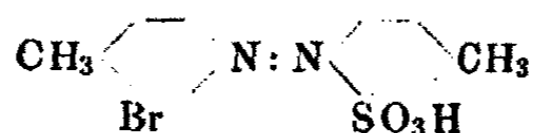
Dasselbe befindet sich neben einem braunen Oele in der essigsauren Mutterlauge des vordem beschriebenen Orthobromazotoluols. Verdünnt man dieselbe mit Wasser, so scheidet sich ein brauner Körper ab, der mit Spiritus von 90—92 pCt. warm gelöst wird; beim Erkalten scheidet sich das zweite Monobromazotoluol in kleinen

<sup>1)</sup> In der Originalabhandlung ist der Schmelzpunkt 221° angegeben, was genau stimmt, da erst bei 221° die Masse völlig schmilzt, aber bei 220° anfängt. Im Beilstein (organ. Chemie) ist die Temperatur 210°, bei der sich die Masse oberflächlich zersetzt, als Schmelzpunkt angenommen.

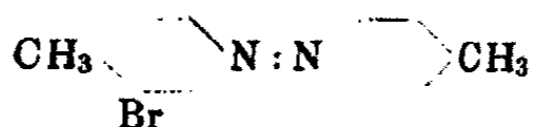


orange gelben Blättchen ab, die in Aether, Aceton, Benzol leicht löslich sind und einen Schmelzpunkt von 128° C. besitzen. Unter dem Mikroskope erscheinen sie in schwalbenschwanzartig verwachsenen Zwillingen. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak und Schwefelwasserstoff liefern sie ein Hydrazobromtoluol, dessen Schmelzpunkt 113° C. ist. Weder bei dem Orthobromazotoluol noch bei dem Metabromazotoluol konnten wir nach den üblichen Methoden mit schwefliger Säure oder Zinnchlorür, Salzsäure u. s. w. die Umlagerung zu Bromtolidinen bewirken, doch sind neuerliche Versuche darüber im Gange. Das Metabromazotoluol liefert mit Schwefelsäure ebenso wie das Orthobromazotoluol eine Sulfosäure, die sich durch Leichtlöslichkeit ihres Kalium-, Natrium- und Kupfersalzes wesentlich von der früher beschriebenen Sulfosäure unterscheidet. Der Abbau dieser Monosulfosäure ergab eine mit der Paratoluidinmeta-sulfosäure (v. Pechmann, oben citirte Abhandlung) identische Säure, die in blaugelblichen Prismen krystallisirt, in Alkohol löslich ist (90 pCt.). Absoluter Alkohol löst sie kaum. Das beim Abbau mit Zinn und Salzsäure neben ihr entstehende Bromparatoluidin liefert ein leicht lösliches salzsaures Salz, das bei 203° unter starkem Aufschäumen sich zersetzt. Dasselbe ist mit Natronlauge leicht zersetzbar und scheidet dabei die freie Base ab, deren Schmelzpunkt zwischen 20–23° C. liegt. Schon die Genesis beweist übrigens, dass das Bromtoluidin ein Orthobromparatoluidin sein muss: CH<sub>3</sub>, Br, NH<sub>2</sub> 1, 2, 4.

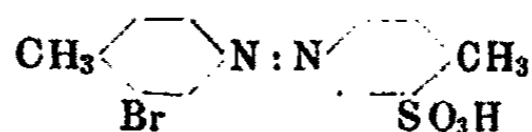
Die Constitution ergibt sich somit zu:



und die des bei 128° C. schmelzenden Bromazotoluols:



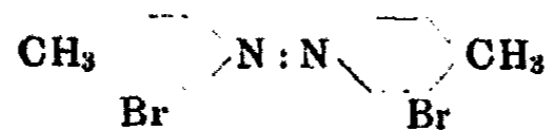
also Metabromazotoluol, die —N : N— Gruppe in 1 gedacht. Durch die Ortsbestimmung der zwei Sulfosäuren, die aus Bromazotoluolen erhalten wurden, ist es nun auch möglich, die Stellung der in der ersten Arbeit angeführten Bromazotoluolsulfosäure zu bestimmen, die beim Abbau Paratoluidinorthosulfosäure gab. Da dieselbe nicht identisch ist mit der aus Orthobromazotoluol erhaltenen Säure, jedoch die Sulfogruppe in derselben Stellung hat, muss sie die Formel



besitzen.

Dieser Umstand ist theoretisch insoferne merkwürdig, als er beweist, dass beim Bromiren von Azotoluolmonosulfosäure nicht dasselbe Product entsteht wie beim Sulfuriren des Bromazotoluols — und verhält sich das symmetrische Paraazotoluol wesentlich verschieden von dem Azobenzol, bei welchem überhaupt die Bisubstitutionsproducte, die direct entstehen, immer symmetrisch sind.

Schliesslich sei noch das dritte Product erwähnt, welches gemeinschaftlich mit dem Metabrom-*p*-azotoluol bei der Darstellung aus der Eisessiglösung gefällt wird und sich in der alkoholischen Mutterlauge nach dem Umkrystallisiren befindet, dasselbe ist ölig, erstarrt aber nach einiger Zeit zu gelben Krystallen, die nach dem Reinigen einen Schmelzpunkt von  $75^{\circ}$  C. besitzen. Das Bromid ist ein Dibromid und giebt beim Abbau nur ein salzsaures Bromtoluidin, das bei  $203^{\circ}$  unter Aufschäumen schmilzt und mit Kali destillirt das von Neville und Winter (diese Berichte XIV, 418) später Wallach (Ann. Chem. Pharm. 285, 255) beschriebene, bei  $25^{\circ}$  C. schmelzende Orthobromtoluidin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{NH}_2 : 1, 2, 4$ , liefert. Dasselbe ist in Aether, Aceton, Chloroform leicht löslich, bleibt nach dem Schmelzen noch bei  $20^{\circ}$  C. flüssig, aber nach und nach erstarrt es zu harten Krystallen der Combination  $\infty P, \overset{\checkmark}{P}\infty, \infty \overset{\checkmark}{P}\infty$ . Es ist ein Dimetadibromazotoluol von der Formel



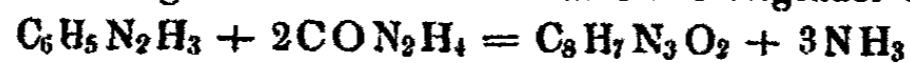
Reichenberg, den 23. März 1888.  
Laboratorium der K. K. Staatsgewerbeschule.

221. A. Pinner: Einwirkung von Harnstoff auf Hydrazine.

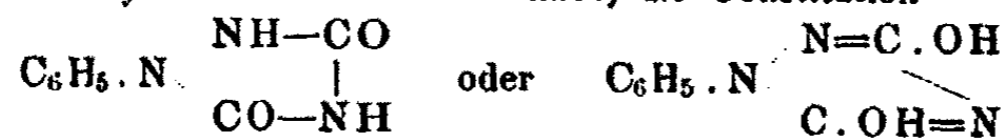
[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 9. Januar.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass Harnstoff und Phenylhydrazin unter gewissen Umständen im Sinne folgender Gleichung:



auf einander wirken, und dass der neu entstehenden Verbindung, welche ich als Phenylurazol bezeichnet habe, die Constitution

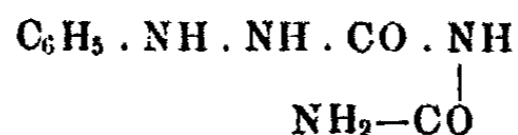


<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 235S.

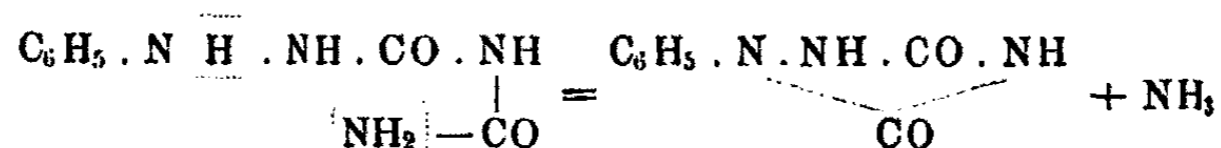
zukommt. Es wurde schon damals ausgeführt, dass sich zunächst das von E. Fischer<sup>1)</sup> beschriebene Phenylsemicarbazid,



bildet und dass dieses mit einem Molekül Harnstoff unter Ammoniakabspaltung wahrscheinlich zu der Biuretverbindung



sich vereinigt, welche sofort unter weiterer Abspaltung von Ammoniak in das Urazol übergeht:



Zur Prüfung dieser Annahme wurde das Phenylurazol sowohl aus reinem Phenylsemicarbazid und Harnstoff, als auch aus Phenylhydrazin und Biuret dargestellt. Ausserdem wurden einige andere Hydrazine mit Harnstoff erhitzt, um aus ihnen die entsprechenden Urazole zu bereiten, und endlich wurde das Phenylurazol etwas eingehender untersucht. Als diese Arbeit nahezu vollendet war, erschien in unseren Berichten eine kurze Mittheilung von Sidney Skinner und S. Ruhemann<sup>2)</sup>, wonach sie durch Erhitzen von Phenylhydrazin und Biuret ebenfalls das Phenylurazol erhalten haben.

1. Erhitzt man das bei 172° schmelzende Phenylsemicarbazid  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$  mit 2 Molekülen Harnstoff im Schwefelsäurebade ca. zehn Stunden auf 150–160°, so erhält man eine nach dem Erkalten glasige amorphe Masse, welche mit Wasser übergossen in eine weisse Krystallmasse sich umwandelt. In heissem Wasser fast vollständig löslich scheidet sie sich daraus in aus feinen Nadeln bestehenden, mit etwas Harz verunreinigten Krystallwarzen aus. Um das Harz zu entfernen, wurde die Substanz zweimal in heissem Wasser gelöst und die nur noch lauwarme Lösung durch ein benetztes Doppelfilter filtrirt und vollständig erkalten gelassen. Die reichlich ausgeschiedene Krystallmasse schmilzt bei 262–263°, lieferte 23.48 pCt. Stickstoff statt der berechneten 23.73 pCt. und zeigte sich in allen Punkten identisch mit Phenylurazol.

2. Gleiche Theile salzsaures Phenylhydrazin und Biuret wurden in Amylalkohol suspendirt 7 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 113.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3372.

allmählich entstehende klare Lösung scheidet beim Erkalten Krystalle ab, welche aus Wasser umkrystallisirt bei 262—263° schmolzen und 23.15 pCt. Stickstoff enthielten. Im Uebrigen zeigte die Substanz alle Eigenschaften des Phenylurazols. Aus 2 g Biuret wurden 1.9 g reines Phenylurazol gewonnen.

#### *o*-Tolylsemicarbazid und *o*-Tolylurazol.

Erhitzt man salzsaures *o*-Tolylhydrazin mit je 2 Molekülen Harnstoff im Schwefelsäurebade, so beginnt in der geschmolzenen Masse bei 140° Ammoniakentwicklung und bei langsamer bis 160° gesteigerter Temperatur findet nach einiger Zeit Krystallausscheidung statt. Nach vierstündigem Erhitzen wurde die Reaction unterbrochen, die Schmelze in kochendem Wasser gelöst und etwas entstandenes Harz durch ein benetztes Filter entfernt. Das so erhaltene *o*-Tolylsemicarbazid,  $C_8H_{11}N_3O$ , ist ziemlich leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol, nicht in Aether und Benzol löslich und krystallisirt in derben platten Nadeln, die scharf bei 159—160° schmelzen. Es reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Berechnet:	C = 58.18	H = 6.66	N = 25.45 pCt.
Gefunden:	C = 58.12	H = 6.93	N = 25.39 ›
	C = 58.08	H = 6.98	N = 25.27 ›
	C = 58.05	H = 7.36	N = 24.70 ›

Zur Darstellung des *o*-Tolylurazols,  $C_9H_9N_3O_2$ , wurden je ein Molekül salzsaures *o*-Tolylhydrazin mit je 4 Molekülen Harnstoff etwa 6 Stunden auf nahezu 200° erhitzt. Es entweicht viel Ammoniak und beim Umrühren schäumt die Masse auf. Nach der angegebenen Zeit hatten sich Krystalle ausgeschieden, die Masse war breiartig geworden, weshalb das Erhitzen unterbrochen wurde. Auch hier wurde die Masse mit Wasser ausgekocht, filtrirt und nachdem sich die Lösung bis etwa 45° abgekühlt hatte, abermals filtrirt, um entstandenes Harz zu entfernen. Dann wurde Essigsäure bis zur stark sauren Reaction hinzugefügt und erkalten gelassen. Das nun auskrystallisirte Tolylurazol, welches leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht unter Rothfärbung in verdünnten Alkalien und in Ammoniak löslich ist, bildet weisse, bei 170° schmelzende Blättchen.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Berechnet:	C = 56.54	H = 4.70	N = 21.99p Ct.
Gefunden:	C = 56.18	H = 5.11	N = 22.04 ›
	C = 56.16	H = 5.05	N = 22.06 ›
	C = 56.02	H = 5.21	

*p*-Tolylsemicarbazid und *p*-Tolylurazol. Das *p*-Tolylhydrazin verhält sich dem Harnstoff gegenüber wie das *o*-Tolylhydrazin,

nur dass es leichter wie dieses Urazol liefert. Bei 4–6 stündigem Erhitzen von *p*-Tolyhydrazin mit 2 Mol. Harnstoff auf 150–160°, Auskochen der Schmelze mit Wasser etc. erhält man das *p*-Tolysemicarbazid,  $C_8H_{11}N_3O$ , in glänzenden, bei 157–158° schmelzenden Blättchen, die ziemlich leicht in heissem Wasser, schwerer in kaltem löslich sind, alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung reduciren und auch in Alkohol löslich sind. Die Analyse ergab 25.40 pCt. Stickstoff, statt der berechneten 25.45 pCt.

Nimmt man auf je 1 Mol. des Hydrazins 4 Mol. Harnstoff und erhitzt auf 160–170°, so erhält man eine gelbbraune, in der Hitze breiige, in der Kälte harte Schmelze, die sehr schwer löslich in Wasser ist und beim Auskochen mit Wasser gelbliche feine Nadeln liefert, welche bei 274° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist auch in heissem Wasser schwer löslich und besitzt die Zusammensetzung des *p*-Tolyurazols,  $C_9H_9N_3O_2$ :

Berechnet: C = 56.54, H = 4.70, N = 21.99 pCt.

Gefunden: C = 56.75, H = 5.27, N = 21.95 »

Es ist bemerkenswerth, dass, während die beiden Semicarbazide des *o*- und des *p*-Tolyhydrazins nahezu dieselben Schmelzpunkte zeigen, das *p*-Tolyurazol um 100° höher schmilzt als das *o*-Tolyurazol.

Die Versuche, aus den beiden Naphtylhydrazinen die entsprechenden Urazole darzustellen, haben bisher zu keinem Erfolg geführt. Es wurden stets nur die Semicarbazide erhalten. Wahrscheinlich ist die Schwerschmelzbarkeit und Unlöslichkeit der Semicarbazide in geschmolzenem Harnstoff die Ursache, dass die beiden Stoffe nicht auf einander reagiren. Beiläufig sei bemerkt, dass beide Hydrazine nach der Methode von V. Meyer bereitet worden sind und dabei die Beobachtung gemacht wurde, dass die salzsauren Salze beim Trocknen namentlich in etwas höherer Temperatur sehr leicht sich stark dunkel färben und verharzen, wenn Salzsäure zugegen ist. Es wurden deshalb die Chlorhydrate nach dem Absaugen aus reinem Wasser umkrystallisirt, um ein reines Product zu erlangen. Das salzsaure  $\alpha$ -Naphtylhydrazin ist in Wasser leicht löslich, dagegen ist das salzsaure  $\beta$ -Naphtylhydrazin leicht in warmem, schwer in kaltem Wasser löslich und kann deshalb viel bequemer und mit geringerem Verlust vollkommen gereinigt werden. Der Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Verbindung ist bei 179°, der der  $\beta$ -Verbindung bei 229° beobachtet worden.

Erhitzt man salzsaures  $\alpha$ -Naphtylhydrazin mit 2 Mol. Harnstoff (ein grösserer Ueberschuss von Harnstoff ändert an der Reaction nichts), so beginnt bei etwa 125° lebhaftes Aufschäumen und Ammoniakentwicklung. Nach kurzer Zeit wird die breiige Masse fest. Es wurde

noch einige Zeit auf 140° erhitzt, darauf die Masse mit Wasser ausgekocht und dadurch nur der überschüssige Harnstoff und Salmiak gelöst, der ungelöste Theil wurde mehrere Male mit Alkohol ausgekocht, welcher seinerseits die färbenden Beimengungen löste und nur geringe Mengen des Semicarbazids. Der jetzt bleibende hellgefärbte Rückstand endlich wurde aus kochendem Amylalkohol umkrystallisirt.

Das  $\alpha$ -Naphtylsemicarbazid,  $C_{10}H_7NH.NH.CO.NH_2$ , bildet dünne, glänzende, schwach bräunlich gefärbte Blättchen, die bei 231° schmelzen, unlöslich in Wasser, schwer löslich auch in heissem Alkohol, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Amylalkohol, wenig in Benzol, nicht in Aether löslich sind, auch sehr schwer in Ammoniak und in verdünnten Alkalien sich lösen und deshalb die Reduction Fehling'scher Lösung nur in amyalkoholischer Lösung gut zeigen.

Berechnet: C = 65.67, H = 5.47, N = 20.89 pCt.

Gefunden: C = 65.81, H = 6.18, N = 20.33 »

Das salzsaure  $\beta$ -Naphtylhydrazin zeigt beim Erhitzen mit Harnstoff im Wesentlichen dieselben Erscheinungen und die Reindarstellung des  $\beta$ -Naphtylsemicarbazids wurde in derselben Weise wie bei der  $\alpha$ -Verbindung bewirkt. Es bildet dünne, bisweilen zu Drusen zusammengewachsene, bei 225° schmelzende Blättchen und gleicht auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen der isomeren Verbindung.

Gefunden 20.88 und 20.97 pCt. Stickstoff, berechnet 20.89 pCt.

Die verschiedenen erfolglosen Versuche zur Darstellung des Urazols mögen hier unerwähnt bleiben.

Wie oben bemerkt, ist das Phenylurazol  $C_8H_7N_3O_2$  einer etwas eingehenderen Prüfung unterworfen worden, jedoch haben nur wenig Derivate in reinem Zustande dargestellt werden können. Brom und Phosphorpentachlorid wirken bei mässiger Temperatur gar nicht, bei hoher Temperatur unter völliger Zerstörung der Substanz ein. Auch salpetrige Säure ist ohne Einwirkung. Die Salze der Alkalien sind wegen ihrer Leichtlöslichkeit und ihrer Veränderlichkeit an der Luft schwer darstellbar. Es ist schliesslich der Methyläther und die Acetylverbindung dargestellt, jedoch ersterer in nicht ganz reinem Zustande gewonnen worden.

Phenylurazol wurde mit 2 Mol. Kaliumhydrat, etwas Methylalkohol und etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl auf 100° erhitzt, das Reactionproduct von Methylalkohol und Jodmethyl befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurde so eine in weissen Nadeln krystallisirende bei 90° schmelzende Substanz erhalten, welche in der Analyse als nicht

ganz reiner Dimethyläther des Phenylurazols,  $C_8H_5(CH_3)_2N_3O_2$  sich erwies:

Berechnet: C = 58.53, H = 5.36, N = 20.49 pCt.

Gefunden: C = 57.90, H = 5.84, N = 21.01 »

Er soll später in etwas grösserer Menge dargestellt und genauer untersucht werden.

Die Acetylverbindung wurde durch einstündiges Kochen des Urazols mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid am Rückflussrohr dargestellt. Die Reaktionsmasse wurde mit absolutem Alkohol versetzt, verdunsten gelassen und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. So wurden weisse, in Wasser unlösliche Nadeln erhalten, die unscharf bei  $141-149^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. In der Analyse erwies sie sich als Diacetylverbindung,  $C_8H_5N_3O_2(C_2H_3O)_2$ .

	Gefunden	Berechnet
N	16.39	16.09 pCt.

Von grösserem Interesse dagegen ist das Verhalten des Phenylsemicarbazids,  $C_6H_5NHNHCONH_2$ , in der Hitze, und es hat die Aufklärung dieser Reaction viele Arbeit erheischt, weil es sich um Constatirung aller hierbei auftretenden Producte handelte. Erhält man das Semicarbazid einige Zeit in geschmolzenem Zustande, so tritt Ammoniakgeruch auf, die Substanz nimmt, wenn auch sehr langsam an Gewicht ab, und nach dem Erkalten zeigt sie sich nicht mehr völlig löslich in Wasser. Es wurden deshalb grössere Quantitäten (je 30 g) längere Zeit im Schwefelsäurebade auf verschieden hohe Temperatur erhitzt und die entweichenden Producte in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Dabei hat sich herausgestellt, dass das zur weiteren Untersuchung günstigste Product erhalten wird, wenn man etwa 4-5 Stunden lang die eben geschmolzene Masse bei einer Temperatur von  $160-170^\circ$  erhält. Es entweichen langsam Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Benzol (durch Ueberführung in Nitrobenzol und Anilin nachgewiesen), und es hinterbleibt eine bräunliche, beim Erkalten glasartig erstarrende Masse. Beim Auskochen mit Wasser löst sich der weitaus grössere Theil auf und scheidet sich beim Erkalten der Lösung theilweise anfangs ölförmig, dann in zu weissen Warzen vereinigten kurzen Prismen aus, die nach dem Umkristallisiren durch ihren Schmelzpunkt und ihr sonstiges Verhalten als unverändertes Phenylsemicarbazid,  $C_7H_9N_3O$ , sich erwiesen. Das nach dem Auskristallisiren des Semicarbazids resultirende wässrige Filtrat lieferte auf Zusatz eines fast gleichen Volumens verdünnter Essigsäure einen reichlichen Niederschlag, der aus Wasser umkristallisiert glänzende, bei  $262^\circ$  schmelzende Blättchen lieferte, und durch die Analyse als Phenylurazol,  $C_8H_7N_3O_2$ , sich erwies. (Gefunden aus verschiedenen Darstellungen N = 23.18, 23.38, 23.14 pCt., be-

rechnet 23.73 pCt.). Auch nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser hinterblieb aus dem glasartigen Rohproduct eine tief braun gefärbte Masse, welche durch harzige Beimengungen stark verunreinigt war. Diese Masse wurde nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol mehrmals ausgekocht, welcher hauptsächlich die färbenden und harzigen Nebenbestandtheile, jedoch nur sehr wenig der Hauptsubstanz löste, so dass schliesslich eine weisse, körnig krystallinische Substanz hinterblieb, welche in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt wurde. Nach dem Trocknen betrug diese Substanz etwa 8 pCt. von dem ursprünglich angewandten Semicarbazid. Sie besitzt nahezu denselben Schmelzpunkt wie das Phenylurazol ( $264^{\circ}$ ), ist wie dieses in Alkalien und in Ammoniak leicht löslich, unterscheidet sich von diesem jedoch durch ihre äusserst geringe Löslichkeit in heissem Wasser und heissem Alkohol und vor Allem durch ihre Zusammensetzung. Die Analysen wurden mit Substanz verschiedener Darstellung ausgeführt und führten zu der Formel  $C_7H_6N_2O$ :

Gefunden: C = 61.80 pCt., H = 4.79 pCt., N = 20.69 pCt.  
           C = 62.51    , H = —<sup>1)</sup>    , N = 21.09    ,  
 Berechnet: C = 62.64    , H = 4.47    , N = 20.88    ,

Die Verbindung löst sich in Ammoniak ohne Veränderung auf, denn sie wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder mit demselben Schmelzpunkt ausgefällt. Dagegen löst sie sich in verdünnter Natronlauge unter Rothfärbung und scheidet sich beim Ansäuern dieser Lösung mit niedrigerem Schmelzpunkt ( $231^{\circ}$ ) aus. Welche Veränderung sie hierbei erleidet, ist noch nicht ermittelt worden. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in Eisessig, ist sie entweder gar nicht oder nur sehr wenig löslich.

Die Entstehung der Verbindung  $C_7H_6N_2O$  aus dem Semicarbazid lässt sich zwar sehr einfach dadurch erklären, dass eine Abspaltung von Ammoniak eintritt:  $C_7H_9N_3O - NH_3 = C_7H_6N_2O$ . Dass aber thatsächlich der chemische Vorgang nicht so einfach ist, beweist die Entstehung von Phenylurazol und vor Allem die durch tiefgreifende Zersetzung entstehenden Nebenproducte, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Benzol. Ausserdem wurde der Versuch gemacht, die Abspaltung von Ammoniak aus dem Semicarbazid ohne tiefgreifende Veränderung desselben dadurch zu ermöglichen, dass Salzsäuregas auf dasselbe bei höherer Temperatur einwirken gelassen wurde. Leitet man Salzsäuregas durch im Schwefelsäurebade erhitztes Phenylsemicarbazid, so beginnt bei  $120^{\circ}$  unter starkem Schäumen der Masse eine ziemlich energische Reaction. Zur Vollendung derselben wurde 2 Stunden lang, schliesslich bei  $140-150^{\circ}$  das Einleiten fortgesetzt und die resultierende

<sup>1)</sup> Die Wasserstoffbestimmung ging durch einen Unfall verloren.

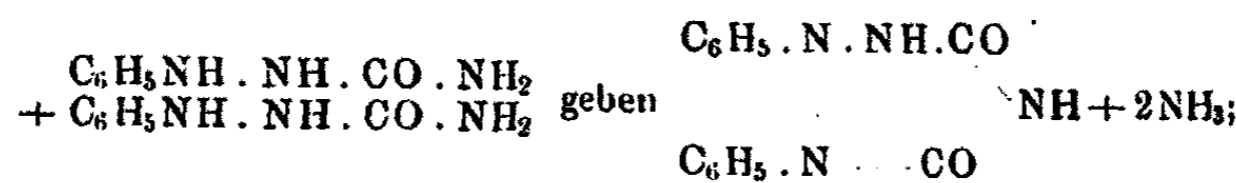
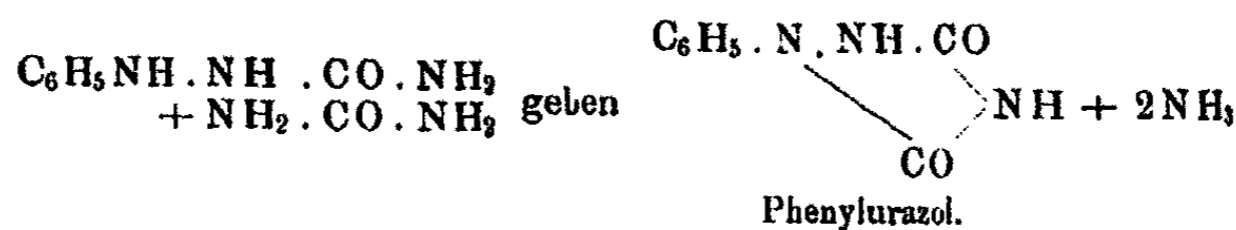


graue blasige Masse in derselben Weise verarbeitet, wie oben ausgeführt worden ist. Allein es wurden neben viel unverändertem Semicarbazid nur salzsaures Phenylhydrazin und etwas Phenylurazol aufgefunden, dagegen keine Spur der Verbindung  $C_7H_6N_2O$ .

Ebenso ist die Constitution dieser Verbindung vorläufig mit Sicherheit nicht anzugeben. Sie ist mit keiner der hier in Frage kommenden bekannten Verbindungen gleicher Zusammensetzung identisch, weder mit dem bei  $242^\circ$  schmelzenden Anhydrid der

*o*-Hydrazinbenzoesäure<sup>1)</sup>  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ , noch mit dem *o*-Phenyl-

harnstoff<sup>2)</sup>  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ , welcher bei  $305^\circ$  schmilzt. Es bleibt deshalb nur für folgende Formeln Raum: Entweder ist sie eine Cyansäureverbindung  $C_6H_5NH \cdot NCO$ , die sich zum Phenylhydrazin gerade so verhält, wie das Phenylcyanat zum Anilin, und würde als Anilidocyanat zu bezeichnen sein, oder zwei Moleküle Semicarbazid treten gerade so unter Abspaltung zweier Moleküle Ammoniak zusammen, wie ein Molekül Semicarbazid und ein Molekül Harnstoff unter Abspaltung von zwei Molekülen Ammoniak sich zum Phenylurazol zusammenschliessen:



endlich kann sie auch Anilidocyanurat ( $C_7H_6N_2O$ )<sub>3</sub> sein, was, wenn sie überhaupt eine Cyansäureverbindung sein sollte, wegen ihres hohen Schmelzpunktes am wahrscheinlichsten wäre.

Welche von diesen Formeln die richtige ist, ob  $C_7H_6N_2O$  oder  $C_{14}H_{12}N_4O_2$  oder  $C_{21}H_{18}N_6O_3$ , lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Vielleicht liesse sich, da die Verbindung selbst wegen ihrer geringen Löslichkeit in Eisessig nicht verwendbar ist, bei einem ihrer Derivate, etwa dem Acetylderivat, durch die neuerdings von Victor Meyer und Karl Auwers mit so grossem Erfolg angewandte Raoult'sche

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 212, 333.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1296.

Methode die Moleculargrösse ermitteln. Versuche darüber sind im Gange.

Bei den beschriebenen Versuchen hat mir Hr. Dr. Bissinger werthvolle Hilfe geleistet, und ich statue ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ab.

222. R. Nietzki und Anton W. Schmidt: Ueber Benzol-triphenazin.

(Eingegangen am 28. März.)

Vor etwa einem Jahre hat der Eine von uns, gemeinschaftlich mit F. Kehrman<sup>1)</sup>, gezeigt, dass sich drei Reste des *o*-Toluyldiamins in einen Benzolkern einführen lassen, und auf diese Weise ein, dem tertiären Chinon  $C_6O_6$  entsprechendes Triazin,  $C_6(C_7H_6N_2)_3$ , entsteht.

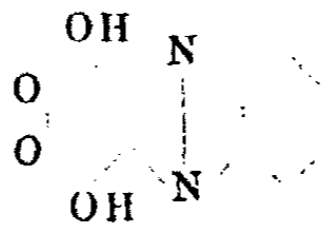
Dass damals das Orthotoluyldiamin gewählt wurde, hatte seinen Grund in der verhältnissmässig leichten Zugänglichkeit dieser Base.

Es schien nun von Interesse den einfachsten Repräsentanten der Triazine kennen zu lernen, und wir haben zu diesem Zweck die Reaction in analoger Weise mit Orthophenyldiamin ausgeführt. Es hat sich gezeigt, dass der Verlauf der Reaction in beiden Fällen derselbe ist, obwohl die Eigenschaften der erhaltenen Körper in mancher Hinsicht von einander etwas abweichen. Vermischt man die Lösung von rhodizonsaurem Natrium in verdünnter Salzsäure mit der molekularen Menge eines Orthophenyldiaminsalzes (es wurde das Sulfat angewandt), so tritt nach kurzer Zeit die Bildung des Monazins nach der Gleichung:



ein.

Das Dioxychinouphenazin:



scheidet sich nicht, wie sein höheres Homolog, in Form einer Gallerte ab, sondern bildet direct schöne rothbraune Nadeln. Im Gegensatz zu dem Toluolderivat ist der Körper in Eisessig, sowie in sonstigen

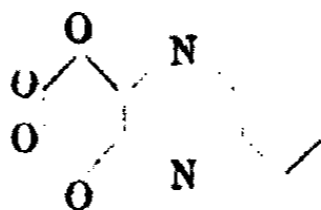
<sup>1)</sup> Nietzki und Kehrman, diese Berichte XX, 322.

indifferenten Lösungsmitteln, ziemlich unlöslich, er löst sich jedoch wie dieses mit violetter Farbe in verdünnter Alkalilauge.

Die aus reinem Material bereitete Substanz lieferte direct die von der Theorie verlangte Stickstoffzahl.

Ber. für $C_{17}H_5N_3O_4$	Gefunden
N 11.55	11.76 pCt.

Durch Oxydationsmittel, wie verdünnte Salpetersäure oder Eisenchlorid, geht der Körper leicht in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Dichinoylphenazin:



über. Wie das Toluolderivat, so existirt auch dieser Körper nur in Form seiner Hydrate, hält jedoch beim Trocknen auf  $100^{\circ}$  nicht wie jenes zwei, sondern drei Wassermoleküle zurück.

	Berechnet für $C_{17}H_4N_3O_4 + 3H_2O$	Gefunden
C	48.98	48.67 — pCt.
H	3.86	3.87 — „
N	9.53	— 9.97 „

Die Substanz bildet schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln, ist wenig löslich in Wasser, ebenso aber in Eisessig. Sie konnte daher nicht weiter gereinigt, sondern musste aus reinem Material bereitet und direct analysirt werden.

Durch Kochen mit Wasser wird der Körper zersetzt, schweflige Säure führt ihn in das Dioxychinonphenazin über.

Suspendirt man 1 Molekül des Dichinoylphenazins in einer verdünnten wässrigen Lösung von 2 Molekülen *o*-Phenylendiaminsulfat und erwärmt auf dem Wasserbade, so erstarrt nach einiger Zeit die Flüssigkeit zu einem Brei von gelblichen Krystallnadeln.

Das gebildete Benzoltriphenazin unterscheidet sich, ebenso wie die oben beschriebenen Körper, von seinem früher dargestellten Homologen durch eine auffallend geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln. Während das Benzoltritolazin sich leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform löst, ist die reine Benzolverbindung in diesen Flüssigkeiten so gut wie unlöslich.

In heissem Anilin löst sich dieselbe jedoch ziemlich leicht, und beim Erkalten krystallisiren röthlich braune Nadeln.

Es ist hier eine lose Verbindung des Körpers mit Anilin entstanden, welche schon durch blosses Waschen mit Alkohol zerlegt wird. Die Krystalle nehmen dabei unter Zerfallen eine gelbe Farbe

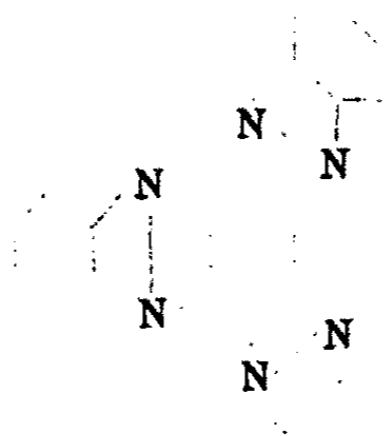
an. Suspendirt man den Körper in Eisessig und fügt einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzu, so tritt die Bildung eines orangerothern Salzes ein, welches beim Kochen in Lösung geht.

Beim Erkalten scheidet sich der salzsäurefreie Körper in hübschen grünlichgelben Nadelchen aus. Für die Reinigung des Körpers haben wir uns dieser Methode abwechselnd mit der Krystallisation aus Anilin bedient.

Die Analyse bestätigte die Formel:  $C_{24}H_{12}N_6$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	75.00	74.78	— pCt.
H	3.13	3.27	— „
N	21.87	—	21.55 „

Dieser Zusammensetzung, sowie seiner Entstehung zufolge, ist der Körper somit das Benzoltriphenazin, und es muss ihm die nachstehende Constitutionsformel zukommen:



Das Triazin ist nicht schmelzbar, sublimirt jedoch bei hoher Temperatur theilweise unzersetzt, eine Eigenschaft, welche die Toluolverbindung in viel geringerem Maasse zeigt.

Wie letztere ist es eine sehr schwache Base, welche nur mit concentrirten Säuren orange gelbe, durch Wasser zersetzbare, Salze bildet.

Im Allgemeinen zeigen die Triazine noch viel Aehnlichkeit mit dem einfachsten Repräsentanten der Körperklasse, dem Phenazin, namentlich scheint die Färbung durch Anhäufung mehrerer Azingruppen wenig oder nicht beeinflusst zu werden.

Wir haben ferner noch die Orthophenylendiaminsulfosäure auf Rhodizonsäure einwirken lassen und constatirt, dass diese in ähnlicher Weise reagirt.

Das Monazin bildet braungelbe in heissem Wasser lösliche Nadeln von der Zusammensetzung  $C_{12}H_5N_2O_4 \cdot HSO_3$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	44.72	44.95	— pCt.
H	1.86	2.39	— „
N	8.69	—	9.04 „

Es liegt auf der Hand, dass sich durch Combination des einen oder anderen Monazins mit den verschiedenen Orthodiaminen oder deren Sulfosäuren eine grosse Zahl von gemischten Triazinen darstellen lässt.

Basel. Universitätslaboratorium.

**223. Georg Wagner: Ueber die Oxydation der Olefine und der Alkohole der Allylalkoholreihe.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Warschau.]

(Eingegangen am 29. März.)

Die Spaltung der Olefine und der mit denselben correspondirenden Alkohole, bei der Oxydation, an der Stelle der doppelten Bindung wird allgemein für eine so abgemachte Thatsache angesehen, dass sie in Hand- und Lehrbüchern als Regel angeführt wird. In Wirklichkeit erweist sich aber diese Regel unhaltbar, denn aus Untersuchungen, welche in meinem Laboratorium im Gange sind, geht hervor, dass bei Oxydationen mit Kaliumpermanganat, in neutraler Lösung, aus den Olefinen — Glycole und aus den betreffenden Alkoholen — Glycerine als Hauptproducte entstehen. Die Ausbeute der mehrwerthigen Alkohole ist so beträchtlich und die Manipulationen, durch welche dieselben absolut rein gewonnen werden, sind so einfach, dass diese Reaction als Darstellungsmethode dienen kann. Sie wird in folgender Weise realisirt.

Das Oxydationsmittel wird in kleinen Portionen, unter fortwährendem tüchtigem Schütteln, zu dem in Wasser vertheilten Kohlenwasserstoffe oder zu der wässrigen Lösung des betreffenden Alkohols hinzugegeben. Die Oxydation erfolgt im Anfange meist momentan, später etwas träger. Das Kaliumpermanganat wurde in den meisten Fällen in einprocentiger Lösung verwendet, jedoch wie spätere Versuche gezeigt haben, ist eine so starke Verdünnung nicht nothwendig und man kann weit concentrirtere Lösungen verwenden. Bei schwer löslichen Kohlenwasserstoffen, z. B. bei Isodibutylem, ist dies sogar unbedingt nöthig. Die Reaction wurde unterbrochen, sobald vom Kaliumper-

manganat so viel eingetragen war, dass auf ein Molekül des Kohlenwasserstoffs oder Alkohols ein Sauerstoffatom zur Einwirkung kam. Sobald die Manganhydroxyde sich abgesetzt hatten, wurde das in allen Fällen alkalische Reactionsproduct der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um die leichtflüchtigen Oxydationsproducte zu gewinnen. Das Destillat, welches mit fuchsinschwefliger Säure und ammoniakalischer Silberlösung meist charakteristische Aldehydreactionen lieferte, wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Silberoxyd digerirt. Hierauf wurden die von dem letzteren Agens unangegriffenen Verbindungen abdestillirt, mit Potasche getrocknet und fractionirt, während man die im Rückstande enthaltenen Silbersalze partiell auskrystallisiren liess. Von dem nach dem Abdestilliren der flüchtigen Producte gewonnenen Rückstande wurden die Manganhydroxyde abfiltrirt; mit dem Filtrat verfuhr man verschieden, je nachdem ein Olefin oder ein ungesättigter Alkohol oxydirt wurde. Im ersten Falle wurde das Filtrat mit Kohlensäure übersättigt, mit Potasche versetzt, das Glycol durch Aether und hernach die Salze der entstandenen Säuren durch Alkohol extrahirt. Bei der Oxydation ungesättigter Alkohole wurde das Filtrat bis auf 200—300 ccm abdestillirt, der Rest mit Kohlensäure gesättigt und zuerst auf dem Wasserbade, später im Exsiccator bis zur Syrupdicke eingeengt. Die Glycerine wurden aus diesem Syrupe durch Aether-Alkohol und aus dem Rückstande, nach dem Abdestilliren des letzteren, durch Aether allein extrahirt. Die so gewonnenen Glycerine können, nach dem Trocknen im Exsiccator, direct analysirt werden. Der Rückstand von der Extraction der Glycerine diente zur Untersuchung der entstandenen Säuren.

Die Ausbeute der Glycole beträgt ca. 50 pCt. der theoretischen, bezogen auf die zur Oxydation verwendete Quantität Olefin, dabei muss aber bemerkt werden, dass ein beträchtlicher Theil desselben der Oxydation entgeht<sup>1)</sup>. Die Ausbeute der Glycerine erreicht in einigen Fällen 80 pCt. der theoretischen.

Von den Olefinen wurde ein Repräsentant einer jeden Klasse oxydirt: von den diprimären — Aethylen, von den primär-secundären — Isopropyläthylen, von den primär-tertiären — Isobutylen, von den disecundären — das symmetrische Dimethyläthylen, von den secundär-tertiären Trimethyläthylen und von denen, welche eine geschlossene Kette enthalten — Trimethylen. Das ditertiäre Tetramethyläthylen wird zur Oxydation bereitet.

Isobutylen, Isopropyläthylen und Aethylen habe ich in Gemeinschaft mit W. Dubinewitz untersucht.

<sup>1)</sup> Es scheint zweckmässiger, auf ein Molekül Olefin 1.5—2 Atome Sauerstoff zu verwenden, was ich in einigen Fällen auch gethan habe.

## Isobutylene.

Aus 11 L Isobutylene (aus Isobutyljodür) haben wir ca. 22 g Isobutylenglycol erhalten, welches schon bei der ersten Destillation ganz constant bei 177° siedete. Um die Constitution dieser Verbindung zu ergründen, haben wir einen Theil derselben mit wässriger Schwefelsäure destillirt und dabei ein stark nach Isobutyraldehyd riechendes Destillat erhalten, welches alle Aldehydreactionen in ausgeprägter Weise zeigte. Nach dem Digeriren mit Silberoxyd wurde aus demselben ein Silbersalz gewonnen, welches in den charakteristischen Tafeln des Isobutyrate krystallisirte und 55.23 pCt. Silber lieferte, während die Theorie 55.38 pCt verlangt.

Von anderen neutralen Producten wurde ausser Glycol noch Aceton (ca. 1.5 g) erhalten, welches bei 56—57° ganz constant siedete, mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung lieferte und auf ammoniakalische Silberlösung nicht einwirkte. Die Salze der bei der Oxydation gewonnenen organischen Säuren wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und der Destillation unterworfen. Aus dem Destillate wurde vermittelst Silbercarbonats reines Silberacetat (64.6 pCt. Silber), aber erst nach längerem Kochen und Abfiltriren von dem ausgeschiedenen metallischen Silber, erhalten, während sich aus dem Rückstande eine Säure durch Aether extrahiren liess, welche im Exsiccator erstarrte, in schönen, langen Nadeln (Schmp. 79°) sublimirte und die Zusammensetzung der Oxyisobuttersäure besass.

	Gefunden	Berechnet
C	46.03	46.15 pCt.
H	7.76	7.69 „

Von der Oxyisobuttersäure wurden ca. 4 g erhalten. Isobutylene liefert also bei der Oxydation direct Isobutylenglycol, welches dann weiter in Oxyisobuttersäure übergeht; letztere spaltet sich in Aceton und Ameisensäure, von denen ersteres bei der Oxydation Essigsäure liefert. O. und F. Zeidler<sup>1)</sup>, welche Isobutylene gleichfalls mit Kaliumpermanganat oxydirt haben, erwähnen als Oxydationsproducte Oxal-, Kohlen-<sup>2)</sup>, Ameisen- und Essigsäure.

## Isopropyläthylen.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde nach der Vorschrift von Wischnegradsky<sup>3)</sup> dargestellt und siedete ganz constant bei 21—22°. Aus 34 g desselben haben wir ca. 25g Glycol erhalten, welches im rohen Zustande beinahe vollständig bei 199<sup>3</sup>/<sub>4</sub>—200° siedete.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 197, 243.

<sup>2)</sup> Diese beiden Säuren sind wohl auch in unserem Versuche entstanden, aber wir haben sie nicht zu constatiren gesucht.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 358.

	Gefunden	Berechnet
C	57.47	57.69 pCt.
H	11.44	11.53 „

Neben dem Glycol war noch Aceton (Sdp. 56—60°) in sehr geringer Menge und Isobuttersäurealdehyd entstanden, denn das Destillat, welches diese beiden Verbindungen enthielt, lieferte die Aldehydreactionen und gab nach dem Digeriren mit Silberoxyd eine geringe Menge eines Silbersalzes, welches nicht ganz reines Silberisobutyryl repräsentirte (gefunden 57.7 pCt. Silber; berechnet 55.38 pCt.). Von flüchtigen Säuren wurde als Hauptproduct Isobuttersäure und wenig Essig- nebst Ameisensäure gewonnen. Die nicht flüchtige Säure blieb nach dem Verjagen des Aethers als dicker Syrup zurück. Derselbe wurde mit Bleicarbonat behandelt, wobei wir nur ein in Wasser lösliches Bleisalz erhielten, denn der Niederschlag gab, nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff, keine organische Säure. Das lösliche Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die in Freiheit gesetzte Säure mit salzsaurem Phenylhydrazin, in Gegenwart von Natriumacetat, behandelt. Es entstand dabei eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, welche noch nicht rein erhalten ist. Dieselbe ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich; löst sich leicht in Soda und wird aus der Lösung durch Salzsäure abgeschieden. Dieses Verhalten gegenüber dem Phenylhydrazin macht es sehr wahrscheinlich, dass wir eine Ketonsäure, und zwar Isobutyrylameisensäure, erhalten haben<sup>1)</sup>.

Isopropyläthylen liefert also bei der Oxydation direct Isopropyläthylenglycol; dieses wandelt sich in Isobutyrylameisensäure um, welche dann in Ameisensäure und Isobuttersäurealdehyd zerfällt, während Aceton und Essigsäure als Oxydationsproducte der Isobuttersäure, welche aus dem zugehörigen Aldehyd entsteht, zu betrachten sind.

F. Zeidler<sup>2)</sup> hat aus rohen Isopropyläthylen durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung Butter-, Essig-, Oxal- und Bernsteinsäure erhalten. Da wir letztere Säure nicht gefunden haben, obgleich,

<sup>1)</sup> Aus Propylen, welches dem Isopropyläthylen analog construirt ist, soll nach Berthelot (Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 97) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Malonsäure entstehen. Da O. und F. Zeidler, welche diesen Kohlenwasserstoff gleichfalls oxydirt haben, Malonsäure nicht aufgefunden haben und ihre Entstehung den bisherigen Erfahrungen über den Verlauf der Oxydation der Olefine überhaupt widerspricht, so wird man wohl dieselbe bezweifeln dürfen. Statt dieser Säure haben O. und F. Zeidler eine andere erhalten, welche syrpförmig war und ein leicht reducirtes Silber-salz lieferte. Sie halten diese Säure für Glycolsäure, mir aber erscheint es wahrscheinlicher, dass dieselbe Brenztraubensäure ist.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 186, 251.



wie oben erörtert, nach ihr geforscht wurde, und ihre Entstehung aus Isopropyläthylen schwer zu begreifen ist, so drängt sich die Vermuthung auf, sie sei in Zeidler's Versuchen auf Kosten eines anderen Kohlenwasserstoffes entstanden, welcher dem Isopropyläthylen beigemischt war.

#### Aethylen.

Aus Aethylenbromür nach Sabanejeff's<sup>1)</sup> Methode gewonnenes Aethylen lieferte uns gewöhnliches Glycol (Sdp. 197—198°) und als einzige flüchtige Säure Ameisensäure, welche mit Bleicarbonat schöne Krystalle des Bleisalzes gab. Von Essigsäure war nicht eine Spur zu constatiren, während O. und F. Zeidler bei der Oxydation desselben Olefins, neben Oxal- und Ameisensäure, beträchtliche Mengen dieser Säure erhalten haben. Die Essigsäure kann aus Aethylen nur auf zweierlei Weise entstehen. Entweder dadurch, dass der Kohlenwasserstoff zu Aethylalkohol hydratisirt, oder das primär entstehende Glycol zu Aldehyd dehydratisirt wird. Nun geht aber aus allen unseren Versuchen hervor, dass bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, in neutraler Lösung, weder das eine, noch das andere stattfindet und also Producte wie Essigsäure aus Aethylen nicht entstehen können. Wohl aber können sie sich bei Oxydationen in sauren Medien, z. B. durch Chromsäuremischung bilden, denn unter dem Einflusse der Säuren wandeln sich die Glycole, wie bekannt, in Aldehyde oder Ketone um. Die Entstehung der Essigsäure in den Versuchen von Zeidler erkläre ich mir nun in folgender Weise. Sie haben die flüchtigen Säuren durch Destillation der Salze, welchen jedenfalls Aethylenglycol beigemischt war, mit Schwefelsäure, bis im Destillate Schwefelsäurereaction auftrat, gewonnen, d. h. unter Bedingungen, bei welchen aus Aethylenglycol Aldehyd entstehen konnte, welcher sich dann beim Digeriren mit Silberoxyd, vermittelt dessen die Silbersalze dargestellt wurden, in Silberacetat umgewandelt hatte.

#### Trimethyläthylen.

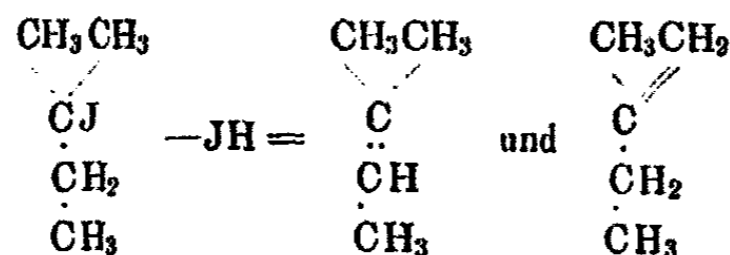
Den Kohlenwasserstoff, welcher vermittelt weingeistiger Kalilauge aus dem Jodür des tertiären Amylalkohols gewonnen und für reines Trimethyläthylen gehalten wird, habe ich in Gemeinschaft mit Hildebrand oxydirt. Aus 60 g dieses Amylens haben wir über 50 g Glycol erhalten, welches zwischen 178—185° siedete. Aus diesem rohen Product haben wir durch weiteres Fractioniren zwei Fractionen isolirt, von denen die eine bei 176—178°, die andere — die bei Weitem geringere (ca. 3.5 g) — bei 185—189° siedete. Beide Fractionen

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. Chem. Gesellsch. 9, 33

hatten dieselbe Zusammensetzung und enthielten folglich isomere Amylenglycole:

	Gefunden		Berechnet
	Fract. I	Fract. II	
C	57.49	57.49	57.69 pCt.
H	11.55	11.52	11.53 »

Die Fraction I enthielt Trimethyläthylenglycol, während die Fraction II bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure einen Aldehyd lieferte, welcher in der öfters besprochenen Weise in das Silbersalz umgewandelt wurde. Das Silbersalz krystallisirte in federförmigen Kryställchen und enthielt 51.54 und 51.48 pCt. Silber, während Silbervalerat 51.67 pCt. verlangt. Der Rest des Silbersalzes wurde durch Schwefelsäure zersetzt, die Säure abdestillirt und in das Baryumsalz übergeführt. Letzteres trocknete im Exsiccator zu einer vollkommen amorphen Masse ein. Diese Eigenschaften der Salze stimmen mit denen der Methyläthyllessigsäure vollkommen überein und die aus dem Glycol 185—189° entstandene Verbindung ist folglich Methyläthyllessigsäurealdehyd. Nun kann aber letzterer nur aus unsymmetrischem Methyläthyläthylenglycol und dieses wieder nur aus unsymmetrischem Methyläthyläthylen entstehen, also enthält der für reines Trimethyläthylen gehaltene Kohlenwasserstoff eine Beimengung des genannten Amylens, d. h. die Abspaltung des Jodwasserstoffs aus dem Jodür des tertiären Amylalkohols verläuft nicht, wie man allgemein annimmt, nur in einer, sondern nach zwei Richtungen:



Ausser den Glycolen haben wir ziemlich beträchtliche Mengen von Aceton, welches bei 57—59° siedete, einige Tropfen einer höher siedenden Substanz und Acetaldehyd erhalten, welcher in das Silbersalz übergeführt wurde. Das durch directes Auskrystallisiren erhaltene Silbersalz war durch harzige Beimengungen etwas verunreinigt und lieferte 63.32 und 63.26 pCt. Silber. Deshalb wurde die Mutterlauge von diesen Salzen mit Schwefelsäure angesäuert und die Säure abdestillirt. Das Destillat lieferte nun ein vollkommen reines Silberacetat (64.3 pCt.). Von Säuren waren nur Ameisen- und Essigsäure entstanden, aus welcher wir drei Fractionen Silbersalz dargestellt haben (64.6; 64.3; 64.6 pCt.). Trimethyläthylen liefert also bei der Oxydation das zugehörige Glycol; dieses zerfällt in Aceton und Acetaldehyd, welche sich weiter zu Essigsäure oxydiren. Die dem anderen

Glycol correspondirende Oxysäure, welche, analog der Oxyisobuttersäure aus Isobutylenglycol, entstehen sollte, haben wir nicht gefunden, wahrscheinlich wegen der geringen Menge des oxydirten Glycols.

#### Symmetrisches Dimethyläthylen.

Das Butylen, welches aus dem Jodür des Methyläthylcarbinols gewonnen wird, habe ich mit Wassilkowsky untersucht. Es scheint, dass auch dieser Kohlenwasserstoff keine einheitliche Verbindung ist, denn das Glycol, welches wir bei der Oxydation desselben erhalten haben, siedete in den weiten Grenzen 179—185°. Wir sind soeben beschäftigt, grössere Mengen dieses Kohlenwasserstoffes zu oxydiren, um die beiden vermuthlichen Glycole zu isoliren.

#### Isodibutylen.

Diesen Kohlenwasserstoff habe ich deshalb einer Untersuchung unterworfen, weil mich das von Hrn. Butlerow erhaltene Oxooctenol interessirte. Die Untersuchung ist noch nicht weit vorgeschritten. So viel kann ich aber jetzt schon mittheilen, dass, neben Oxooctenol, welches nur in geringer Menge gewonnen wird, als Hauptproduct ein Glycol entsteht, welches bei 216—218° siedet und aus Ligroin in schönen glänzenden, sehr gut ausgebildeten Rhomben krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 59.5°.

#### Trimethylen

habe ich nach der schönen Methode von Gustavson<sup>1)</sup>, welche leicht grössere Mengen dieses interessanten Kohlenwasserstoffes zu beschaffen ermöglicht, dargestellt. Beim Zusammenbringen mit den ersten Portionen Kaliumpermanganat erfolgte sofort die Reduction des letzteren, sie erschöpfte sich aber sehr bald und es war weiter keine Einwirkung zu bemerken. Den rückständigen Kohlenwasserstoff führte ich in eine andere Flasche über und setzte frische vierprocentige Permanganatlösung hinzu. Dieselbe erlitt nicht die mindeste Reduction und selbst heute noch, etwa drei Wochen nach dem Zusammenbringen, ist die Farbe des Oxydationsmittels vollkommen normal. Kaliumpermanganat übt also auf Trimethylen bei gewöhnlicher Temperatur gar keinen Einfluss aus, und die zuerst beobachtete Reduction war wohl durch eine geringe Beimengung des gewöhnlichen Propylens hervorgerufen.

Ausser diesen Kohlenwasserstoffen habe ich auch weniger gesättigte oxydirt, und zwar aus der Reihe  $C_nH_{2n-2}$  Diallyl und aus der Reihe der Terpene Pinen (Terebenten). Aus ersterem habe ich einen viersäurigen Alkohol, aus dem zweiten einen zweisäurigen er-

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. Chem. Gesellsch. 19, 492.

halten, welche aber noch nicht in vollkommen reinem Zustande isolirt sind. Das Glycol aus dem Pinen scheint mit der Verbindung, welche Sobrero<sup>1)</sup> aus demselben Kohlenwasserstoffe durch die Einwirkung des freien Sauerstoffs in Gegenwart von Wasser und Sonnenlicht erhalten hat, identisch zu sein. Die Untersuchung der Oxydation des Carvens (Limonen), Dipentens, Camphens und Isoprens habe ich gleichfalls begonnen und hoffe bald im Stande zu sein, Näheres darüber mitzutheilen, während mein Freund Kufschinoff sich mit der Oxydation der Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel  $R.C:CH$  und  $R.C:CR$  beschäftigt.

Von ungesättigten Alkoholen habe ich Allylalkohol, Aethylvinylcarbinol und Allylisobutylcarbinol oxydirt und aus allen dreien die zugehörigen Glycerine erhalten. Mein Freund Kufschinoff hat in dem chemischen Laboratorium des Instituts in Nowaja-Alexandria auf meine Veranlassung und meinen Anweisungen folgend Methylallylcarbinol oxydirt und dabei gleichfalls ein Glycerin mit fünf Kohlenstoffatomen erhalten. Ihm verdanken wir die Anwendung des Aethers zur Extraction der Glycerine, denn er hat zuerst beobachtet, dass sein Glycerin in demselben löslich ist und damit ein sehr bequemes Mittel zur Reindarstellung dieser Alkohole entdeckt. Endlich habe ich in Gemeinschaft mit Zurakowsky Dimethylallylcarbinol der Einwirkung des Kaliumpermanganats unterworfen und eine ausgezeichnete Ausbeute an Glycerin erhalten. Das Studium aller dieser Verbindungen ist fast abgeschlossen und es wird demnächst ausführlich hierüber mitgetheilt werden.

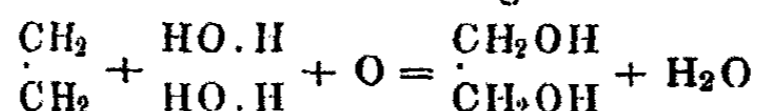
Aus allen diesen Untersuchungen sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Da wir in allen Fällen Hydroxyde der Kohlenwasserstoffradicale (Glycole, Glycerine etc.) erhalten haben und es uns nicht gelungen ist, ein so schwer hydratisirbares Oxyd, wie, nach Eltekoff, dasjenige des Isopropyläthylens ist, unter den Oxydationsproducten aufzufinden<sup>2)</sup>, da überhaupt kein einziger Fall einer directen Anlagerung von Sauerstoff an angesättigte Verbindungen, unter Bildung der Oxyde zweiwerthiger Radicale, bekannt ist, so folgt hieraus, dass die Glycole und Glycerine direct aus den Olefinen und ungesättigten Alkoholen entstehen, ohne dass Oxyde zweiwerthiger Radicale als intermediäre Producte gebildet werden. Dieses Resultat zwingt aber zu

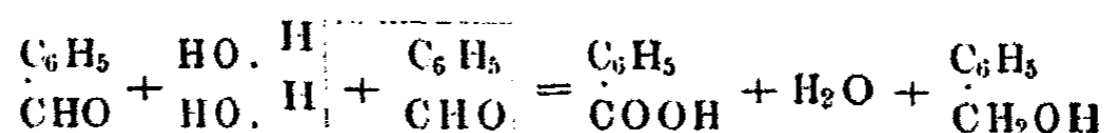
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 80, 107.

<sup>2)</sup> Dubinowiz hat zur Controlle Isopropyläthylenoxyd nach der Methode von Eltekoff speciell dargestellt und wir haben uns überzeugt, dass dasselbe bei den Manipulationen, welchen wir die leicht flüchtigen Oxydationsproducte unterwarfen, vollkommen intact bleibt. Es giebt mit fuchsin-schwefliger Säure eine schwach röthliche Färbung, wirkt aber auf ammoniakalische Silberlösung, selbst beim anhaltenden Erhitzen, nicht ein.

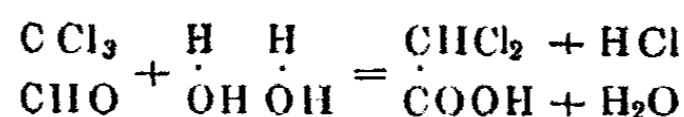
der Annahme der directen Betheiligung an der Reaction von Seiten des Wassers. Es findet hier offenbar eine Erscheinung statt, welche der von Traube<sup>1)</sup> bei den Processen, welche er Autoxydation nennt, beobachteten analog ist. Das Olefin spaltet aus zwei Molekülen Wasser zwei Hydroxyle ab und verbindet sich mit denselben, während der Wasserstoff des Wassers das Permanganat reducirt:



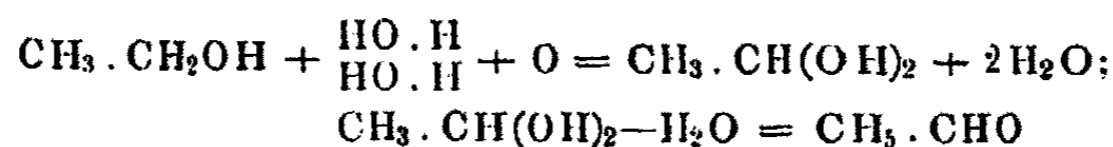
Diese Anschauung gewinnt eine weitere Stütze in der bekannten Erfahrung, dass Wasser auch in Abwesenheit eines Oxydationsmittels auf viele organische Verbindungen oxydirend wirkt, wobei selbstverständlich Reductionsvorgänge stattfinden, z. B.:



oder



Giebt man dies zu, so wird man wohl zu dem Schlusse berechtigt sein, dass überhaupt an allen Oxydationen organischer Verbindungen, welche in Gegenwart von Wasser verlaufen, letzteres in der gleichen Weise sich betheiligt, wobei die Rolle des Oxydationsmittels in der Bindung des freiwerdenden Wasserstoffs besteht. So kann man sich z. B. die Umwandlung des Alkohols in Aldehyd durch folgendes Schema versinnlichen<sup>2)</sup>:



2. Es ist sehr wahrscheinlich, dass überhaupt alle ungesättigten Verbindungen<sup>3)</sup>, welche doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 659 u. 2421; XVIII, 1877.

<sup>2)</sup> Da in den Molekülen der Glycosen, während der geistigen oder Milchsäure-Gährung gleichzeitig Oxydations- und Reductionsvorgänge stattfinden, ähnlich dem, wie bei dem Uebergange des Chlorals in Dichloressigsäure, so wäre die Gährung als eine unter dem Einflusse unbekannter Bedingungen (eines Ferments) in der angedeuteten Richtung vor sich gehende Einwirkung des Wassers in Abwesenheit von Sauerstoff, die Oxydation (Athmung) als Einwirkung desselben Agens in Gegenwart von Sauerstoff aufzufassen.

<sup>3)</sup> Dass die ungesättigten Säuren sich in derselben Weise verhalten, weiss man besonders nach den schönen Untersuchungen von A. Saytzeff und seinen Schülern schon seit langer Zeit. Vergl. z. B. diese Berichte XII, 2293; XIII, 2150. Journ. d. russ.-chem. Gesellsch. 17, 417; 18, 328; 19, 181; Monatshefte 4, 69 u. s. f.

bei der Oxydation, auf Kosten einer jeden Doppelbindung die Elemente eines Wasserstoffperoxydmoleküls fixiren und auf diese Weise Additionsproducte bilden.

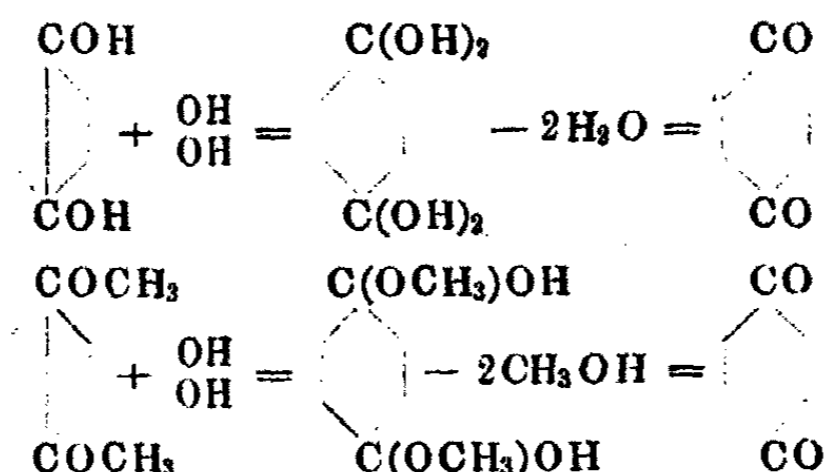
3. Eine directe Spaltung ungesättigter Verbindungen an der Stelle der doppelten Bindung findet bei der Oxydation überhaupt niemals statt und die bisher als Spaltungsproducte betrachteten Verbindungen entstehen durch weitere Oxydation der primär gebildeten Additionsproducte: Glycole, Glycerine u. s. f.

4. Bei der Oxydation der Olefine und der ungesättigten Alkohole in sauren Medien entstehen, ausser den erwähnten Additionsproducten und den Verbindungen, zu welchen diese letzteren oxydirt werden, noch Producte, welche aus den Glycolen, Glycerinen u. s. w. durch Wasserabspaltung entstehen. In dieser Weise erklärt sich z. B. das von Berthelot<sup>1)</sup> beobachtete Auftreten von Aldehyd aus Aethylen und des Acetons aus Propylen unter dem Einflusse der Chromsäure.

5. Von allen untersuchten Verbindungen erwies sich, unter den eingehaltenen Oxydationsbedingungen, nur eine indifferent. Es ist dies Trimethylen, welches bekanntlich keine Doppelbindungen enthält. Es wäre aber voreilig aus dem Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs schliessen zu wollen, dass die Fähigkeit, die Elemente des Wasserstoffperoxyds zu binden nur solchen ungesättigten Verbindungen eigen ist, welche mehrfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten. Eher ist man wohl zu dem umgekehrten Schlusse berechtigt, dass ungesättigte Verbindungen, welche vom Permanganat unter den besprochenen Bedingungen, in der angedeuteten Richtung, nicht angegriffen werden, nur einfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten. Es sind dies Benzol und die sogenannten gesättigten aromatischen Verbindungen überhaupt, ein Umstand, welches gegen die Kekulé'sche Benzolformel zu sprechen scheint. Es soll damit nicht gesagt sein, dass die betreffenden Verbindungen überhaupt unfähig sind, bei der Oxydation die Elemente des Wasserstoffperoxyds zu fixiren. Ganz im Gegentheil bin ich der Ansicht, dass dies immer erfolgt in den Fällen, wo der Ring gesprengt wird, aber unter Bedingungen, bei welchen die primär entstandenen Additionsproducte gleich weiter verändert werden. Eine Ausnahme hiervon scheinen die Phenole zu machen. Man nimmt bekanntlich an, dass bei der Umwandlung von Hydrochinon zu Chinon die Hydroxylwasserstoffatome wegoxydirt werden. Nun ist aber schwer zu begreifen, wie ein Hydroxylwasserstoffatom sich oxydiren kann, und ausserdem weiss man, dass nicht nur Hydrochinon, sondern auch seine Aether, d. h. solche Verbindungen, in welchen kein hydroxylirtes Wasserstoffatom vorhanden ist, bei der Oxydation Chinon liefern. Die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 150. 373.

Chinonbildung, welche in der angedeuteten Weise also wohl nicht erfolgen kann, lässt sich aber leicht erklären, wenn man annimmt, dass bei der Oxydation die hydroxylierten oder die alkoxylierten Kohlenstoffatome die Elemente des Wasserstoffperoxyds fixiren, wodurch Verbindungen entstehen, welche durch Abgabe von Wasser, resp. Alkohol in Chinone übergehen:



Was endlich die ungesättigten aromatischen Verbindungen anbelangt, so werden diese vermuthlich sich den Olefinen analog verhalten. Zur Prüfung dieser Voraussetzung sind in meinem Laboratorium bereits Versuche mit Eugenol, Phenanthren und Zimmtalkohol im Gange.

Warschau,  $\frac{15.}{27.}$  März 1888.

224. Martin Freund und Byron B. Goldsmith: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Hydrazide.

Vorläufige Mittheilung aus dem Berliner Universitätslaboratorium No. DCCVII.)

(Eingegangen am 28. März.)

Während wir durch die Einwirkung einer Benzollösung von Phosgen auf Phenylhydrazinchlorhydrat ein fassbares Product bisher nicht erhalten haben, gelangt man zu schön krystallisirten Verbindungen, wenn man das Chlorkohlenoxyd auf Säurederivate des Hydrazins reagiren lässt.

Wir haben zunächst den Körper untersucht, welcher aus dem Malonylhydrazid entsteht.

Das Malonylhydrazid,  $\begin{array}{c} \text{CONH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CONH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$  ist bisher noch nicht dargestellt worden. Es lässt sich auf zwei Wegen gewinnen. Er-

hitzt man 1 Molekül Aethylmalonat mit 2 Molekülen Phenylhydrazin im Oelbad mehrere Stunden auf eine Temperatur von 200—220°, so scheiden sich nach dem Erkalten Krystalle aus, welche, aus verdünntem Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, in Form weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 187° erhalten werden. Besser ist die Ausbeute, wenn man an Stelle des Malonsäureäthers das Amid in Anwendung bringt und 1 Molekül desselben mit 2 Molekülen Hydrazin 10—15 Minuten auf 200° erhitzt. Der Kolbeninhalt erstarrt dann beim Abkühlen zu einer dunklen festen Masse, welche in heissem Alkohol gelöst wurde. Auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung geseht die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen, die ebenfalls bei 187° schmelzen. Die Analyse ergab Folgendes:

0.2022 g Substanz gaben 0.4702 g Kohlensäure und 0.1010 g Wasser.

0.2130 g Substanz gaben 36.5 ccm Stickstoff bei 20° und 756 mm Brom.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{15}H_{16}N_4O_2$		I.	II.	
C	63.38		63.04	—	pCt.
H	5.63		5.55	—	›
N	19.71		—	19.56	›

Der Körper ist in Wasser nicht, in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich.

#### Einwirkung von Phosgen auf Malonylhydrazid.

Malonylhydrazid wurde mit einer Lösung von Phosgen in Benzol im Einschlussrohr 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Salzsäure in reichlicher Menge. Beim Verdunsten des Benzols hinterblieb eine zähflüssige, dunkle Masse, die auf Zusatz von wenig absolutem Alkohol fest wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man die Substanz rein in Form von etwas gelb gefärbten Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 205° liegt.

In Wasser und Alkohol ist der Körper so gut wie unlöslich, in Benzol löst er sich schwer.

Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

0.2084 g Substanz gaben 0.462 g Kohlensäure und 0.0702 g Wasser.

0.2088 g Substanz gaben 0.4656 g Kohlensäure und 0.0704 g Wasser.

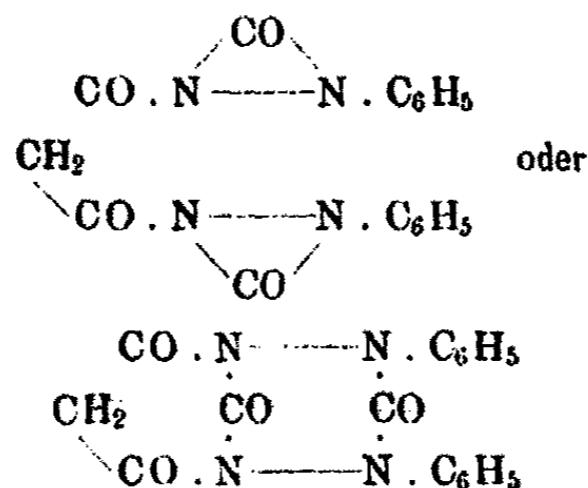
0.2274 g Substanz gaben 32.6 ccm Stickstoff bei 14.5° und 742 mm Brom.

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_{16}H_{14}N_4O_3$	für $C_{17}H_{12}N_4O_4$	I.	II.	III.	
C	61.93	60.07	60.46	60.82	—	pCt.
H	4.51	3.57	3.74	3.74	—	›
N	18.06	16.37	—	—	16.47	›

Es sind also zwei Carbonylgruppen an Stelle von vier Wasserstoffatomen getreten. Dass die Methylengruppe des Malonsäureesters



intact geblieben ist, zeigen die weiter unten beschriebenen Versuche; dem Körper muss daher entweder die Formel



zugeschrieben werden, von welchen wohl die letztere am meisten Wahrscheinlichkeit hat.

CO—NH—NH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Aethylmalonylhydrazid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · CH

CO—NH—NH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Da uns gerade etwas Aethylmalonamid<sup>1)</sup> zur Verfügung stand, so haben wir daraus das Hydrazid bereitet, um zu prüfen, ob dieses mit Phosgen in gleicher Weise reagiert. 1 Molekül Aethylmalonamid wurde mit 2 Molekülen Phenylhydrazin etwa 1/4 Stunde bis auf 220° erhitzt und die beim Erkalten erhaltene Krystallmasse nach dem Waschen mit Alkohol aus Eisessig umkrystallisiert. Man gewinnt so schöne weisse Nadeln, welche bei 233° schmelzen. Die Analyse zeigte, dass sich der erwartete Körper gebildet hatte:

0.205 g Substanz lieferten 0.488 g Kohlensäure und 0.1192 g Wasser.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	65.38	64.09 pCt.
H	6.41	6.49 "

In Wasser ist die Verbindung gar nicht, in Alkohol schwer löslich.

#### Einwirkung von Phosgen auf Aethylmalonylhydrazid.

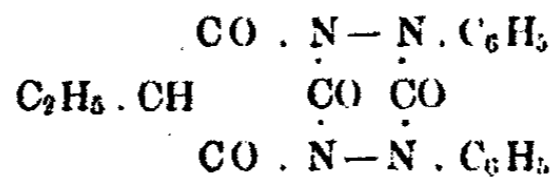
Das Aethylmalonylhydrazid wurde mit einem Ueberschuss von Phosgen in Benzol einige Stunden bei 150° digeriert. Beim Verjagen des Benzols hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die nach dem Erwärmen mit etwas Wasser alsbald erstarrte. Die Substanz wurde aus Eisessig alsdann umkrystallisiert, bis sie constant bei 112—113° schmolz; auch aus Alkohol lässt sie sich krystallisiert gewinnen. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

0.1944 g Substanz gaben 0.4454 g Kohlensäure und 0.084 g Wasser.

<sup>1)</sup> Siehe die folgende Notiz.

Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>		Gefunden
C	62.63	62.48 pCt.
H	4.39	4.81 »
N	—	— »

Es sind also auch in diesem Falle zwei Carbonylgruppen in das Molekül eingetreten und die Verbindung besitzt voraussichtlich die Constitution:



Um aber einen unumstößlichen Beweis dafür zu erbringen, dass die Methylengruppe des Malonylhydrazids bei der Einwirkung von Phosgen nicht angegriffen wird, haben wir auch das Verhalten des Diäthylmalonylhydrazids einer Prüfung unterzogen, über welche wir demnächst berichten werden.

#### Einwirkung von Phosgen auf Oxalylhydrazid.

Um die Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, wurde das Oxalylphenylhydrazin, welches schon von E. Fischer<sup>1)</sup> erhalten worden ist, im Einschlussrohr mehrere Stunden lang mit einem Ueberschuss einer Benzollösung von Phosgen auf 150° erhitzt. Nach der Digestion war die gelbliche Farbe des angewandten Hydrazids in Grau übergegangen; sonst schien es unverändert zu sein. Doch zeigte die Unlöslichkeit des Productes in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, zumal in Eisessig, dass eine Reaction eingetreten war. Durch Lösen der Verbindung in Anilin und Zusatz von Alkohol gelang es sie in schönen, mikroskopischen Krystallen zu gewinnen, die über 300° schmelzen und destillirbar sind. Der Schmelzpunkt des Ausgangsmateriales liegt bei 287°. Durch concentrirte Salzsäure, sowie durch Alkali wird der Körper nicht angegriffen. Die geschmolzene Verbindung erstarrt sehr schnell zu prachtvollen Krystallen. Die Analyse zeigte, dass auch hier zwei Carbonyle eingetreten sind.

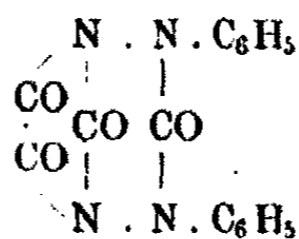
0.261 g Substanz lieferten 0.4404 g Kohlensäure und 0.059 g Wasser.

0.2092 g Substanz lieferten 30.8 cem Stickstoff bei 9° und 751 mm Brom.

	Berechnet	Gefunden	
	für C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	I.	II.
C	59.63	59.75	— pCt.
H	3.10	3.25	— »
N	17.03	—	17.5 »

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190. 129.

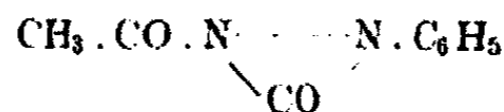
Die Verbindung besitzt demnach wahrscheinlich die Formel:



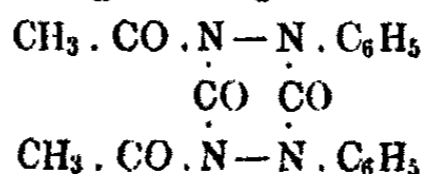
#### Einwirkung von Phosgen auf Acetylhydrazin.

Das Studium der Einwirkung von Phosgen auf Monoacetylhydrazin schien deshalb von besonderem Interesse, weil es über die Constitution der beschriebenen Verbindungen Aufschluss zu erheben versprach.

Wirkt 1 Molekül Phosgen auf 1 Molekül des Acetylhydrazids ein, so wird der entstehende Körper die Formel



haben. Treten aber zwei Moleküle der beiden Substanzen in Reaction, so muss sich eine Verbindung von folgender Zusammensetzung bilden:



Durch Bestimmung der Moleculargrösse des neu gebildeten Körpers muss sich die Frage nach seiner Constitution zur Entscheidung bringen lassen.

Das Monoacetylhydrazin wurde in gewohnter Weise mit Phosgen behandelt; nach der Digestion befand sich im Rohr eine klare Lösung, aus welcher sich, nachdem der grösste Theil des Benzols verdunstet war; eine reichliche Menge schöner Krystalle abschieden. Aus verdünntem Alkohol schiessen dieselben in prachtvollen, weissen Säulen an, die bei 93—94° schmelzen.

0.2064 g Substanz gaben 0.4616 g Kohlensäure und 0.0874 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$	Gefunden
C	61.3	61.0 pCt.
H	4.5	4.7 >

Die Substanz lässt sich unzersetzt destilliren; die Bestimmung der Dampfdichte ist noch nicht ausgeführt.

Weitere Versuche, zumal über die Einwirkung von Thiophosgen auf die Hydrazide sind im Gange.

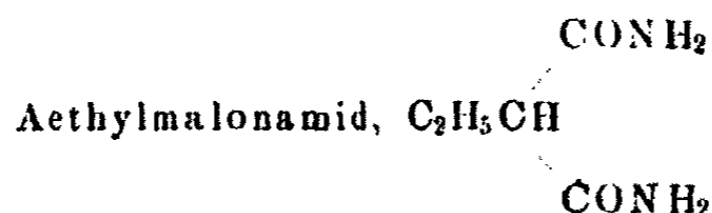
Wir richten an die Herren Fachgenossen die Bitte, uns zur Ausarbeitung der Versuche, welche in jenes Gebiet schlagen, einige Zeit lassen zu wollen.

225. Martin Freund und Byron B. Goldsmith: Ueber einige Derivate der Aethylmalonsäure.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCCVIII.]

(Eingegangen am 28. März.)

Die Aethylmalonsäure ist bisher wenig untersucht worden; sie wurde von Conrad<sup>1)</sup> aus ihrem Diäthyläther durch Verseifen gewonnen. Wir haben im Anschluss an die vorige Untersuchung einige ihrer Derivate bereitet.

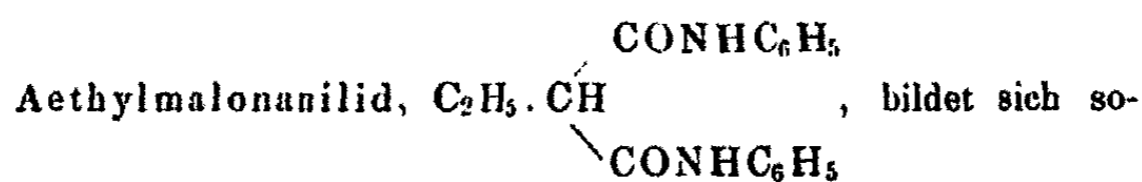


Das Aethylmalonamid wurde aus dem nach der Methode von Conrad und Bischoff bereiteten Aethyläther  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , durch Schütteln mit wenig concentrirtem, wässrigen Ammoniak dargestellt. Nach mehreren Stunden hat sich die grösste Menge des Amids ausgeschieden, während ein weiterer Theil beim Eindampfen der Mutterlauge, allerdings verunreinigt durch etwas äthylmalonsaures Ammonium, zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung rein erhalten; ihr Schmelzpunkt liegt dann bei 207—208°. Versuche, das Amid aus dem Aether durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck zu gewinnen, gaben kein befriedigendes Resultat.

0.199 g Substanz gaben 0.3395 g Kohlensäure, 0.1505 g Wasser.

0.1975 g Substanz gaben 37.5ccm Stickstoff bei 16 g und 7.50 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	46.15	46.5 pCt.
H	7.69	8.3 "
N	21.53	21.86 "



wohl aus dem Aether als auch aus dem Amid der Aethylmalonsäure. Wird 1 Molekül des Aethers mit 2 Molekül Anilin mehrere Stunden lang unter Rückfluss gekocht, so erstarrt der Inhalt des Kolbens beim Erkalten zu einer festen Masse, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 213 bis 215° ergibt. Aus dem Amid lässt sich derselbe Körper durch vor-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 204, 134.

sichtiges Erhitzen mit Anilin bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung und Umkrystallisiren des Reactionsproductes gewinnen. In Wasser ist er nicht, in Alkohol und Eisessig leicht löslich. Beim Erhitzen mit Phosgen unter Druck geht er in eine ölige, vorläufig nicht weiter untersuchte Verbindung über. Die Analyse ergab Folgendes:

0.203g Substanz gaben 0.540g Kohlensäure, 0.1215g Wasser.

0.2155g Substanz gaben 18.8 ccm Stickstoff bei 14° und 758 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_9H_{10}N_2O_2$	I.	II.	
C	72.34	72.5	—	pCt.
H	6.38	6.65	—	>
N	9.92	—	10.22	>



Monophenyläthylmalonamid,  $C_2H_5 \cdot CH$



Erhitzt man 1 Molekül des Amides mit nur 1 Molekül Anilin im Oelbade etwa 1 Stunde lang auf 200—220°, so enthält das Reactionsproduct nach dem Erkalten neben etwas unverändertem Amid sowohl den Mono- wie auch den Diphenylkörper. Da letzterer in heissem Wasser unlöslich ist, so macht die Trennung keine Schwierigkeit. Man pulverisirt die Masse, kocht sie zur Entfernung des Anilins mit Wasser aus und filtrirt dann heiss. Das Anilid bleibt auf dem Filter zurück, während das Filtrat zu einem Brei verfilzter Krystalle erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol ist die Substanz rein und schmilzt constant bei 182°. Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

0.202g Substanz gaben 0.474g Kohlensäure und 0.1292g Wasser.

0.2055g Substanz gaben 25.75 ccm Stickstoff bei 21° und 745 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{11}H_{14}N_2O_2$	I.	II.	
C	64.07	63.9	—	pCt.
H	6.79	7.17	—	>
N	13.59	—	14.7	>



Aethylmalonanilsäure,  $C_2H_5 \cdot CH$



Man kocht das rohe, in Wasser gelöste Monophenylmalonamid mit einem Ueberschuss von Kalkmilch bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt — was erst nach einigen Stunden eintritt —, lässt erkalten und filtrirt. In das Filtrat leitet man Kohlensäure ein, kocht auf,

filtrirt wiederum und dampft stark ein. Auf Zusatz von Salzsäure scheiden sich schöne, weisse Blättchen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein sind. Der auch in Alkohol lösliche Körper schmilzt bei  $150^{\circ}$  unter Abspaltung von Kohlensäure.

0.2084 g Substanz gaben 0.487 g Kohlensäure und 0.1189 g Wasser.

0.1915 g Substanz gaben 12.0 cem Stickstoff bei  $16^{\circ}$  und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_{17}NO_3$	I.	II.
C	64.07	63.72	— pCt.
H	5.82	6.2	— „
N	6.79	—	7.2 „

Durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Ammoniak und Zusatz von Silbernitrat, erhält man einen lichtempfindlichen, weissen Niederschlag von äthylmalonanilsaurem Silber. In der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz wurde das Silbergehalt ermittelt.

	Ber. für $C_{11}H_{17}NO_3Ag$	Gefunden
Ag	34.39	34.6 pCt.

## 226. Siegfried Ruhemann: Ueber das Amid der Dioxyisonicotinsäure.

(Eingegangen am 31. März.)

Wie früher <sup>1)</sup> gezeigt wurde, wird Acetylcitronensäureäthyläther sowohl als Aconitsäureäther unter dem Einfluss wässrigen Ammoniaks in das Amid der Dioxyisonicotinsäure — Citrazinamid — übergeführt. Kürzlich hat A. Schneider <sup>2)</sup> den Aconitsäuremethyläther gleichfalls mit Ammoniak behandelt; er giebt jedoch an, die Säure selbst — Citrazinsäure — erhalten zu haben. Die Säure, wie ihr Amid zeigen in der That ein ähnliches Verhalten: beide sind sehr schwer löslich in Wasser, lassen sich aber aus einer grösseren Menge siedenden Wassers umkrystallisiren, beide sind gelbbraun gefärbt. Sie unterscheiden sich hingegen darin von einander, dass die Säure eine warme wässrige Kaliumnitritlösung sofort tiefblau färbt, während das Amid nur auf vorsichtigen Zusatz einer Mineralsäure diese Reaction giebt. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass der Aconitsäuremethyläther gegen Ammoniak dasselbe Verhalten zeigen wird, wie der Aethyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 799 und 3366.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 670.

äther, dass also auch aus jenem das Amid der Citrazinsäure und nicht die Säure selbst gebildet wird.

Wie früher <sup>1)</sup> angegeben, wird Citrazinamid in salzsaurer Lösung durch Brom und Chlor in Tribrom- resp. Trichlorcitrazinamid übergeführt, auf welche Verbindungen Anilin leicht reagirt.

#### Einwirkung von Anilin auf Trichlorcitrazinamid.

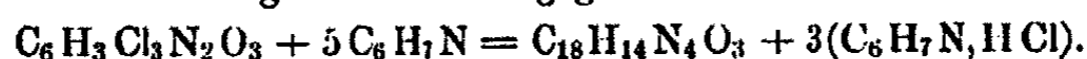
Wird die chlorirte Verbindung,  $C_6H_3Cl_3N_2O_3$ , zu einem Ueberschuss von Anilin gegeben, so tritt nach kurzer Zeit starke Erhitzung ein und die Mischung geseht zu einer rothen Masse. Dieselbe wurde behufs Entfernung unangegriffenen Anilins mit verdünnter Salzsäure und alsdann mit heissem Wasser gewaschen, in welchem letzterem die rothe Verbindung unlöslich ist. Dieselbe wird von Salzsäure mit tief rother Farbe aufgenommen und fällt auf Zusatz von Ammoniak unverändert als rothes Pulver wieder aus. Dies Verhalten wurde zur Reinigung des Reactionsproductes benutzt. Seine Analyse führte zu der Formel



Dieselbe verlangt:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>18</sub>	216	64.67	64.90	—	—
H <sub>14</sub>	14	4.19	4.43	—	—
N <sub>4</sub>	56	16.77	—	17.13	17.08
O <sub>3</sub>	48	14.37	—	—	—
	334	100.00			

Die Anilinverbindung hat sich daher aus dem Trichlorcitrazinamid im Sinne folgender Gleichung gebildet:



Der Anilinkörper ist, wie bereits angedeutet, eine starke Base. Er ist in Salzsäure, zumal in concentrirter, sehr leicht löslich, beim vorsichtigen Eindampfen der Lösung hinterbleibt eine rothe grün-schillernde harzige Masse. Die Verbindung besitzt gleichwohl auch schwach saure Eigenschaften, sie wird von wässerigem Ammoniak, wenn auch schwerer als von Salzsäure, aufgenommen. Es ist daher beim Ausfällen der Substanz aus ihrer salzsauren Lösung ein Ueberschuss an Ammoniak zu vermeiden. In Alkohol ist der Anilinkörper sehr wenig löslich, Eisessig zersetzt ihn beim längeren Kochen in krystallisirte Verbindungen, deren nähere Untersuchung unterblieb.

Beim Erhitzen der salzsauren Lösung des Anilinproductes im Einschlussrohre bei 100° tritt Zersetzung ein, es spaltet sich salzsaures

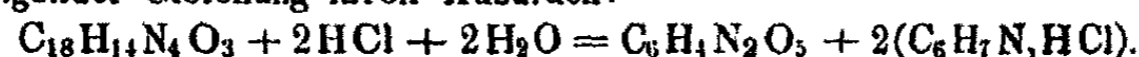
<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3369.

Anilin ab, welches in Lösung bleibt, während sich eine Verbindung in gut ausgebildeten gelbbraun gefärbten Krystallen abscheidet, welche von heissem Wasser mit gelber Farbe aufgenommen werden und aus der Lösung beim Erkalten in Nadeln anschliessen.

Ihre Analyse führte zur Formel  $C_6H_4N_2O_5$ . Derselben entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
$C_6$	72	39.13	39.20	39.22	—
$H_4$	4	2.17	2.48	2.44	—
$N_2$	28	15.22	—	—	15.15
$O_5$	80	43.48	—	—	—
	184	100.00			

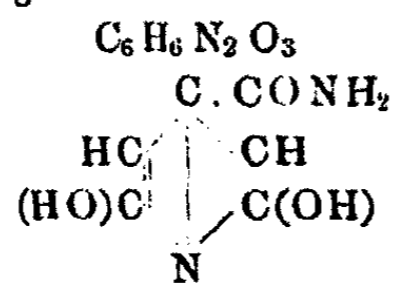
Die Bildung dieser Substanz aus dem Anilinkörper findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



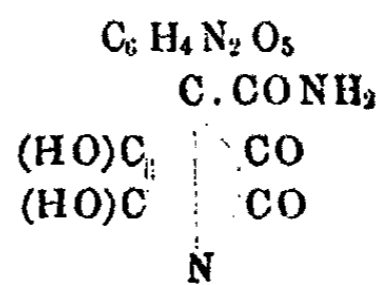
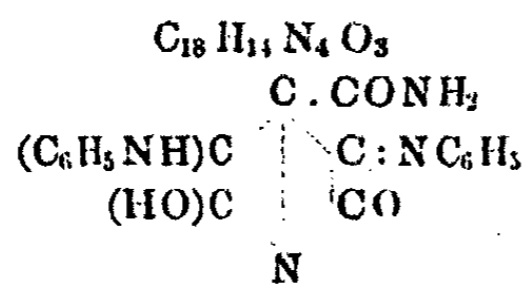
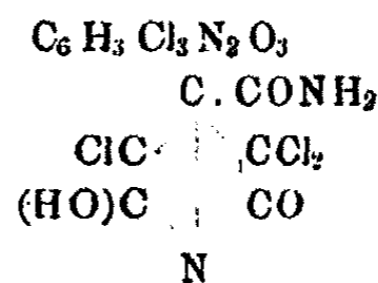
Die Verbindung  $C_6H_4N_2O_5$  zersetzt sich beim Erhitzen; ihre wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid tiefbraun.

Sie hat saure Eigenschaften, von Ammoniak wird sie mit gelber Farbe gelöst; Silbernitrat erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen gelben gelatinösen Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit, besonders beim Erwärmen schwärzt. Mit Kalilauge erhitzt entwickelt sie Ammoniak, und es entsteht das Kaliumsalz einer in Aether löslichen Säure, mit deren Studium ich beschäftigt bin.

Was die Constitution der beschriebenen, aus dem Citrazinamid entstandenen Verbindungen anbetrifft (dieselben gehören, wie früher (loc. cit.) angedeutet, der Pyridinreihe an), so lässt sich dieselbe wohl durch folgende Symbole graphisch darstellen, welche einer weiteren Erklärung kaum bedürfen:



Citrazinamid



Camb. ridge. University-Laboratory.



227. W. Lossen und Franz Mierau: Ueber die  
Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige organische Basen  
und über Dinitrosobenzylamidin.

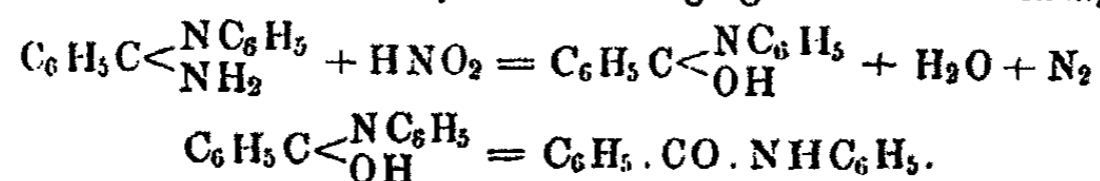
(Eingegangen am 3. April.)

Untersuchungen, deren ausführliche Darlegung hier nicht erforderlich ist, veranlassten uns, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Benzylamidin und einige ähnlich constituirte Basen zu studiren.

Salpetrige Säure und Monophenylbenzamidin.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf das von Bernthsen durch Vereinigung von Benzonitril mit Anilin erhaltene Monophenylbenzamidin liefert, wie schon Bernthsen <sup>1)</sup> gefunden hat, Benzanilid, und zwar in solcher Menge, dass dasselbe als Hauptproduct der Reaction anzusehen ist.

Diese Reaction scheint uns mehr für die von Bernthsen zuerst für das Monophenylbenzamidin aufgestellte Formel  $C_6H_5C \begin{smallmatrix} N C_6H_5 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$  zu sprechen, als für die später von ihm bevorzugte Formel  $C_6H_5C \begin{smallmatrix} NH \\ NH C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . Letztere liesse eher die Bildung eines Nitrosamins erwarten; erstere interpretirt den Vorgang durch die Gleichungen:



Salpetrige Säure und Benzylamidin in neutraler Lösung,  
Salpetrigsaures Benzylamidin.

Nach dem vorstehenden Versuch dürfte man erwarten, dass das von Pinner und Klein <sup>2)</sup> dargestellte Benzylamidin,  $C_6H_5C \begin{smallmatrix} NH \\ NH_2 \end{smallmatrix}$  bei Einwirkung von salpetriger Säure Benzamid liefern werde. Wir haben bei derselben ein einziges Mal Benzamid erhalten, jedoch in so geringen Spuren, dass seine Bildung vielleicht durch Beimengung kleiner Verunreinigungen bedingt war.

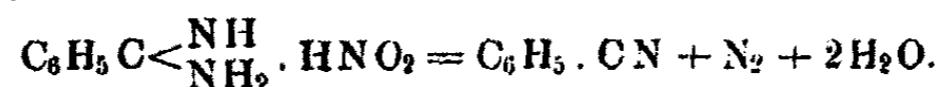
Dampft man eine neutrale Lösung von salzsaurem Benzylamidin und Natriumnitrit (1 Mol. auf 1 Mol.) auf dem Wasserbade ab, zieht dann den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so bleibt Kochsalz ungelöst, während salpetrigsaures Benzylamidin in Lösung geht und durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten ist.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 192, 19.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X. 1894.

Salpetrigsaures Benzenylamidin,  $C_6H_5C\begin{smallmatrix} NH \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot HNO_2 + H_2O$  <sup>1)</sup>, krystallisirt in wohlausgebildeten tafelförmigen Krystallen, welche nach der von Hrn. Dr. Hecht im hiesigen mineralogischen Cabinet ausgeführten Untersuchung, für welche wir Hrn. Dr. Hecht unseren verbindlichen Dank aussprechen, wahrscheinlich dem rhombischen, vielleicht auch dem monoklinen System angehören.

Das Salz verliert sein Krystallwasser bei  $64^\circ$ ; bei längerem Erwärmen auf diese Temperatur findet allmählich Zersetzung statt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt das Salz in Benzonitril und die Zersetzungsproducte des salpetrigsauren Ammoniaks, Stickstoff und Wasser <sup>2)</sup>:



Das salpetrigsaure Benzenylamidin löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether. Die wässrige Lösung kann ohne nennenswerthe Zersetzung auf dem Wasserbade eingedampft werden.

Das Salz zeigt alle Eigenschaften eines Nitrits. Schwefelsäure scheidet in verdünnten Lösungen salpetrige Säure resp. deren Zersetzungsproducte ab. Beim Eindampfen bleibt Benzenylamidinsulfat.

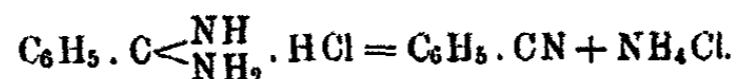
#### Salpetrige Säure und Benzenylamidin in saurer Lösung. — Dinitrosobenzenylamidin.

Wird eine wässrige, Benzenylamidinnitrit enthaltende Lösung wenig angesäuert und bei gewöhnlicher Temperatur sich selber überlassen, so scheidet sich aus derselben allmählich eine schwer lösliche Verbindung in feinen Krystallblättchen aus.

Durch Versuche wurde folgendes Verfahren zur Darstellung ausprobiert: 20 g salzsaures Benzenylamidin und 8.8 g Natriumnitrit werden in 100 ccm Wasser gelöst, dazu 5 ccm Salpetersäure von 1.23 spec. Gewicht gesetzt, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selber überlassen. Man schützt dieselbe dabei vor dem ungehinderten Zutritt der Luft, indem man den Stöpsel des Gefäßes entweder mit einer capillar ausgezogenen oder mit einer durch wenig Wasser oder Quecksilber abgesperrten Röhre versieht. Unter Stick-

<sup>1)</sup> Gefunden: 45.9 pCt. Kohlenstoff, 6.3 pCt. Wasserstoff, 22.8 pCt. Stickstoff.  
Berechnet: 45.4 pCt. Kohlenstoff, 6.0 pCt. Wasserstoff, 22.8 pCt. Stickstoff.  
Gefunden: 8.9—10.4 pCt. Krystallwasser, berechnet 9.5 pCt.

<sup>2)</sup> In analoger Weise zersetzen sich andere Benzenylamidinsalze. Das Chlorhydrat giebt z. B. Benzonitril und Salmiak:



oxydentwicklung scheidet sich allmählich die eben erwähnte Verbindung in farblosen, öfter auch, und zwar namentlich bei Luftzutritt gelblichen Krystallblättchen aus. Dieselben werden nach etwa 24 Stunden abfiltrirt und sind nach successivem Waschen mit Wasser, wenig kaltem Alkohol und Aether rein.

Man erhält 2 bis 4 g; weitere Mengen scheiden sich aus, wenn man die abfiltrirte Mutterlauge nochmals mit 8.8 g Natriumnitrit und 5 ccm Salpetersäure von 1.23 spec. Gewicht versetzt.

Die Analyse<sup>1)</sup> ergab die Formel  $C_7H_7N_3O$ . Die Verbindung hat also die Zusammensetzung eines Mononitrosobenzenylamidins,  $C_7H_7(NO)N_2$ . In der Meinung, dass wir es mit einem solchen zu thun hätten, wurden wir bestärkt durch die Beobachtung, dass der Körper die Liebermann'sche Reaction zeigt. Er löst sich in Kalilauge und Natronlauge und kann durch Zusatz von Säuren unter vorsichtiger Vermeidung eines Ueberschusses aus diesen Lösungen unverändert abgeschieden werden. Auch dieses Verhalten könnte wohl einem Nitrosobenzenylamidin zukommen; wir erwarteten zunächst, aus den betreffenden Lösungen Salze zu erhalten, welche aus der Verbindung  $C_7H_7N_3O$  durch Vertretung von Wasserstoff durch Metall entstanden wären.

Die genauere Untersuchung beweist aber, dass dem Körper die verdoppelte Formel  $C_{14}H_{14}N_6O_2$  zukommt. Er ist keine Säure, sondern ein Salz, das Benzenylamidinsalz des Dinitrosobenzenylamidins,  $C_7H_8N_2$ ,  $C_7H_6(NO)_2N_2$ .

Zunächst noch einige Worte über seine Eigenschaften.

Dinitrosobenzenylamidinbenzenylamidin krystallisirt in Blättchen, löst sich wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, nicht gerade leicht in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, kaum in Aether; verpufft lebhaft beim Erhitzen; beim Erhitzen im Schmelzröhrchen trat die Verpuffung bei  $178^\circ$  ein. Säuren im Ueberschuss zersetzen die Verbindung unter Gasentwicklung.

Das Dinitrosobenzenylamidin haben wir als solches noch nicht erhalten, können auch noch nicht sagen, ob es sich unzersetzt aus seinen Salzen abscheiden lässt. Jedenfalls wird es durch Säuren, selbst bei starker Verdünnung derselben, zerlegt.

Salze des Dinitrosobenzenylamidins lassen sich dagegen mit Leichtigkeit erhalten; gerade deren Studium lieferte den Beweis dafür, dass der zuerst als Mononitrosobenzenylamidin betrachtete Körper selbst ein Salz ist.

<sup>1)</sup> Gefunden: 56.2 pCt. Kohlenstoff, 4.9 pCt. Wasserstoff, 28.4 pCt. Stickstoff.  
Berechnet: 56.3 pCt. Kohlenstoff, 4.7 pCt. Wasserstoff, 28.3 pCt. Stickstoff.

Dinitrosobenzeylamidinkalium,  $C_7H_5K(NO)_2N_2$ .

Dieses Salz wird erhalten, wenn man zu einer Auflösung von Dinitrosobenzeylamidinbenzoylamidin in heissem Alkohol alkoholische Kalilauge zusetzt. Beim Erkalten scheidet es sich in nadelförmigen Krystallen aus, welche sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether lösen.

Einmal getrocknet muss das Salz mit der grössten Vorsicht behandelt werden, weil es trocken ausserordentlich explosiv ist. Es explodirt nicht allein beim Erhitzen, sondern auch durch Stoss, Reiben u. s. w. mit heftigem Knall. Als der Eine von uns etwa 3 g von einem U'hr glas in ein anderes Gefäss brachte und die am U'hr glas hängenden Reste mit einem Messer losschaben wollte, erfolgte unter Feuererscheinung eine heftige Explosion. Berührung mit concentrirter Schwefelsäure veranlasst ebenfalls Explosion.

Viel beständiger ist das Salz in wässriger Lösung; dieselbe kann kochend eingedampft werden, Zersetzung tritt natürlich in der Hitze ein, sobald das Lösungswasser verdampft ist.

Verdünnte Säuren zersetzen das aus dem Salze zunächst frei werdende Dinitrosobenzeylamidin leicht und ohne heftige Reaction. Die Kaliumbestimmung<sup>1)</sup> liess sich deshalb auch durch einfaches Ansäuern der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen und Wägung des rückständigen Sulfats ausführen. Elementaranalysen auszuführen schien nicht rathsam. Vollständig analysirt wurde das

Dinitrosobenzeylamidin-Silber,  $C_7H_5Ag(NO)_2N_2$ .

Dasselbe scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als weisser Niederschlag aus; derselbe wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Auch dieses Salz ist äusserst explosiv. Bei grosser Vorsicht gelang es indessen, Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung zu machen<sup>2)</sup>. Das Salz wurde dabei mit einem sehr grossen Ueberschuss von Kupferoxyd gemischt; als diese Vorsichtsmaassregel einmal nicht ausreichend erfüllt wurde, explodirte das Verbrennungsrohr beim Anheizen, obwohl nur 0.12 g angewandt waren.

Die wässrige Auflösung des Kaliumsalzes giebt mit vielen anderen Salzen Niederschläge, so mit Baryumchlorid, Bleiacetat, Mercuronitrat; mit Salmiak, salzsaurem Hydroxylamin und salzsaurem

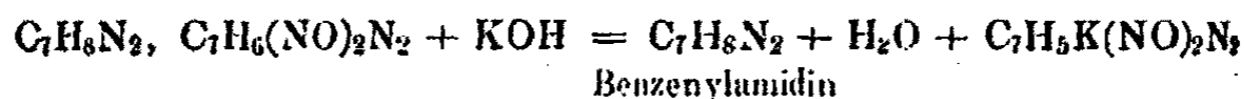
<sup>1)</sup> Gefunden 17.9 pCt. Kalium, berechnet 18.1 pCt.

<sup>2)</sup> Gefunden 29.4 pCt. Kohlenstoff, 2.1 pCt. Wasserstoff, 20.4 pCt. Stickstoff, 37.8 pCt. Silber.

Berechnet 29.5 pCt. Kohlenstoff, 1.8 pCt. Wasserstoff, 19.7 pCt. Stickstoff, 37.9 pCt. Silber.

Methylanilin scheiden sich feine weisse Nadeln aus; wässrige Fuchsinlösung giebt einen voluminösen dunkelrothen Niederschlag. Die metallhaltigen Fällungen sind nach dem Trocknen explosiv.

Die vorstehenden Versuche beweisen, dass bei Einwirkung von Basen auf die Verbindung  $C_{14}H_{14}N_6O_2$  die Salze einer Säure  $C_7H_6N_4O_2$  entstehen. Ausserdem zeigen die im nachstehenden kurz aufgeführten Reactionen, dass dabei nicht eine tiefer greifende Zersetzung einer complicirter zusammengesetzten Verbindung  $C_{14}H_{14}N_6O_2$ , sondern einfach Zerlegung eines Salzes nach der Gleichung:



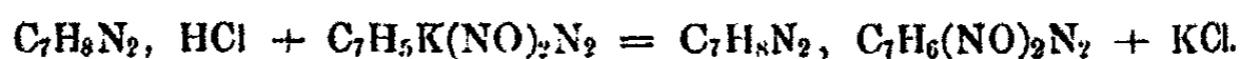
stattfindet.

Das frei gemachte Benzenylamidin ist in der Mutterlauge nach Entfernung des in alkoholischer Lösung ausgeschiedenen Kaliumsalzes leicht nachzuweisen; Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung scheidet aus dieser Mutterlauge zuerst ein wenig Kaliumplatinchlorid aus; setzt man darauf Aether zu, so schlägt dieser Benzenylamidinchlorplatinat nieder.

Wird bei der oben angeführten Zersetzung mehr Aetzkali, als die gegebene Gleichung verlangt, genommen, so bleibt der Ueberschuss ohne Wirkung.

Eine alkoholische Auflösung von Kaliumacetat fällt aus der alkoholischen Lösung von  $C_{14}H_{14}N_6O_2$  ebenfalls Dinitrosobenzylamidinkalium unter gleichzeitiger Bildung von Benzenylamidinacetat.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Benzenylamidin eine solche von Dinitrosobenzylamidinkalium, so scheidet sich Dinitrosobenzylamidinbenzenylamidin aus:



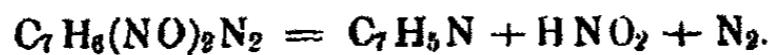
Die letztere Reaction erklärt auch die Beobachtung, dass aus Auflösungen von  $C_{14}H_{14}N_6O_2$  in wässrigen Alkalien durch vorsichtigen Säurezusatz  $C_{14}H_{14}N_6O_2$  wieder unverändert niedergeschlagen wird. Bei der Auflösung entsteht Dinitrosobenzylamidinkalium und freies Benzenylamidin; wird letzteres vorsichtig neutralisirt, so setzt sich das entstandene Benzenylamidinsalz mit dem Kaliumsalz wieder um.

Es liessen sich weitere Reactionen anführen, welche beweisen, dass die in ihrer Zusammensetzung einem Mononitrosobenzylamidin entsprechende Verbindung thatsächlich die Benzenylamidinverbindung des Dinitrosobenzylamidins ist: die bereits hervorgehobenen genügen indessen.

#### Freies Dinitrosobenzylamidin

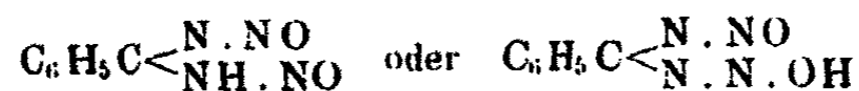
haben wir bis jetzt nicht erhalten. Wird die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sie

nichts aus, färbt sich aber gelb und entwickelt langsam Gas. Erwärmt man etwas, so wird die Gasentwicklung stärker, die Flüssigkeit wird wieder farblos und scheidet gleichzeitig bei hinreichender Concentration Oeltropfen aus, welche nichts anderes als Benzonitril zu sein scheinen. Das Oel hat den Geruch und ungefähr den Siedepunkt des Benzonitrils, giebt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak und Benzoësäure. Vielleicht verläuft die Zersetzung nach der Gleichung:



Die Zersetzbarkeit des Dinitrosobenzeylamidins durch verdünnte Säuren erklärt, weshalb bei der oben beschriebenen Darstellung des Dinitrosobenzeylamidinbenzoylamidins Luftzutritt ungünstig wirkt. Die bei derselben frei gemachte salpetrige Säure zerfällt theilweise unter Bildung von Stickoxyd; letzteres giebt mit Sauerstoff und Wasser Salpetersäure.

Zu Versuchen, die Structur des Dinitrosobenzeylamidins aufzuklären, sind wir noch nicht gekommen. Die Verbindungen desselben zeigen die Liebermann'sche Reaction, in den Benzolkern scheint die Nitroso-Gruppe nicht eingetreten zu sein. Demnach dürften wohl die Formeln



zunächst in Betracht kommen.

#### Theoretisches.

Die beschriebenen Versuche zeigen auf's neue, wie vorsichtig man im Verallgemeinern von Regeln sein muss, selbst wenn dieselben sich für eine grosse Zahl von Beobachtungen bewährt haben.

Es gilt als Regel, dass salpetrige Säure auf Amidverbindungen einwirkt, sei es unter Bildung der entsprechenden Hydroxylverbindungen, sei es unter derjenigen von Diazverbindungen.

Es gilt ferner als Regel, dass aus Imidverbindungen von basischem Charakter durch salpetrige Säure Nitrosamine entstehen.

Das Verhalten des Benzeylamidins fügt sich keiner der beiden Regeln. Salpetrige Säure lässt dasselbe entweder unverändert, indem sie sich einfach mit ihm zu einem Salz verbindet, oder sie wirkt ein unter Bildung von Dinitrosobenzeylamidin, so dass jedenfalls nicht ausschliesslich das Imidwasserstoffatom durch die Nitrosogruppe ersetzt wird.

Weder das eine, noch das andere war zu erwarten, wenn die Structur des Benzeylamidins thatsächlich der ihm bisher beigelegten Formel  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} NH \\ \diagdown \quad / \\ NH_2 \end{matrix}$  entspricht. Entweder ist diese Formel nicht

haltbar, oder die angeführten Regeln erleiden Ausnahmen. Vorläufig erscheint das letztere uns wahrscheinlicher als das erstere.

Dass das Benzenylamidin in seinem Verhalten nicht vereinzelt dastehen wird, lässt sich voraussagen; wir haben auch schon einen Beweis dafür in Händen.

Bekanntlich hat Jousselin<sup>1)</sup> ein Nitrosoguanidin dargestellt, dessen Bildung sich allenfalls so deuten lässt, dass die salpetrige Säure leichter auf die Imidgruppe des Guanidins wirkt als auf eine der beiden Amidgruppen. Ob das Mononitrosoguanidin allenfalls unserem vermeintlichen Mononitrosobenzenylamidin entspricht, haben wir nicht untersucht; nach Jousselin's Beschreibung des Nitrosoguanidins erscheint das wenig wahrscheinlich.

Wohl aber haben wir gefunden, dass das Guanidin darin dem Benzenylamidin gleicht, dass es ebenso leicht wie letzteres ein beständiges salpetrigsaures Salz bildet, welches durch Eindampfen der Lösung äquivalenter Mengen von Guanidinsulfat und Natriumnitrit, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Umkrystallisiren des aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten erhaltenen Guanidinnitrits dargestellt wurde.

Salpetrigsaures Guanidin<sup>2)</sup>,  $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HNO}_2$ , krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure in langen, glänzenden, wohlausgebildeten Prismen, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether, schmilzt bei  $76 - 78.5^\circ$ , zersetzt sich bei ca.  $120^\circ$  unter Gasentwicklung; bei weiterem Erhitzen hinterbleibt eine gelbe, spröde, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz.

Die Versuche sollen im Königsberger Laboratorium fortgesetzt werden.

Königsberg, im März 1888.

<sup>1)</sup> Bull. d. l. soc. chim. 34, 496.

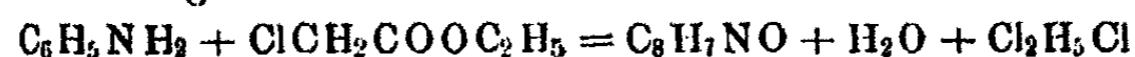
<sup>2)</sup> Gefunden 11.0 pCt. Kohlenstoff, 6.4 pCt. Wasserstoff, 53.0 pCt. Stickstoff  
Berechnet 11.3 pCt. Kohlenstoff, 5.7 pCt. Wasserstoff, 52.8 pCt. Stickstoff.

228. C. A. Bischoff: Ueber die Zersetzung von Aniliden bei höherer Temperatur.

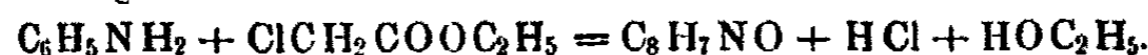
[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des baltischen Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 24. März.)

Im XVI. Bande dieser Berichte habe ich auf S. 1040 einen neuen Körper beschrieben, welcher durch Einwirkung von Anilin auf Monochloressigester entstand, und dem ich auf Grund der damals erhaltenen Analysenresultate die Formel  $C_8H_9NO$  gegeben habe. Weitere Versuche, welche ich bald darauf theilweise im XIX. Bericht der chemischen Gesellschaft zu Würzburg S. 24 veröffentlichte, führten dann dazu, für das genannte Condensationsproduct die Formel  $C_8H_7NO$  als einfachsten Ausdruck anzunehmen. Die Bildung der Substanz entsprach genau der Gleichung:



beziehungsweise



Ich beschrieb ferner die Entstehung desselben Körpers aus Monochloressigsäure und Anilin unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel.

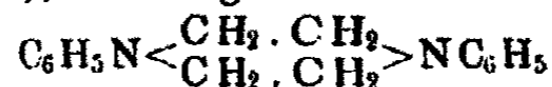
Weiter erhielt ich eine Substanz von der Formel  $C_{16}H_{16}N_2O_3$ , deren Bildung aus dem Condensationsproduct durch Aufnahme von Wasser beobachtet wurde. Es legte dies schon damals die Vermuthung nahe, dass die Formel  $C_8H_7NO$  zu  $C_{16}H_{14}N_2O_2$  verdoppelt werden müsse. Doch war es mir zunächst nicht gelungen, die Constitution der betreffenden Verbindungen aufzuklären. Im vorigen Jahre habe ich die hierauf bezüglichen Arbeiten wieder aufgenommen und sehe mich jetzt schon zu einer vorläufigen Mittheilung der Ergebnisse veranlasst, da die Bearbeitung des betreffenden Gebietes möglicherweise auch von anderer Seite in Angriff genommen wird. Im letzten Hefte dieser Berichte ist in einem Referat S. 137 eine Säure  $C_{16}H_{16}N_2O_3$  beschrieben, welche Hr. O. Rebuffat dargestellt hat und die höchst wahrscheinlich identisch ist mit dem von mir damals erhaltenen Körper gleicher Zusammensetzung.

Früher waren auch von anderer Seite ähnliche Reactionen mitgeteilt worden, doch habe ich mich brieflich mit den HH. Tiemann, Wolff und Anschütz, welche in liebenswürdigster Weise eine Collision der Arbeitsgebiete vermieden haben, verständigt.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Untersuchung scheint es mir keinem Zweifel mehr zu unterliegen, dass alle bis jetzt von mir und meinen Schülern dargestellten, in ihren Eigenschaften sehr grosse

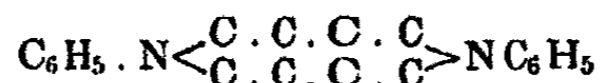
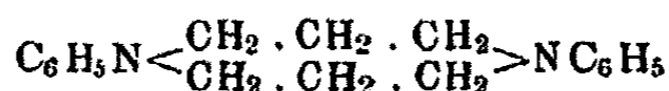


Ähnlichkeit zeigenden Substanzen abzuleiten sind von einem Diphenylpiperazin<sup>1)</sup>, beziehungsweise dessen Homologen:



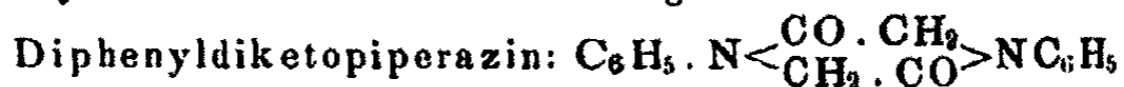
Diese Stammsubstanz selbst ist schon seit langer Zeit bekannt und von A. W. Hofmann dargestellt<sup>2)</sup> und unter dem Namen Diäthylendiphenyldiamin in die Lehrbücher übergegangen.

Ich hatte mir nun die Aufgabe gestellt, insbesondere die sauerstoffhaltigen Abkömmlinge dieser Verbindungen zu studiren. Dabei hat es sich gezeigt, dass solche auch von Ringen der folgenden Typen existiren:



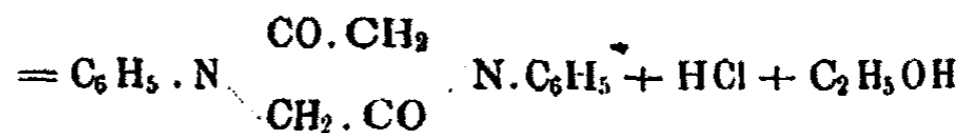
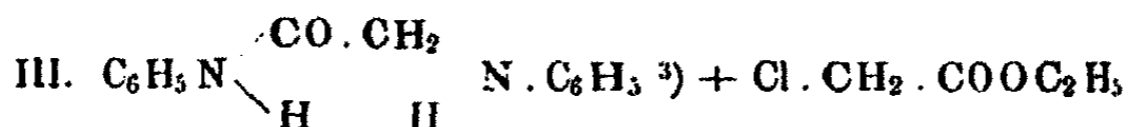
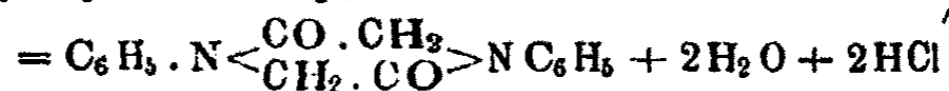
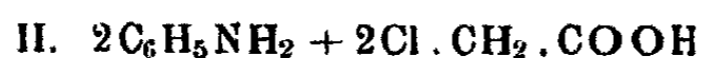
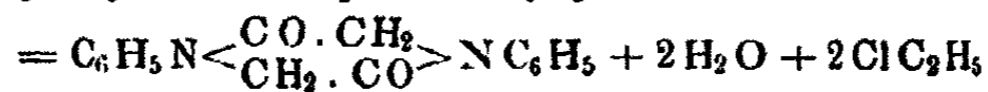
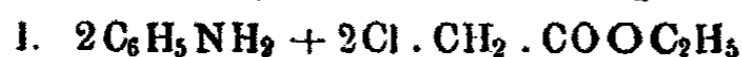
von denen ich im folgenden einige beschreiben will, die ausführlicheren Mittheilungen mir für später vorbehaltend.

I. Mein Assistent, Hr. Hausdörfer, hat die im Eingang beschriebenen Reactionen mit Monochloressigsäure und deren Aethylester wiederholt und dabei folgende Substanzen erhalten:



Berechnet		Gefunden		
für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$		I.	II.	III.
$\text{C}_{16}$	72.2	72.56	72.45	72.55 pCt.
$\text{H}_{14}$	5.3	5.71	5.72	5.42 „
$\text{N}_2$	10.5	10.83	10.74	—

Dieser Körper entsteht nach folgenden Gleichungen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 275 und 431.

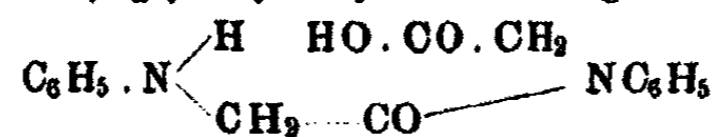
<sup>2)</sup> Jahresbericht 1859, 388.

<sup>3)</sup> Aus 3 Molekülen Anilin und 1 Molekül Chloressigester dargestellt. Schmelzpunkt 111.5°.

Die Analysen sind mit Präparaten dieser drei Darstellungsmethoden ausgeführt worden.

Neben dieser Substanz bilden sich, wenn die in Gleichung II angegebenen Körper aufeinander wirken, noch zwei weitere Producte:

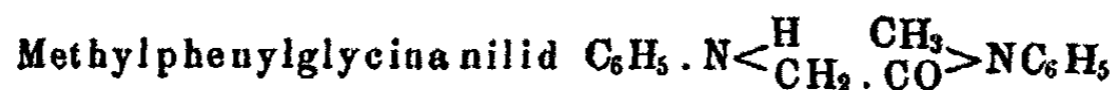
Phenylglycinphenylamidoessigsäure



	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_{16}$	67.6	67.5	67.6	67.5	67.9 pCt.
$\text{H}_{16}$	5.6	6.1	6.0	5.6	5.7 »
$\text{N}_2$	9.9	9.7	9.4	10.0	— »

Dieselbe Substanz entsteht auch beim Kochen von Diphenyldiketopiperazin mit starken Säuren und mit Laugen.

Als Product der Abspaltung von Kohlensäure aus der genannten Säure ist anzusehen das ebenfalls aus dem Condensationsproducte isolirte

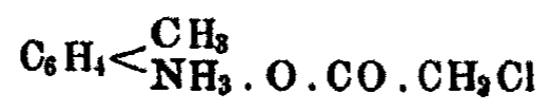


	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
$\text{C}_{15}$	75.0	74.9	74.7	75.02 pCt.
$\text{H}_{16}$	6.7	6.3	6.4	6.5 »
$\text{N}_2$	11.7	11.7	11.7	11.9 »

Die specielle Darstellung dieser Substanzen, sowie deren Eigenschaften und Verhalten gegen Reagentien wird Hr. Hausdörfer demnächst in seiner Dissertation veröffentlichen.

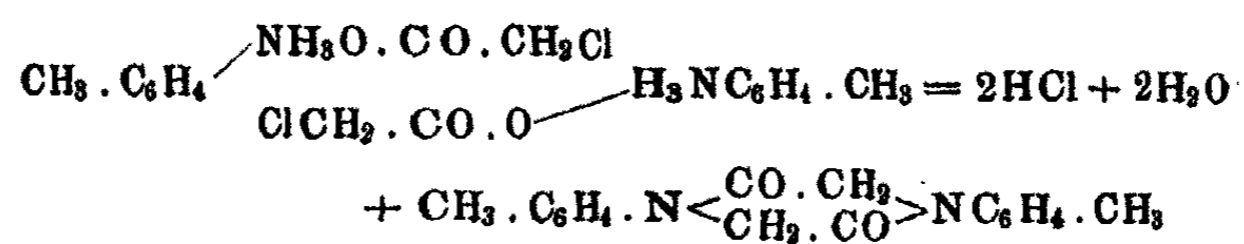
II. Ferner hat in meinem Laboratorium Hr. Suchin die analogen Umsetzungen beim Paratoluidin studirt und bis jetzt folgende Producte isolirt.

1. Monochloressigsäures Paratoluidin, farblose in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle mit dem Schmelzpunkt  $97.5^\circ$ :



	Berechnet	Gefunden
Cl	17.6	17.5 pCt.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt Zersetzung nach folgender Gleichung ein:



Dieses Paratolyldiketopiperazin entsteht auch direct aus Paratoluidin und Monochloressigester.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C <sub>18</sub>	73.5	73.9	—	— pCt.
H <sub>18</sub>	6.1	6.6	—	— „
N <sub>2</sub>	9.5	9.3	9.7	9.8 „

Ferner entsteht derselbe Körper aus Monochloressigester und dem aus heissem Alkohol in blättrigen Krystallen sich abscheidenden Paratolyglycintoluid vom Schmelzpunkt 134°:



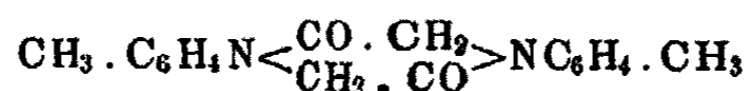
	Berechnet	Gefunden
N	10.9	11.0 pCt.

III. Hr. Reisser hat die Umsetzungen mit Orthotoluidin untersucht und dabei die nach dem Mitgetheilten ohne weiteres verständlichen Verbindungen dargestellt:

1. Monochloressigsäures Orthotoluidin. Schmp. 95°, leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwerer in Aether.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2\text{Cl}$	Gefunden
Cl	17.6	18.1 pCt.

2. *o*-Ditolyldiketopiperazin aus Toluidin und Monochloressigsäure, sowie aus Aethylester:



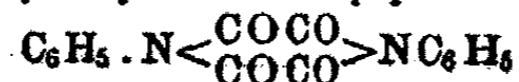
	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C <sub>18</sub>	73.5	73.64 pCt.
H <sub>18</sub>	6.12	5.96 „

IV. Hr. Friedland studirt zur Zeit die anscheinend ganz analog verlaufenden Umsetzungen mit  $\alpha$ -Naphthylamin, während ich selbst das nahezu gleiche Verhalten des  $\alpha$ -Brompropionsäureesters und

des  $\alpha$ -Bromnormalbuttersäureesters gegen Anilin in Angriff genommen habe.

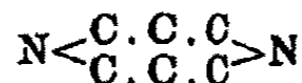
V. Die Entstehung sauerstoffreicherer Diphenylpiperazine scheint nicht mit gleicher Leichtigkeit zu erreichen. Darauf bezügliche Versuche hat schon im vorigen Jahre im I. Leipziger Universitätslaboratorium Hr. Müller auf meine Veranlassung unternommen, ohne dass es ihm möglich gewesen wäre, von Oxalsäurederivaten ausgehend, unter vielfach abgeänderten Versuchsbedingungen das erwartete

Diphenyltetraketopiperazin



zu erhalten. Ueber den abweichenden Verlauf der Reactionen, welcher seine Erklärung in der Anhäufung der negativen Gruppen und dem leichteren Zerfall der Oxalsäure und des verwendeten Chloroxalsäureisoamylesters findet, wird derselbe wohl demnächst in seiner Dissertation Mittheilung machen.

Um zu den oben skizzirten 8gliedrigen Ringen vom Typus

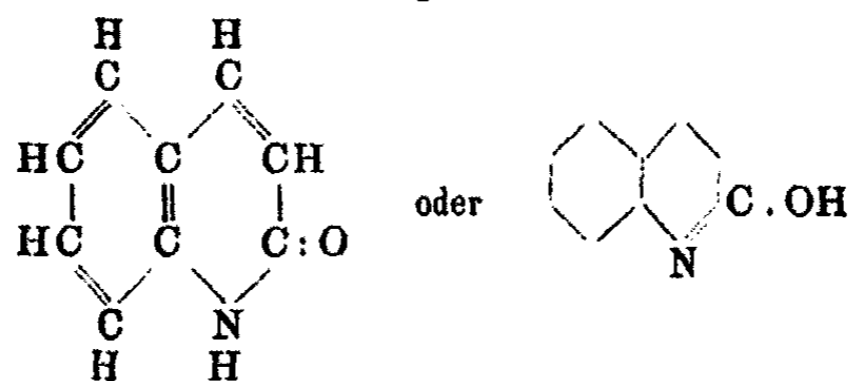


zu gelangen, haben sich bis jetzt als geeignet erwiesen die Einwirkung von  $\beta$ -Chlormilchsäureester und von Malonsäureester auf Anilin. Doch verlaufen hier die Prozesse nicht ganz so einfach, auch sind die Eigenschaften der erhaltenen Substanzen derart, dass ein analysenreiner Zustand etwas schwierig zu erreichen ist. Das Verhalten der betreffenden Körper lässt mir aber schon zur Zeit keinen Zweifel, dass sie in dieselbe Klasse einzureihen sind.

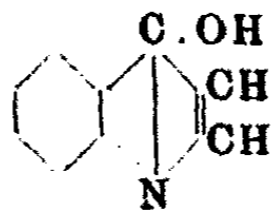
VI. Die Einwirkung von  $\beta$ -Chlormilchsäureester



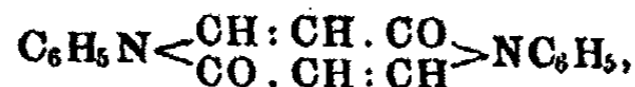
auf Anilin hat auf meine Veranlassung schon im Jahre 1883 Hr. Möckel im Würzburger Universitätslaboratorium studirt und darüber in seiner Doctordissertation, sowie in dem XIX. Bericht der chemischen Gesellschaft zu Würzburg, S. 38 berichtet. Schon damals hatte sich aus den Umsetzungen des erhaltenen normalen Condensationsproductes, welchem man zuerst die Formel  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$  geben musste, die Gewissheit ergeben, dass letztere nicht folgendermaassen aufzulösen sei:



Nach den neueren Untersuchungen<sup>1)</sup> scheint auch die Formel



ausgeschlossen. Nach dem gegenwärtigen Stand meiner Kenntnisse über diese Körperklasse erscheint als der richtige Ausdruck für die zu verdoppelnde Formel das Constitutionsbild:

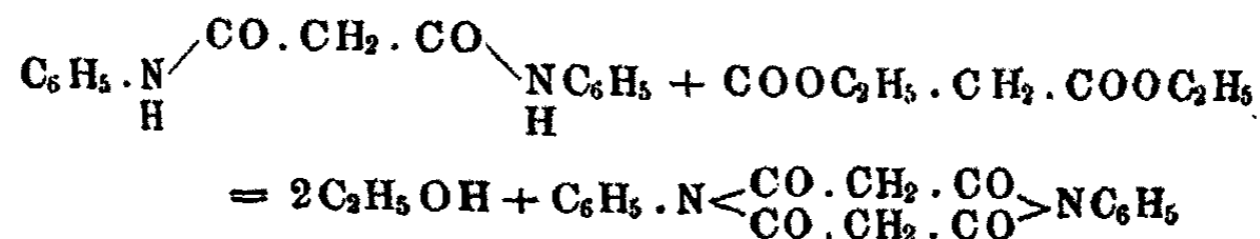


welches auch die von Hrn. Möckel durchgeführte Reduction mittelst Jodwasserstoff erklärt, bei welcher 8 Wasserstoffatome aufgenommen wurden.

VII. Die Reactionen, welche zwischen Anilin und Malonsäureester verlaufen, sind schon Gegenstand so zahlreicher Untersuchungen<sup>2)</sup> gewesen, dass es kaum erwartet werden konnte, aus den beiden Substanzen einen noch nicht bekannten Körper darzustellen. Doch erwähnten L. Rügheimer und R. Hoffmann<sup>3)</sup>, dass Malonanilidsäureäther bei höherer Temperatur einen Körper vom Schmelzpunkt 208—210° liefert. Die geringe Menge gestattete indes den genannten Chemikern nicht, die Zusammensetzung festzustellen. Ich versuchte nun auf zwei Wegen zu dem erwarteten Condensationsproduct zu gelangen:

1. Durch Erhitzen von 32 g Malonsäureester mit 18.6 g Anilin.

Dabei trat Alkohol aus und nach halbstündigem Erhitzen bis 200° bestand die Reaktionsmasse aus Malonyldianilid (Schmelzpunkt 223°) und unzersetztem Malonsäureester. Erhitzte ich das Gemisch weiter zwischen 210 bis 220°, so siedete kein Malonsäureester mehr, sondern das Destillat bestand fast ausschliesslich aus Alkohol, dessen Abspaltung folgendermaassen gedeutet wurde:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3105.

<sup>2)</sup> Freund, diese Berichte XVII, 134.

vgl. Rügheimer, diese Berichte XVIII, 2975; XXI, 299.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 740.

2. Wurde reines Malonyldianilid (1 Mol.) mit Malonsäureester (1 Mol.) auf die angegebene Temperatur erhitzt, so war auch das Abdestilliren reichlicher Alkoholmengen zu bemerken.

Der Rückstand ähnelte ganz den oben beschriebenen Condensationsproducten, doch war die Isolirung einer Substanz, deren Analyse genau zu der vorstehenden Formel stimmte, bis jetzt sehr schwierig. Indess deutete der Verlauf der Reaction, sowie das Analysenresultat darauf hin, dass die Darstellung eines Körpers von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}N_2O_4$  möglich ist.

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_4$	Erhalten in verschiedenen Präparaten					Berechnet für das Ausgangsmaterial $C_{15}H_{14}N_2O_3$
C <sub>18</sub> 67.1	68.98	69.33	70.39	70.63	70.64	70.8
H <sub>14</sub> 4.3	4.46	4.60	5.01	4.85	4.65	5.5
N <sub>2</sub> 8.7	—	8.85	10.05	—	—	11.0

Es gelang mir leicht nachzuweisen, dass ein Theil des Malonsäureesters statt im gewünschten Sinne in Reaction zu treten, in Kohlensäure und Essigäther zerfiel. Da die Trennung des Condensationsproductes von unzersetztem Malonyldianilid Schwierigkeiten bot, so versuchte ich die Umsetzung durch Steigerung der Temperatur zu vollenden. Dabei war indess zwischen 225—260° eine regelmässige Gasentwicklung zu bemerken. Das Gas erwies sich nach dem Waschen mit Natronlauge als Kohlenoxyd. Ferner war bei höherer Temperatur auch eine Wasserabspaltung zu beobachten. Damit stimmt überein die Zusammensetzung eines Condensationsproductes, welches ebenfalls als ein Spaltungsproduct des erwarteten anzusehen sein wird:

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_4$		Erhalten	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$	
C <sub>18</sub>	66.9	72.78	C <sub>17</sub>	73.9
H <sub>14</sub>	4.4	4.2	H <sub>12</sub>	4.4
N <sub>2</sub>	8.7	9.8	N <sub>2</sub>	10.1

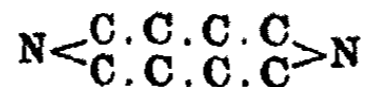
Die Spaltung scheint danach im Sinne der Gleichung:



sich vollzogen zu haben.

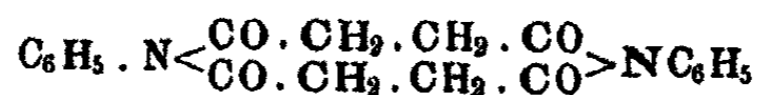
Ein solcher Austritt von Kohlenoxyd wurde auch bei anderen der oben beschriebenen Condensationsvorgänge beobachtet und soll ebenfalls weiter verfolgt werden.

VIII. Die weitere Ausdehnung der beschriebenen Reactionen auf Ringe mit 10 Gliedern vom Typus



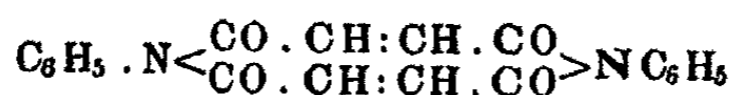
führte mich zunächst darauf, zu untersuchen, ob sich der Bernstein-

säureester etwa dem Malonsäureester analog verhielte und die Synthese der Verbindung



ermögliche. Unter den bis jetzt eingehaltenen Versuchsbedingungen reagiert Bernsteinsäureester indess nicht mit Anilin. Da hieran offenbar der Zuwachs der  $\text{CH}_2$ -Gruppe schuld war, so liess sich erwarten, dass Sauerstoffsubstitutionsproducte, wegen des die Verbindung mit der Base Anilin günstigeren negativeren Charakters, wieder zu einem den oben beschriebenen ähnlichen Condensationsproducte führen würden. Dies ist in der That der Fall. Nur findet gleichzeitig eine Wasserabspaltung statt.

Durch Erhitzen von 18.6 g Anilin und 27 g Aepfelsäure entstand glatt unter Wasseraustritt der Körper:

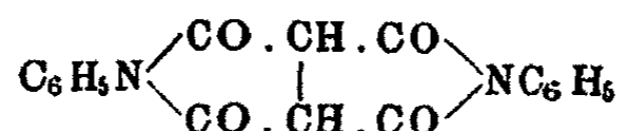


Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$		Gefunden
$\text{C}_{20}$	69.4	69.5 pCt.
$\text{H}_{14}$	4.1	4.4 „
$\text{N}_2$	8.1	8.1 „

Das weitere Studium dieses vorläufig schwer zu benennenden Productes, welches Hr. Anschütz in freundlichster Weise von seinem interessanten Untersuchungsgebiet der Anilide der Fumar- und Maleinsäure ausschliessen wird, muss zunächst ergeben, welche der beiden zuletztgenannten Säuren die Anilinreste verketteten.

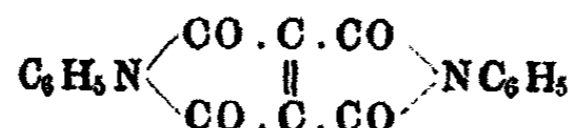
IX. Auch die gewöhnliche Weinsäure kann zu ähnlichen Reactionen benutzt werden, wie ich mich überzeugt habe. Die Aufklärung der Prozesse ist indess wegen der gleichzeitig eintretenden Abspaltung von Wasser und Kohlensäure noch nicht so weit fortgeschritten, dass ich schon jetzt darüber berichten möchte. Hr. Meissner hat die darauf bezüglichen Versuche in meinem Laboratorium fortzusetzen übernommen.

X. Endlich habe ich auch begonnen mit der Ueberführung der Ester vierbasischer Säuren in die betreffenden Anilinderivate. Während der Acetylentetracarbonsäureester nicht ganz glatt zu der erwarteten Verbindung



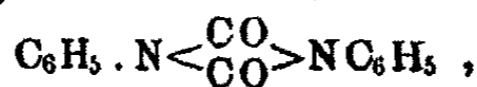
führt, da, wie Hr. Müller in Leipzig nachgewiesen hat, Abspaltung einer Carboxylgruppe eintritt, lässt die Ausbeute aus dem durch Ver-

wendung des Dicarbintetracarbonsäureesters gewonnenen Producte

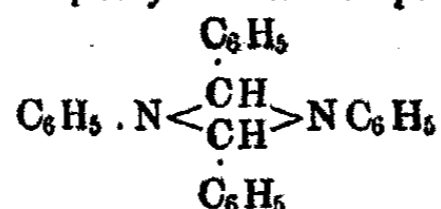


nichts zu wünschen übrig.

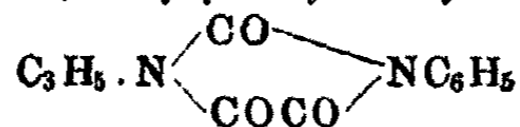
Demnächst sollen noch die viergliedrigen Ringe mit 2 Stickstoffatomen, von welchen ja schon früher A. W. Hofmann<sup>1)</sup> das Derivat



ferner Schiff<sup>2)</sup> das Tetraphenylsubstitutionsproduct



dargestellt hat, sowie die unsymmetrischen, von welchen ja auch schon manche z. B. Maly's<sup>3)</sup> Allylphenyloxalylharnstoff



bekannt sind, ergänzt werden.

Das Aussehen, die Löslichkeit und die Schmelzpunkte sowie die Benennung der im vorstehenden beschriebenen Körper verschiebe ich, um diese vorläufige Mittheilung nicht über Gebühr auszudehnen, bis zur nächsten Publication. Nur das eine möchte ich als allgemeines Characteristicum schon hervorheben, dass fast alle Substanzen fest und amorph sind, oder nur undeutlich krystallisiren und meist erst nach oft wiederholter Reinigung die ihnen anfangs eigene gelbe Farbe verlieren. Auch die Bestimmung der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte führt in der Mehrzahl der Fälle nicht zu einem scharf begrenzten Temperaturintervalle. Die meisten Derivate sintern vor dem Schmelzen zusammen, bräunen sich und liefern dann ein zähflüssiges, röthliches Oel. Ausnahmslos sind die Präparate löslich in heissem Eisessig und werden aus der erkalteten Lösung durch viel Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat ausgeschieden. Die mehrmalige Wiederholung dieser Fällung mit darauffolgendem Filtriren und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure führte auch zur Isolirung der analysirten Substanzen aus den durchweg zuerst als rothe, durchsichtige glasartige Massen erscheinenden Rohcondensationsproducten.

Chemisches Laboratorium des Polytechnikums zu Riga,

den  $\frac{6}{17}$  März 1888.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 246.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Spl. III, 354 und 140, 96.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für Chemie 1869, 262.



**229. Br. Pawlewski: Erwiderung.**

(Eingegangen am 8. April.)

Die in dem letzten Hefte dieser Berichte (XXI, 931, 938 u. f.) veröffentlichten und sich auf meine Arbeit beziehenden Aeusserungen von HHrn. Max Lewy, A. Hantzsch und V. Traumann veranlassen mich zu den folgenden Bemerkungen:

1. Keine von den Arbeiten, die von HHrn. Hantzsch und Traumann citirt wurden, entfiel meiner Aufmerksamkeit — da man jedoch in allen diesen Arbeiten ganz andere Resultate erhielt, wie ich, so hielt ich die Angabe einer Reihe von Namen in meiner kurzen Notiz für überflüssig.

2. Hr. Blümlein erwähnte mit keinem Worte die Einwirkung von Chloraceton auf Säureamide; Hr. Lewy will nur das Recht des Studiums dieser Reaction für sich bewahren. Es blieben mir also die beiden »Notizen von Blümlein und Lewy«, welche von Hrn. Hantzsch und Traumann erwähnt sind, unbekannt.

3. Die Resultate meiner Arbeit sind ganz verschieden von denen der HHrn. Hantzsch und Traumann; es ist daher nicht möglich, von einer »wesentlich anderen Auffassung« zu sprechen. Meine Reaktionskörper sind die ersten Producte, und um die Erhaltung dieser war ich bei meiner Arbeit zunächst bemüht. Dass die in Rede stehende Reaction weitergehen kann unter Ausscheidung von Wasser, bemerkte auch ich zweimal bei den Amididen. Zweimal erhielt ich aus Säureamiden die entsprechenden Amidobasen.

4. Dass die ersten Producte der Reaction existiren, habe ich genug ersichtlich bewiesen, das setzte aber Hr. Blümlein voraus, und Hr. Lewy benutzt diese Thatsache zur Erklärung seiner Reactionen mit Bromoacetophenon.

5. Da meine Resultate verschieden sind von denen der HHrn. Lewy, Hantzsch und Traumann u. s. w., so kommt diesen Gelehrten, wie auch mir, offenbar das Recht zu, die genannten Reactionen weiter zu studiren. Gelegentlich möchte ich noch bemerken, dass wegen amtlicher Beschäftigung meine in dieser Richtung vorgenommene Arbeit nur sehr langsam fortschreiten kann.

290. Robert Otto: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Ameisensaures Natrium.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. April.)

Auf der Grundlage der von Theodor Kempf im Jahre 1870 veröffentlichten Beobachtung<sup>1)</sup>, wonach die Essigsäure durch Erhitzen mit Chlorkohlenoxyd auf 110—120° in Acetylchlorid verwandelt wird, gelangte Willibald Hentschel bekanntlich zu einer Methode der Darstellung von Säureanhydriden<sup>2)</sup>, welche, wie er angiebt, in der chemischen Fabrik, vorm. Hofmann & Schötensack in Ludwigs-hafen a. Rh., zur fabrikmässigen Darstellung jener Verbindungen praktische Verwerthung gefunden hat. Die Methode besteht darin, dass man in Rührkesseln auf die trockenen und erhitzten Alkalisalze der entsprechenden Säuren einen Strom von Phosgen gas einwirken lässt. Aus dem essigsaueren Natrium entsteht hierbei nur Essigsäureanhydrid, aus propionsaueren, buttersaueren und benzoësaueren Natrium hingegen jedesmal ein Gemenge von Säureanhydrid und Säurechlorid. Das Verhalten der Alkalisalze der einfachsten organischen Säure, der Ameisensäure, gegen Phosgen scheint Hentschel nicht in den Bereich seiner Versuche hineingezogen zu haben. Zur Ausfüllung dieser Lücke hat auf meine Veranlassung Hr. Johannes Liesmann die Einwirkung von Phosgen auf Ameisensaures Natrium studirt. Die Ergebnisse seiner Versuche mögen im Folgenden kurz besprochen werden.

Das Chlorkohlenoxyd wurde aus einer sogenannten Bombe, in einem sehr langsamen Strome und nachdem es zuvor mittelst eines Kalkthurmes gereinigt und dann noch durch Schwefelsäure getrocknet war, über das wasserfreie, bei 140° getrocknete, fein pulverisirte Natriumformiat geleitet, welches sich in einer sogenannten Liebig'schen Ente, die in einem Luftbade lag, befand. Zur Aufnahme des etwa entstehenden Reactionsproductes war an die Ente mit dem Ameisensäuresalz eine zweite leere angefügt, an diese, zur Aufnahme des etwa nicht in Reaction getretenen Phosgens, eine Woulf'sche Flasche mit Benzol, hieran eine gleiche, mit concentrirter wässriger und kohlenäurefreier Kalilauge beschickte Waschflasche und an diese endlich — zur Aufnahme der etwa unabsorbirt bleibenden Gase — ein auf der Brücke einer pneumatischen Wanne stehender, mit Hahn versehener und mit Wasser gefüllter Cylinder.

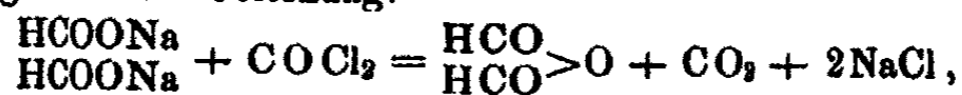
Bei gewöhnlicher Temperatur wirkte das Phosgen gas auf das Ameisensäure Natrium nicht ein; als dieses aber auf etwa 140° erwärmt

<sup>1)</sup> Ueber die Einwirkung des flüssigen Phosgens auf einige organische Verbindungen; Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) I, 402.

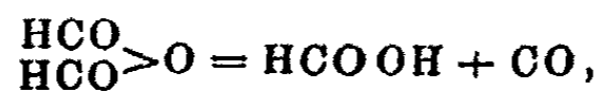
<sup>2)</sup> Zur Darstellung von Säureanhydriden; diese Berichte XVII, 1235.

wurde, destillierte in die mit der Ente verbundene und a kaltem Wasser stehende Vorlage langsam eine farblose Flüssigkeit, während die Kalilauge reichliche Mengen von Kohlendioxyd und der Hahn-cylinder ein farbloses Gas aufnahm, das alle Eigenschaften des Kohlenoxydgases besass; z. B. angezündet mit der charakteristischen Flamme verbrannte, auf Palladiumchlorid reducierend einwirkte, und von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung leicht und völlig absorbiert wurde. Das flüssige Reactionsproduct erwies sich als ein einheitlicher Körper. Es siedete constant zwischen 99.5° und 100.5° und bestand aus Ameisensäure. Der Salzrückstand in der Ente war im wesentlichen Chlornatrium.

Hiernach reagiren Phosgenas und ameisensaures Natrium aufeinander unter Bildung von Chlornatrium, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und freier Ameisensäure. Man kann annehmen, dass zunächst, gemäss der Gleichung:



Ameisensäureanhydrid entsteht und dass dieses sofort, nach Gleichung



in Kohlenoxyd und Ameisensäure zerfällt.

Gegenüber dem negativen Ergebnisse des im Vorstehenden erörterten Versuches scheint die Annahme der Existenzfähigkeit des Chlorides und Anhydrides der Ameisensäure kaum noch einen Schimmer von Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

### 231. Victor Meyer: Berichtigung.

(Eingegangen am 31. März.)

In No. 5 dieser Berichte — S. 814, Anmerkung — ist von K. Auwers und mir gesagt worden, dass eine im Jahrgange XIX der Berichte veröffentlichte Arbeit von Paternò und Nasini im Sachregister dieses Jahrganges nicht aufgeführt sei. Herr Professor Tiemann macht mich nun soeben freundlichst darauf aufmerksam, dass die erwähnte Arbeit im Sachregister unter »Gewicht — Molecular-, organischer Körper« auf Seite 1035 registriert ist. Seinem Wunsche gemäss beeile ich mich, die oben erwähnte Bemerkung zu berichtigen.

Bei diesem Anlasse gestatte ich mir, zu bemerken, dass auf Seite 802 der citirten Abhandlung von K. Auwers und mir »Untersuchungen über die zweite van t'Hoff'sche Hypothese«, in der vorletzten Zeile der Anmerkung zu lesen ist: »mit fünfwerthigen Stickstoffatomen« anstatt »mit Stickstoffatomen«. Ich füge die Correctur an dieser Stelle ein, da ohne sie der Sinn der betreffenden Stelle völlig unverständlich ist.

232. Erich Braun und Victor Meyer: Ueber die Aldine.

(Eingegangen am 3. April.)

Vor Kurzem haben wir an dieser Stelle eine Notiz über die Aldine und  $\alpha$ -Amidoketone mitgetheilt<sup>1)</sup>; im Folgenden möge über die Resultate dieser Untersuchungen weiter berichtet werden.

Schon vor einer Reihe von Jahren hat der Eine von uns durch Reduction der Isonitrosoketone der Fettreihe nicht die erwarteten  $\alpha$ -Amidoketone, sondern eine Reihe basischer Körper erhalten, welchen er den Namen »Ketine« beilegte, die aber jetzt die passendere Bezeichnung »Aldine« führen sollen, wie a. a. O. auseinandergesetzt ist.

Es war zu vermuthen, dass auch die aromatischen Isonitrosoketone sich ähnlich verhalten würden.

Wir unterwarfen daher das Monooxim des Benzils der Reduction, in der Hoffnung, auf diese Weise ein tetraphenylirtes Aldin zu erhalten.

Tetraphenylaldin<sup>2)</sup>.

Das Oxim des Benzils wurde in Natron gelöst und zu der gelben Lösung nach und nach 5procentiges Natriumamalgam gegeben. Bei der eintretenden Reaction erwärmte sich die Flüssigkeit etwas, und es schied sich ein gelber, fester Körper ab; zugleich war Ammoniakgeruch wahrnehmbar. Das Reactionsproduct wurde vom Quecksilber getrennt, filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und scharf abgesaugt. Um den entstandenen Körper von den in erheblicher Menge gebildeten Nebenproducten zu befreien, wurde die Masse über Schwefelsäure gut getrocknet und mit kaltem Alkohol verrieben, der Rückstand abfiltrirt und noch tüchtig mit kaltem Alkohol ausgewaschen, in dem der Körper

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 19.

<sup>2)</sup> Vgl. auch Polonowska, diese Berichte XXI, 490.

fast unlöslich ist. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in möglichst wenig Chloroform, worin er schon in der Kälte leicht löslich ist, aufgelöst und mit viel Alkohol wieder ausgefällt. Die so erhaltene Krystallmasse war aber, wie einige Analysen zeigten, noch nicht völlig rein. Die Substanz wurde daher schliesslich in sehr viel kochendem Alkohol gelöst, aus dem der Körper beim Erkalten in feinen, farblosen, filzigen Nadeln krystallisirte. Die so erhaltene Verbindung zeigt einen Schmelzpunkt von 245—246°. Da dieselbe sehr schwer verbrennlich ist, so wurden die Analysen mit Bleichromat ausgeführt und bei der Kohlenstoffwasserstoffbestimmung mehrere Stunden im Sauerstoffstrom geblüht.

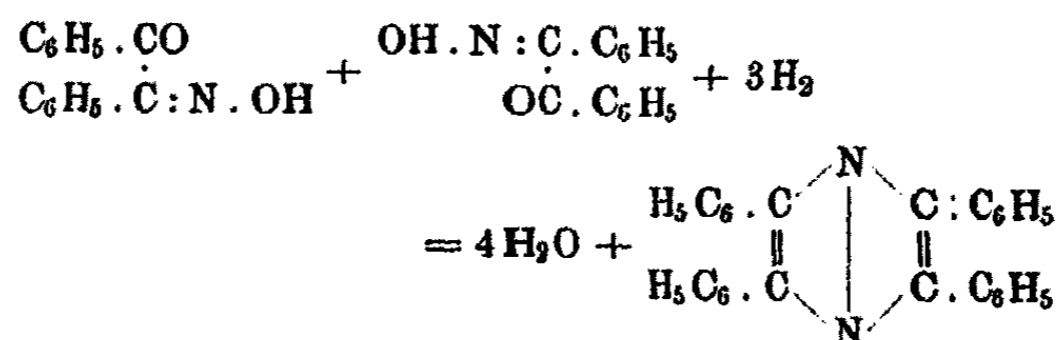
I. 0.0948 g Substanz lieferten 0.3044 g Kohlensäure und 0.0528 g Wasser.

II. 0.1415 g Substanz lieferten 9.5 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 753 mm Druck.

	Ber. für C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	87.50	87.55	—	
H	5.21	6.19	—	
N	7.29	—	7.49	

Es lag mithin das erwartete Tetraphenylaldin vor.

Die Bildung des Körpers lässt sich folgendermassen veranschaulichen:



Das Tetraphenylaldin ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Chloroform schwer löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure zeigt es eine schöne Farbenreaction. Es löst sich in derselben mit intensiv orangerother Farbe, wird aber durch Zusatz von Wasser wieder unverändert abgeschieden. Der Körper ist also nicht basisch. Dies wurde dadurch bestätigt, dass es nicht gelang, ein salzsaures oder pikrinsaures Salz von demselben darzustellen. Der Körper wurde in wenig Chloroform gelöst und ein langsamer Strom von trockenem Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung blieb hierbei völlig klar, und nach Verdunsten des Chloroforms schied sich das Tetraphenylaldin unverändert wieder ab. Auch als man eine Lösung des Körpers in Chloroform mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Chloroform wochenlang zusammen im verschlossenen Kölbchen stehen liess, blieb die Flüssigkeit unverändert.

Ebensowenig reactionsfähig zeigte sich das Tetrphenylaldin bei der Reduction, durch welche es in ein Hexahydroproduct übergeführt werden sollte. Kochender Aethyl- und Amylalkohol mit Natrium, Zinkstaub und Eisessig und andere Reductionsmittel erwiesen sich, wenigstens unter den innegehaltenen Bedingungen, wirkungslos.

Um das Tetrphenylaldin näher zu charakterisiren, stellten wir ein Nitroderivat desselben dar. Das Tetrphenylaldin wurde in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure eingetragen, in der es sich leicht unter geringer Wärmeentwicklung löste. Die klare Lösung wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein voluminöser, gelblich weisser Körper ausschied, welcher abgesaugt und getrocknet wurde; derselbe zeigte nicht mehr die für das Tetrphenylaldin charakteristische Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure. Der so erhaltene Nitrokörper ist in Alkohol, Aether und Ligroin unlöslich, leichter löslich dagegen in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Eisessig. Aus diesen Lösungsmitteln konnte die Verbindung jedoch nicht krystallisirt erhalten werden.

Der Körper zeigte keinen glatten Schmelzpunkt; derselbe lag zwischen 130 und 140°. Eine Stickstoffbestimmung des Körpers ergab folgendes Resultat:

0.1154 g Substanz lieferten 15.03 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{28}H_{16}N_6O_8$	Gefunden
N 14.89	14.43 pCt.

Die Substanz ist also Tetranitrotetrphenylaldin.

In analoger Weise, wie das Tetrphenylaldin, versuchten wir das  
Diphenylaldin

darzustellen. Wir hofften auf diesem Wege zum Isoindol zu gelangen. Wir gingen aus von dem Isonitrosoacetophenon, für welches Claisen<sup>1)</sup> vor kurzer Zeit eine äusserst bequeme Darstellungsmethode angegeben hat.

Das nach seiner Methode dargestellte Keton



versuchten wir nun zu reduciren; hierbei erwies sich als bestes Reductionsmittel Zinnchlorür und Salzsäure, denn Natriumamalgam wirkte nicht in derselben Weise, wie bei dem Oxim des Benzils. Es wurde etwa die dreifache Menge des zur Reduction erforderlichen Zinnchlorürs mit der entsprechenden Menge Salzsäure versetzt, der Nitrosokörper hinzugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade digerirt; es entstand alsbald eine vollkommen klare dunkelgelbe Lösung, welche mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde, bis in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2194.

einer kleinen Probe auf Zusatz von kaltem Wasser sich kein fester Körper — unangegriffenes Isonitrosoacetophenon — mehr ausschied. Darauf wurde die Flüssigkeit stark verdünnt, mit Schwefelwasserstoff das Zinn vollständig ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der noch nicht zinnfreie Rückstand musste wiederholt mit Schwefelwasserstoff behandelt werden und wurde dann mit Wasser, in dem er sehr leicht löslich ist, aufgenommen, die Lösung filtrirt und dann mit Ammoniak übersättigt. Es schied sich ein voluminöser rothgelb gefärbter Niederschlag aus, welcher abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das so erhaltene rothgelbe Pulver war ziemlich leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Alkohol und noch weniger in Aether; aus heissem Alkohol krystallisirte es beim Erkalten in langen, orangefarbenen Nadeln. Als wir nun das Verhalten dieses Körpers gegen Salzsäure prüften, um seine basischen Eigenschaften noch einmal festzustellen, fanden wir zu unserem Erstaunen, dass sich in verdünnter Salzsäure auch nicht eine Spur von demselben mehr löste; nur in heisser concentrirter Salzsäure löste er sich auf, fiel aber beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. Der Körper zeigte also in dieser Beziehung jetzt eine merkwürdige Aehnlichkeit mit dem Isoindol, dessen Bildung wir ja ursprünglich bei der Reduction des Isonitrosoacetophenons erwartet hatten; auch der Schmelzpunkt war nahezu derselbe. Worin konnte nun diese eigenthümliche Umwandlung ihren Grund haben, welche veranlasste, dass eine klare, salzsaure Lösung des Körpers bei der Fällung mit Ammoniak eine Substanz liefert, welche die Fähigkeit, sich in verdünnten Säuren zu lösen, gänzlich verloren hat? Offenbar musste eine im freien Zustande wenig stabile Base vorliegen, welche leicht unter Verlust ihres basischen Charakters in einen stabileren Körper übergeht, deren Salze aber in sauren oder neutralen Lösungen völlig beständig sind. Der Gedanke drängte sich auf, es könne diese Base vielleicht ein  $\alpha$ -Amidoketon sein, dessen geringe Stabilität nicht überraschen konnte, da ein solches Amidoketon bisher überhaupt nie hat isolirt werden können und bisher für nicht existenzfähig gehalten worden ist.

Um diese Verhältnisse näher zu prüfen, beschlossen wir, die vermeintliche Base zunächst überhaupt nicht in Freiheit zu setzen, sondern sie vorerst als Chlorhydrat zu untersuchen. Es wurde daher eine neue Menge Isonitrosoacetophenon mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und der schliesslich erhaltene zinnfreie Rückstand aus kaltem Wasser umkrystallisirt. Aus der concentrirten wässrigen Lösung scheiden sich über Schwefelsäure derbe, farblose Krystalle ab. Das so erhaltene salzsaure Salz ist ein sehr beständiger Körper und kann beliebig oft aus Wasser umkrystallisirt werden; selbst durch Erwärmen auf  $110^{\circ}$  verändert es sich nicht. Die Krystalle schmelzen bei  $183$

bis 184° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Eine Eigenthümlichkeit dieses Körpers mag hier noch erwähnt werden: beim Abfiltriren und Abpressen desselben zwischen Fließpapier wird das letztere schön rosa gefärbt.

Die fein gepulverten Krystalle wurden einer vollständigen Analyse unterworfen.

I. 0.2050 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.4240 g Kohlen- säure und 0.1208 g Wasser.

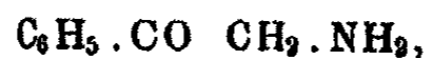
II. 0.1684 g Substanz gaben 11.85 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 754 mm Druck.

III. 0.1158 g Substanz gaben 8.65 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 743 mm Druck.

IV. 0.1734 g Substanz gaben 0.1426 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden			
	für $C_8H_9NO \cdot HCl$	I.	II.	III.	IV.
C	55.98	56.38	—	—	— pCt.
H	5.83	6.53	—	—	— „
N	8.17	—	8.50	8.62	— „
Cl	20.69	—	—	—	20.36 „

Diese Analysen bestätigen die oben ausgesprochene Vermuthung, dass sich durch Reduction von Isonitrosoacetophenon mit Zinnchlorür in saurer Lösung das salzsaure Salz eines  $\alpha$ -Amidoketons



des

**Esoamidoacetophenons**

bildet.

Zum Beweise dafür, dass in der That das salzsaure Salz einer primären Base vorlag, mag noch angeführt werden, dass die Substanz mit alkoholischem Kali und Chloroform erwärmt deutlich die Carbyl- aminreaction zeigte.

Was die Ausbeute bei der Reaction betrifft, so erhält man aus dem rohen Isonitrosoacetophenon 70 pCt. der theoretischen Menge an salzsaurem Salz.

Das salzsaure Esoamidoacetophenon liefert mit Platin- und Gold- chlorid schön krystallisirende Doppelverbindungen.

Zur Darstellung des

**Platindoppelsalzes**

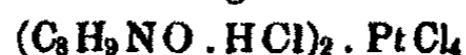
wurde die concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, worauf sich sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag ausschied. Dieser ist in Wasser löslich, wenig dagegen in Alkohol und Aether. Er wurde daher abgesaugt, mit Alkohol-Aether ausgewaschen und aus wenig verdünntem Alkohol



umkrystallisirt. Man erhält ihn so in feinen, langen, gelben Nadeln, welche über  $200^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Bei der Analyse hinterliessen:

0.0708 g Substanz 0.0206 g Platin, entsprechend 29,09 pCt. Platin.

Die zu erwartende Verbindung



fordert 28.89 pCt. Platin.

Die

#### Goldverbindung

fällt als dicker, eigelber Niederschlag aus, welcher abgesaugt und mit kaltem Wasser, in dem er fast unlöslich ist, ausgewaschen wurde.

Nach dem Trocknen des Salzes über Schwefelsäure im Vacuum bis zu constantem Gewicht hinterliessen:

0.1670 g Substanz beim Glühen 0.0696 g Gold, entsprechend 41.67 pCt. Gold.

Das Salz  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$  erfordert 41.41 pCt. Gold.

Dieses Goldsalz kann auch aus Wasser, dem ein wenig Alkohol zugesetzt ist, umkrystallisirt werden; man erhält es dann in feinen, goldgelben Nadeln. Es scheidet sich aber leicht beim Auskrystallisiren etwas metallisches Gold ab, namentlich wenn man die Lösung erwärmt.

Endlich wurde auch noch das

#### Schwefelsaure Salz

des Esoamidoacetophenons — durch Erwärmen des Chlorhydrats mit verdünnter Schwefelsäure — dargestellt. — Die concentrirte Flüssigkeit wurde im Vacuum über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Das Sulfat schoss in langen, spiessigen Krystallen an, welche zur Analyse noch einmal aus möglichst wenig kaltem Wasser umkrystallisirt wurden.

Eine Schwefelsäurebestimmung lieferte Zahlen, welche auf ein saures schwefelsaures Salz stimmen.

0.1286 g Substanz gaben 0.1292 g Baryumsulfat.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Gefunden
$\text{SO}_3$ 34.33	34.52 pCt.

Es kam nun darauf an, die freie Base, das Esoamidoacetophenon, zu isoliren. Da die Vermuthung nahe lag, dass bei dem früheren Versuche die Gegenwart der Luft schädlich gewirkt habe, so wurde jetzt beim Abscheiden der Base die Luft vollkommen ausgeschlossen. Zu dem Zweck wurde das salzsaure Salz in einem Kölbchen in kaltem, ausgekochtem, luftfreiem Wasser gelöst und fortdauernd Wasserstoff in den Kolben geleitet. Sodann wurde die berechnete Menge Aetznatron, ebenfalls in luftfreiem Wasser gelöst, hinzugesetzt; die Flüssigkeit blieb anfangs klar, färbte sich aber bald röthlich und es schied

sich allmählich ein schwach röthlich gefärbter Niederschlag ab. Nach einigen Stunden war die Ausscheidung vollendet. Der Niederschlag wurde darauf im Wasserstoffstrom abfiltrirt. Das Auswaschen des Körpers geschah ebenfalls mit kaltem, ausgekochtem, luftfreiem Wasser. Der feuchte Niederschlag wurde dann mit dem Filter auf eine Thonplatte gelegt und sofort über Schwefelsäure in einen Exsiccator gebracht, welcher evacuirt wurde. Wir erhielten auf diese Weise ein schwach röthliches Pulver, welches sich leicht in Salzsäure löste, also ein basischer Körper war. Sein Schmelzpunkt lag bei 95—96°, bei höherem Erhitzen wurde er schwarz und theilweise zersetzt. Der Körper giebt eine schwache Carbylaminreaction. — Seine Analyse ergab:

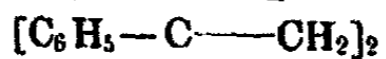
- I. 0.1302 g Substanz gaben 0.3636 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.  
 II. 0.2132 g Substanz gaben 0.5934 g Kohlensäure und 0.1174 g Wasser.  
 III. 0.0910 g Substanz lieferten 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 762 mm Druck.  
 IV. 0.1330 g Substanz lieferten 13.7 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 738 mm Druck.

		Berechnet		Gefunden			
		für $C_8H_9NO$ (Freie Base)	für $C_8H_7N$ (Freie Base — 1 Mol. $H_2O$ )	I.	II.	III.	IV.
C	71.11	82.05 pCt.		76.16	75.89	—	— pCt.
H	6.67	5.98		6.14	6.12	—	—
N	10.37	11.96		—	—	11.67	11.76

	$C_{16}H_{16}N_2O$ (2 Mol. freie Base — 1 Mol. $H_2O$ )	$C_{16}H_{14}N_2O$ (2 Mol. freie Base — 1 Mol. $H_2O$ — 2H)	Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C	76.19	76.18	76.16	75.89	—	— pCt.
H	6.35	5.60	6.14	6.12	—	—
N	11.11	11.20	—	—	11.67	11.76

Diese Analysen überraschten uns allerdings anfangs, jedoch konnten wir wegen ihrer guten Uebereinstimmung an der Richtigkeit nicht zweifeln. Wenn wir auch kaum erwarteten, das freie Esamidoacetophenon unter den Händen zu haben, so hatten wir doch die Vermuthung gehegt, dass dasselbe beim Abscheiden aus seinem salzsauren Salze unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln und durch nachheriges Trocknen durch innere Anhydridbildung in den Körper

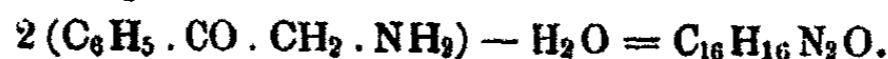


N

übergehen würde.

Die Analysen schliessen diese Annahme aus; aber es lag die Möglichkeit vor, in Betracht zu ziehen, dass beim Abscheiden aus

dem salzsauren Salze 2 Moleküle des Esoamidoacetophenons unter Abspaltung von einem Molekül Wasser zusammengetreten seien zu einer Verbindung von der Formel:



Auf einen solchen Körper stimmen in der That, wie ein Blick auf die oben gegebene Zusammenstellung lehrt, die bei den Analysen gefundenen Zahlen annähernd, doch musste es auffallen, dass in beiden Fällen der gefundene Wasserstoffgehalt nicht unerheblich hinter dem von der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  geforderten zurückblieb. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass ein Theil der Substanz bereits in den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  übergegangen war.

Nachdem der Körper einmal in trockenem Zustande erhalten worden war, konnte er dem Einflusse der Luft ausgesetzt werden, ohne seine basische Natur zu verlieren, ja er liess sich sogar recht gut aus mässig erwärmtem Alkohol umkrystallisiren. Beim Erkalten krystallisiren feine, sternförmig gruppirte Nadeln aus, welche mit wenig Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Man erhält die Base auf diese Weise als schwach rosa gefärbte Krystalle, welche sich leicht in Salzsäure lösen. Der Schmelzpunkt des Körpers war jetzt erheblich gestiegen; er lag bei  $118 - 119^\circ$ . Eine nochmalige vollständige Analyse des umkrystallisirten Körpers zeigte, dass nunmehr die reine, wasserstoffärmere Base,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  vorlag.

I. 0.1395 g Substanz gaben 0.3916 g Kohlensäure und 0.0752 g Wasser.

II. 0.1121 g Substanz lieferten 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei  $9^\circ$  und 740 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	I.	II.	
C	76.81	76.56	—	pCt.
H	5.60	5.99	—	»
N	11.20	—	11.59	»

Es war von Interesse, zu erfahren, ob die Abspaltung von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Esoamidoacetophenon sofort beim Abscheiden des letzteren aus seinem salzsauren Salze erfolgt, oder ob vielleicht im frisch gefällten Zustande das Esoamidoacetophenon existirt, und erst beim Trocknen desselben allmählicher Verlust von Wasser und Wasserstoff eintritt. Die Untersuchung hat die Richtigkeit der letzteren Annahme ergeben.

Das salzsaure Esoamidoacetophenon wurde unter genauer Beobachtung der oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln mit verdünnter Natronlauge gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde alsdann direct vom Filter in ein Schälchen gespült und Salzsäure hinzugefügt: Es entstand eine rothgelb gefärbte Lösung, welche vorsichtig auf dem

Wasserbade etwas concentrirt wurde, wobei sie sich allmählich fast vollkommen entfärbte. Auf Zusatz von Platinchlorid fiel dann ein Platindoppelsalz als krystallinischer Niederschlag aus. Da das Salz in viel Wasser löslich, in Alkohol dagegen weniger löslich war, so wurde es nach dem Absaugen mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Analyse unterworfen.

0.0836 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0240 g Platin.

Ber. für $(C_8H_9NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$		Gefunden
Pt	28.89	28.71 pCt.

Es zeigte sich also, dass auf diesem Wege dasselbe Platindoppelsalz erhalten wurde, welches, wie oben erwähnt, direct aus dem salzsauren Esoamidoacetophenon dargestellt worden war. Auch darin trat die Identität beider Salze zu Tage, dass das neue Salz wie das frühere gegen  $200^\circ$  unter Zersetzung schmolz.

Es ist somit erwiesen, dass das Esoamidoacetophenon,  $C_8H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , frisch gefällt, im feuchten Zustande wirklich existirt, dass aber beim Trocknen aus 2 Molekülen desselben 1 Molekül Wasser und 2 Atome Wasserstoff austreten und der Körper  $C_{16}H_{14}N_2O$  entsteht.

Wir erwähnten schon oben, dass die trockene Base  $C_{16}H_{14}N_2O$  — welche, abweichend vom Esoamidoacetophenon, kein krystallisirendes Platinsalz giebt — beim Liegen an der Luft ihren basischen Charakter beibehält. Dies legte die Frage nahe, ob es denn überhaupt nöthig sei, aus dem salzsauren Esoamidoacetophenon die Base mit so peinlichem Ausschluss der Luft auszufüllen, und ob nicht vielleicht irgend eine andere Ursache als die Gegenwart der Luft bei dem ersten Versuche die Umwandlung der Base in einen nichtbasischen Körper bewirkt habe. Wir schieden daher noch einmal aus dem salzsauren Esoamidoacetophenon die Base mit Natronlauge ab, indem wir alle oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausser Acht liessen. Trotzdem schied sich die Base in derselben Weise aus, nur war sie vielleicht etwas mehr röthlich gefärbt. Die Löslichkeit in Salzsäure und die übrigen Eigenschaften stimmten mit denen der früher gewonnenen Base genau überein.

Nach dieser Beobachtung erschien es zunächst völlig räthselhaft, wie wir bei dem ersten Versuche zu jenem, dem Isoindol gleichenden Körper gekommen waren. Als wir jedoch zufällig einmal das salzsaure Esoamidoacetophenon wieder mit Ammoniak (anstatt mit Natronlauge) fällten, wurde uns der Grund dieser höchst auffallenden Erscheinungen klar. Es ist nämlich durchaus nicht gleichgültig, ob aus dem salzsauren Esoamidoacetophenon die Base mit Ammoniak oder mit Natronlauge frei gemacht wird. Im letzteren Falle erhält man jene ausführlich beschriebene weisse, bezw. schwach röthlich

gefärbte Base. Wendet man aber Ammoniak an, so scheidet sich allmählich ein gelber Niederschlag aus, welcher nur noch zum sehr geringen Theile in Salzsäure löslich ist. Jene Base hat sich also bei der Behandlung mit Ammoniak nur in sehr minimaler Menge gebildet, hauptsächlich dagegen ein Körper, welcher keine basischen Eigenschaften mehr besitzt. Derselbe ist auch in Alkohol bei weitem schwerer löslich als die Base. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielten wir den Körper in schwach gelb gefärbten, perlmutterglänzenden Blättchen, welche einen Schmelzpunkt von 195—196° zeigten. Die vollständige Analyse des Körpers führte zu der Formel  $C_{16}H_{12}N_2$ , und sie, sowie die Uebereinstimmung aller Eigenschaften, bewies das Vorliegen von

## Isoindol.

I. 0.1824 g Substanz ergaben 0.5532 g Kohlensäure und 0.0844 g Wasser.

II. 0.1565 g Substanz lieferten 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 745 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{16}H_{12}N_2$	I.	II.	
C	82.76	82.71	—	pCt.
H	5.17	5.14	—	»
N	12.07	—	12.28	»

Man muss daher annehmen, dass das Ammoniak auf das in Freiheit gesetzte Isoamidoacetophenon in der Weise condensirend einwirkt, dass zwei Moleküle desselben unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zusammentreten, und dass gleichzeitig zwei Wasserstoffatome entfernt werden.

Dass diese Umwandlung ausschliesslich durch das Ammoniak bewirkt wird und der Sauerstoff der Luft keine Rolle dabei spielt, wurde noch durch einen besonderen Versuch bewiesen. Wir bereiteten uns selbst wässriges Ammoniak, aus dem wir sorgfältig alle Luft entfernten, und fällten mit dieser Lösung genau in der oben angegebenen Weise die luftfreie Lösung des salzsauren Isoamidoacetophenons, indem wie damals sämtliche Operationen in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt wurden. Doch auch bei dieser Art zu arbeiten wurde Isoindol,  $C_{16}H_{12}N_2$ , erhalten.

Gemäss seiner eben angeführten Structurformel muss der Körper  $C_{16}H_{12}N_2$  als Diphenylaldin bezeichnet werden.

Als Diphenylaldin wird aber auch das Isoindol aufgefasst, für welches ja auch neuerdings von L. Wolff<sup>1)</sup> die Formel  $C_{16}H_{12}N_2$  anstatt der früher allgemein üblichen  $C_{18}H_{14}N_2$  bewiesen worden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 432.

In der That zeigte, wie schon erwähnt, der von uns aus dem salzsauren Isoamidoacetophenon mittelst Ammoniak erhaltene Körper mit dem Isoindol völlige Uebereinstimmung.

Um die Identität beider Verbindungen mit völliger Sicherheit nachzuweisen, stellten wir uns das Isoindol nach der Vorschrift von Städel und Kleinschmidt<sup>1)</sup> dar, indem wir Bromacetophenon mit viel überschüssigem alkoholischem Ammoniak 24 Stunden lang im geschlossenen Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur stehen liessen. Die ausgeschiedene rothe Krystallmasse wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen, mit Wasser verrieben, um Bromammonium zu entfernen, und endlich mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, um alle basischen Bestandtheile herauszuschaffen. Der zurückbleibende Körper wurde scharf getrocknet und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so hellgelbe Blättchen, welche den Schmelzpunkt  $194^{\circ}$  zeigten, mithin Isoindol waren.

Dass das so erhaltene Isoindol mit dem oben gewonnenen Körper  $C_{16}H_{12}N_2$  identisch ist, geht aus Folgendem hervor:

Beide Körper sind ziemlich schwer in Alkohol löslich und krystallisiren daraus in gelben, glänzenden Blättchen, welche nahezu denselben Schmelzpunkt besitzen. ( $194^{\circ}$  und  $195-196^{\circ}$ ).

Wurden sie im Glasröhrchen erhitzt, so gaben beide gelbe, krystallinische Sublimate, welche nicht von einander zu unterscheiden waren.

In verdünnter Salzsäure sind beide Körper unlöslich; in concentrirter Salzsäure lösten sie sich beim Erhitzen auf, wurden aber beim Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Lässt man die heisse salzsaure Lösung erkalten, so krystallisiren beide Körper in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus.<sup>2)</sup>

Endlich sei noch erwähnt, dass sich beide Körper in concentrirter Schwefelsäure mit schöner, rothgelber Farbe lösen, beim Verdünnen mit Wasser aber wieder ausgefällt werden.

Die Identität dieser beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Körper und eine gleich zu besprechende, bei der Darstellung des Isoindols gemachte Beobachtung scheinen uns geeignet, zur Aufklärung der Bildung des Isoindols aus Bromacetophenon und alkoholischem Ammoniak beizutragen.

Schon Städel und Rügheimer<sup>3)</sup> bemerkten, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloracetylbenzol das Isoindol ( $C_8H_7N$ ) immer nur in geringer Menge entstehe, gleichzeitig aber viele Nebenproducte, worunter sie auch einen Körper

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 337.

<sup>2)</sup> Vergl. Städel und Rügheimer, diese Berichte IX, 563.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 563.

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$  vermutheten. Später sprach Städel die Ansicht aus<sup>1)</sup>, dass die Reaction in zwei Phasen verlaufe, indem zunächst der Körper  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$  sich bilde, welcher in zweiter Linie Wasser abspalte und das Isoindol liefere, welches er dementsprechend durch die Formel:



ausdrückte. Wenn auch diese Formel in Bezug auf den Wasserstoff-Gehalt (L. Wolff) und die Moleculargrösse (V. Meyer und Treadwell) unrichtig ist, so erwies sich doch die Auffassung von Städel in Bezug auf die Phasen der Reaction als gerechtfertigt. Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetophenon entsteht, ausser anderen Nebenreactionen, zunächst das Esoamidoacetophenon, welches dann zum grössten Theile durch die Anwesenheit von überschüssigem Ammoniak in der gleichen Weise, wie wir dies oben mitgetheilt haben, in Isoindol verwandelt wird. Es ist uns gelungen, das Esoamidoacetophenon in dem nach Städel gewonnenen Reactionsproducte nachzuweisen.

#### Esoamidoacetophenon aus Phenacylbromid und Ammoniak.

Als wir das Reactionsproduct aus Bromacetophenon und alkoholischem Ammoniak mit verdünnter Salzsäure verrieben, um alle basischen Bestandtheile daraus zu entfernen, fiel uns auf, dass die salzsaure Lösung röthlich gefärbt war, und dass beim Abfiltriren des zurückbleibenden Isoindols die Ränder des Filters rosa anliefen, eine Eigenthümlichkeit, welche wir stets beim Filtriren des salzsauren Esoamidoacetophenons beobachteten. Infolge dessen untersuchten wir die salzsaure Lösung näher. Dieselbe wurde zunächst auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei gerade wie beim salzsauren Esoamidoacetophenon die Rosafärbung allmählich verschwand. Von dem trocknen Rückstand wurde eine Probe mit Natronlauge versetzt; es schied sich ein schwach rosa gefärbter Körper ab und zugleich trat Ammoniakgeruch auf. Um das noch vorhandene Chlor- und Bromammonium zu entfernen, wurde der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol, dem ein wenig Aether zugesetzt war, verrieben, bis auf Zusatz von Natronlauge keine Ammoniakentwicklung mehr zu bemerken war. Alsdann wurde der Rückstand in kaltem Wasser gelöst, filtrirt und das klare Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Es schied sich ein krystallisirtes Platinsalz ab, welches nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz der Analyse unterworfen wurde.

0.1496 g Substanz lieferten 0.0426 g Platin, entsprechend 28.48 pCt. Platin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1832.

Das Platindoppelsalz des salzsauren Esoamidoacetophenons  
 $(C_8H_9NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$

erfordert aber 28.89 pCt. Platin.

Hierdurch ist die Existenz des Esoamidoacetophenons in dem Reactionsproducte von Bromacetophenon und alkoholischem Ammoniak sicher festgestellt.

Die Bildung des Isoindols, mag dasselbe nun aus Phenacylbromid oder Esonitrosoacetophenon entstehen — verläuft also in folgenden Phasen:

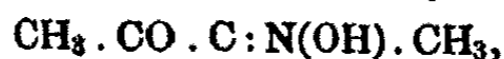
Zuerst entsteht Esoamidoacetophenon; 2 Moleküle dieser Base, die in saurer Lösung äusserst beständig ist, verlieren darauf zunächst 1 Molekül Wasser und geben die Verbindung  $C_{16}H_{16}N_2O$ , welche aber alsbald unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff in die Base  $C_{16}H_{14}N_2O$  übergeht. Bei Gegenwart von Ammoniak (das hierbei nicht durch Natron ersetzt werden kann) verliert diese abermals 1 Molekül Wasser und liefert Isoindol (Diphenylaldin)  $C_{16}H_{12}N_2$ .

In wie weit die beiden Methylenwasserstoffatome des Esoamidoacetophenons an diesen merkwürdigen Umlagerungen theilnehmen, soll durch das Studium der entsprechenden Reactionen in der Reihe des Ketons  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  geprüft werden.

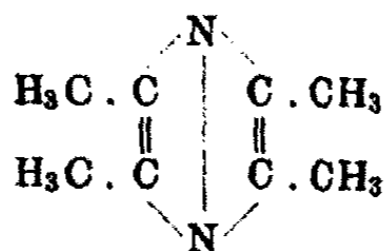
Entstehung der aliphatischen Aldine (Ketine).

Die Beobachtung, dass das Isonitrosoacetophenon durch Reduction in saurer Lösung in das salzsaure Salz eines  $\alpha$ -Amidoketons übergeht, legte die Frage nahe, ob nicht die Nitrosoketone der Fettsreihe sich ähnlich verhalten und auch zunächst  $\alpha$ -Amidoketone ergeben möchten.

Wir wählten für die zur Prüfung der Frage vorzunehmenden Untersuchungen zunächst das Isonitrosomethyläthylketon



aus welchem bekanntlich durch Reduction das Tetramethylaldin (Dimethylketin)



erhalten worden ist. Dasselbe wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure, wie das Isonitrosoacetophenon reducirt und das Reductionsproduct mit Schwefelwasserstoff völlig entzint; aus dem erhaltenen salzsauren Salze wurde aber nicht, wie dies früher bei der Darstellung der Ketine geschah, die Base abgeschieden, sondern das Salz als solches untersucht. Dasselbe konnte im Vacuum krystallisirt erhalten werden,



ist an der Luft aber äusserst zerfliesslich und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem salzsauren Tetramethylaldin, das schön krystallisirt und völlig luftbeständig ist. Das Platindoppelsalz dieses salzsauren Salzes wurde in derben, dunkelrothen Krystallen gewonnen. Die Untersuchung dieser Körper ist noch im Gang, zeigt aber jetzt schon, dass auch die Aldine der Fettreihe nicht direct durch Reduction der Isonitrosoketone entstehen, wenn in saurer Lösung gearbeitet wird. Hierbei entstehen vielmehr Salze, die von den Salzen der Aldine verschieden sind und erst durch Zersetzung mittelst Ammoniak die Aldine liefern.

Wir beabsichtigen unsere Versuche über die Reduction der Nitrosoketone der Fettreihe fortzusetzen und hoffen demnächst weiter über dieselben berichten zu können. Auch die Reduction des Benzilmonoxims, die, in alkalischer Lösung vorgenommen, uns das Tetraphenylaldin lieferte, soll in saurer Lösung wiederholt werden.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

**233. Hercules Tornøe: Ueber das Trimethylen und die Bildung des Allylkohols aus symmetrischem Dichlorhydrin.**

(Eingegangen am 3. April.)

Die von Hübner und Müller<sup>1)</sup> beobachtete Bildung des gewöhnlichen Allylkohols aus symmetrischem Dichlorhydrin und Natrium in ätherischer Lösung hat sich von jeher nicht in einfacher Weise erklären lassen und kann sowohl mit mehreren anderen That- sachen wie auch mit den herrschenden Anschauungen über die Con- stitution der Dichlorhydrine zur Zeit nicht in Einklang gebracht werden. Solange nur der misslungene Versuch Reboul's, das Tri- methylen zu gewinnen, bekannt war, glaubte man die Ursache der von Hübner und Müller beobachteten Umlagerung in der Nicht- existenzfähigkeit der Isomeren des Propylens und des Allylkohols erblicken zu können. Mit dieser Annahme hatte man allerdings eine Erklärung für die Unmöglichkeit, den isomeren Allylkohol zu er- halten, die Bildung des gewöhnlichen Allylkohols bedurfte aber immerhin einer weiteren Erklärung. Als nun das Trimethylen zuerst von Freund<sup>2)</sup> und später von Gustavson<sup>2)</sup> dargestellt wurde und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 159, 168.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] XXVI, 367.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] XXXVI, 300.

sich als ein beständiger, wohl charakterisirter Körper erwies, schien die Annahme von der Nichtexistenzfähigkeit des isomeren Allylkohols weit weniger wahrscheinlich. Die einzige Stütze derselben lag nun lediglich in der Unmöglichkeit, den isomeren Allylkohol bei dem Versuch zu erhalten, der von Hübner und Müller angestellt und bei dem seine Bildung zu erwarten war.

In Anbetracht der Wichtigkeit der genannten Reaction für die Beurtheilung der Constitution der Dichlorhydrine beschloss ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer, die Frage wieder aufzunehmen in der Hoffnung, den Mechanismus der Reaction aufklären zu können.

Ehe ich an die eigentlichen Versuche herantrat, habe ich nach der von Gustavson angegebenen Methode das Trimethylen dargestellt, um die Mittheilungen von Freund und Gustavson durch eine Bestimmung der Dampfdichte zu ergänzen. Auch schien es wünschenswerth, eine wirkliche Analyse des Gases auszuführen, indem die genannten Forscher sich in dieser Beziehung mit einer Bestimmung des Verhältnisses von Kohlenstoff und Wasserstoff begnügt haben. Dieser doppelte Zweck lässt sich leicht folgendermassen mittelst einer einzigen Operation erreichen.

#### Ueber Trimethylen.

Nachdem die für die Darstellung nöthigen Mengen Trimethylenbromid, Zinkstaub und Alkohol in ein Gasentwicklungskölbchen gebracht waren, wurde aus demselben und aus dem vorgelegten Waschapparat die Luft vollständig mittelst reiner Kohlensäure vertrieben. Noch während des Ausströmens der Kohlensäure wurde die Verbindung mit dem völlig mit Wasser gefüllten Gasometer hergestellt.

Kurzes Erwärmen des Entwicklungskölbchens genügte, um die Reaction einzuleiten; sie geht dann von selbst weiter, indem man nur gegen Ende dieselbe nochmals durch Erwärmen unterstützen muss. Zur Reinigung wurde das Gas durch ein kleines, in einer Kältemischung befindliches U-Rohr geleitet, welches Alkohol enthielt. Für die Abwägung sowie für die Bestimmung der Dampfdichte des Gases diente ein beiderseits mit Hähnen versehenes Glassgefäss, dessen inneres Volumen durch Wägung mit Wasser zu 178.5 ccm bestimmt worden war. In allen Fällen, wo dasselbe mit Luft, Gas oder Kohlensäure gewogen wurde, war auf der andern Waagschale ein ähnliches zugeschmolzenes Glassgefäss von demselben äusseren Volum angebracht, wodurch die Nothwendigkeit einer Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum umgangen wurde.

Bei der Ueberfüllung des Gases aus dem Gasometer in das Glassgefäss wurde dasselbe Prinzip wie bei der Entwicklung befolgt.

Durch das Gefäss, sowie ein damit verbundenes Chlorcalciumrohr strich getrocknete Kohlensäure, bis die Luft völlig vertrieben war. Dann wurde das Gas aus dem Gasometer durch das Chlorcalciumrohr in das Gefäss geleitet, bis der grösste Theil der Kohlensäure verdrängt war. Die Hähne wurden darauf geschlossen, Temperatur und Druck abgelesen und der Apparat gewogen. Durch Wägung mit trockener Luft von bekannter Temperatur und Druck war das Gewicht des luftleeren Gefässes schon im voraus ermittelt worden. Es berechnet sich hieraus mit Leichtigkeit die Summe der Gewichte des eingeschlossenen Gases und der demselben beigemischten Kohlensäure.

Bei der Verbrennung, die im übrigen in der üblichen Weise geschah, wurde das Gas mittelst Luft aus dem Glasgefäss durch ein gewogenes, mit Natronkalk und Chlorcalcium gefülltes Rohr in das Verbrennungsrohr hinübergetrieben. Die Differenz aus der Gewichtszunahme des vorgelegten Natronkalkrohres und der früher bestimmten Summe der Gewichte des Gases und der Kohlensäure gab das Gewicht der verbrannten Gasmenge.

Wie leicht zu ersehen ist, genügen die angestellten Beobachtungen auch, um das specifische Gewicht des Gases zu berechnen. Ein bei der Bestimmung der beigemengten Kohlensäure begangener Fehler kann das Resultat der Dampfdichtebestimmung nur wenig beeinflussen, da die Dichte des Gases sich derjenigen der Kohlensäure sehr nähert. Bei der Einfachheit sowohl des Prinzips des Verfahrens wie der Berechnung der Resultate brauche ich nicht auf Einzelheiten einzugehen. Die Resultate der Analysen und Dichtebestimmungen waren folgende:

- I. 0.2034 g Gas gaben 0.6257 g Kohlensäure und 0.2563 g Wasser.  
 II. 0.1718 g Gas gaben 0.5404 g Kohlensäure und 0.2246 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_3H_6$
	I.	II.	
C	83.9	85.8	85.7 pCt.
H	14.0	14.5	14.3 „

Dichtebestimmung.

	Gefunden		Ber. für $C_3H_6$
	I.	II.	
d	1.468	1.461	1.455

Das Gas war für jede Analyse neu dargestellt. Die wenig gute Uebereinstimmung der Zahlen der ersten Analyse mit der Theorie kann kaum einer Verunreinigung zugeschrieben werden, indem Kohlenstoff und Wasserstoff in dem richtigen Verhältniss zu einander stehen. Wahrscheinlich rührt der Fehler daher, dass sich bei der Ueberfüllung des Gases etwas Luft beigemengt hat; auch darf man bei einer derartigen Analyse mit so zahlreichen Fehlerquellen wohl kaum erwarten, den gewöhnlichen Ansprüchen in Bezug auf Genauigkeit der Resultate völlig genügen zu können.

Da ich das Gas einmal unter Händen hatte, behandelte ich dasselbe auch mit Brom und Jodwasserstoff, um mich durch eigene Anschauung davon zu überzeugen, wie verschieden diese Agentien auf das Trimethylen und auf das Propylen wirken. Der Unterschied des Verhaltens des Trimethylens von demjenigen des Propylens, besonders gegenüber Brom, ist von Freund und Gustavson sicher nicht übertrieben worden, ich wäre vielmehr geneigt, demselben noch einen etwas kräftigeren Ausdruck zu verleihen.

Aus der oben angegebenen Zusammensetzung des Gases in Verbindung mit der gleichzeitig festgestellten Dampfdichte geht hervor, dass dem Trimethylen die Formel  $C_3H_6$  zukommt; ferner ist von Freund und Gustavson mit Sicherheit nachgewiesen worden, dass dasselbe mit dem Propylen nicht identisch sein kann. Durch diese Thatsachen ist der Körper genügend charakterisirt.

#### Ueber Dichlorhydrin.

Die von Hübner und Müller beobachtete Wirkung von Natrium auf symmetrisches Dichlorhydrin in ätherischer Lösung habe ich bei der Wichtigkeit dieser Reaction mit grösster Sorgfalt von neuem untersucht. Das für meine Untersuchungen dienende Dichlorhydrin hatte ich selbst aus reinem Epichlorhydrin vom Siedepunkt  $113.8^{\circ}$ <sup>1)</sup> dargestellt.

Das Dichlorhydrin siedete zwischen  $173.5^{\circ}$  und  $175.5^{\circ}$ , und die weit überwiegende Menge ging fast constant bei  $174.3^{\circ}$  (Barometer 760.5 mm) über.

Hübner und Müller geben an, dass die Einwirkung des Natriums auf das Dichlorhydrin bei ihren Versuchen so heftig war, dass beträchtliche Mengen Aether sich verflüchtigten. Durch energische Abkühlung, indem ich das Gefäss in einem Brei von Schnee und rauchender Salzsäure heftig umschüttelte, ist es mir mit einer einzigen Ausnahme gelungen, die Temperatur des Reaktionsgemisches unter dem Siedepunkt des Aethers zu halten. Bei meinen Versuchen wurden immer 50 g Dichlorhydrin in 150—200 g absolutem Aether gelöst und mit der berechneten Menge Natrium auf ein Mal zusammengebracht.

<sup>1)</sup> Alle in dieser Abhandlung angeführten Temperaturbestimmungen sind mittelst eines Thermometers gemacht, dessen Fundamentabstand und Caliberfehler ich selbst bestimmt hatte. Die Summe der bezüglichen Correctionen war für die in Frage kommenden Temperaturen mit einer Genauigkeit von etwa  $0.2^{\circ}$  bekannt. Wo nicht der ganze Quecksilberfaden auf die betreffende Temperatur erhitzt war, ist die Pogendorff'sche Correction angebracht worden. Die Correctionen, welche die so verbesserten Zahlen auf Ergebnisse des Luftthermometers reduciren sollten, waren leider nicht mit genügender Genauigkeit bekannt und sind in Folge dessen nicht angebracht.

Es muss nämlich immer Dichlorhydrin in Ueberschuss vorhanden sein, da die Reaction sonst in anderem Sinne verläuft unter Bildung grösserer Mengen hochsiedender Condensationsproducte. Nachdem die heftigste Einwirkung vorüber war, wurde das Gemisch einige Stunden sich selbst überlassen, wobei das Natrium vollständig verschwand. Nachher wurde so viel Wasser zugesetzt, dass das gebildete Chlornatrium sich eben löste. Die zwei Schichten wurden getrennt und von der wässrigen Schicht so viel abdestillirt, bis kein Alkohol mehr überging. Aus dem Destillat wurde der Alkohol mittelst Pottasche abgeschieden. Die ätherische Schicht wurde mit calcinirter Pottasche getrocknet und mittelst eines Linnemann'schen Apparats der fractionirten Destillation unterworfen. Ich gewann in dieser Weise aus 100 g Dichlorhydrin 23 g fast reinen Alkohols, das heisst etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute; hochsiedende Condensationsproducte traten nur in geringer Menge auf. Während der Reaction entwich fortwährend ein Gas, das ich nicht habe von den Aetherdämpfen trennen und analysiren können. Der so dargestellte Alkohol ist nicht ganz chlorfrei, und die, wie es scheint, ziemlich flüchtige, chlorhaltige Verunreinigung lässt sich schwerlich durch fractionirte Destillation vollständig entfernen. Bis jetzt habe ich diesen chlorhaltigen Körper leider noch nicht fassen können. Ganz chlorfrei erhält man den Alkohol, wenn man denselben mit wenig festem Kalihydrat im Rohr kurze Zeit auf etwa 70° erhitzt. Bei dieser Operation bildet sich ein bei 227—229° siedendes Oel, dessen Zusammensetzung der Formel  $(C_{10}H_{18}O_4)_n$  entspricht. Eine bei derselben Temperatur siedende Flüssigkeit (wahrscheinlich dieselbe) findet sich auch unter den hochsiedenden Producten, die sich bei der Hauptreaction bilden. Charakteristisch für das Oel ist, dass dasselbe bei der Destillation entweder durch Zersetzung oder durch Polymerisation einen festen weissen Körper abscheidet, der sowohl die Wände des Fractionirkölbchens als auch die Kugel des Thermometers bedeckt und ein lästiges Stossen der Flüssigkeit hervorruft.

Die Analyse des Oeles gab folgendes Resultat:

- I. 0.1820 g Substanz gaben 0.3936 g Kohlensäure und 0.1465 g Wasser.  
 II. 0.2218 g Substanz gaben 0.4820 g Kohlensäure und 0.1785 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $(C_{10}H_{18}O_4)_n$
	I.	II.	
C	58.98	59.27	59.41 pCt.
H	8.94	8.94	8.91 „

Die Menge, die mir von diesem Körper zur Verfügung stand, war zu gering, um eine nähere Untersuchung zu ermöglichen.

Der gereinigte Alkohol lässt sich mittelst Pottasche oder wasserfreiem schwefelsaurem Natron nicht völlig trocken erhalten, vielmehr ist dazu Kalk oder Baryt erforderlich. Es verursachte aber die Anwendung dieser Mittel so grosse Verluste, dass ich vorgezogen habe,

etwas von dem Alkohol mittelst Acetylchlorid in den Ester überzuführen, um ihn in dieser Form zu analysiren.

Der gebildete Ester siedete bei 103 – 105°, während die früheren Forscher im Durchschnitt 103.5° als Siedepunkt des gewöhnlichen Essigsäureallylesters angeben.

0.1640 g Substanz gaben 0.3595 g Kohlensäure und 0.1212 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	59.78	60.00 pCt
H	8.21	8.00 »

Der Alkohol verhielt sich äusserlich ganz wie der gewöhnliche Allylalkohol, den ich zum Vergleich mit dem anderen aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen hatte. Besonders charakteristisch ist, wie Tollens und Henninger<sup>1)</sup> hervorgehoben haben, der Geruch, indem die unangenehme Wirkung auf die Geruchsorgane sich erst nach einiger Zeit bemerkbar macht.

Um die Identität meines Alkohols mit dem gewöhnlichen Allylalkohol festzustellen, schien es am zweckmässigsten, denselben in eine leicht zu reinigende, womöglich gut krystallisirende Verbindung überzuführen. Als solche empfahl sich in erster Linie das Thiosinamin, welches ich in der That durch successive Ueberführung des Alkohols in Bromid und Senföl bereitet habe. Die entsprechenden Verbindungen aus gewöhnlichem Allylalkohol wurden zum Vergleich auch dargestellt. Ich habe mich natürlicherweise auch bei der Darstellung des Bromides und des Senfüles bemüht, möglichst reine Producte zu bekommen, um durch die Siedepunkte derselben einen Anhaltspunkt für die Beantwortung der gestellten Frage zu bekommen. Es gelang mir dies auch in unerwartetem Maasse, indem nach beendigter Reinigung die weitaus grössten Mengen sowohl der Bromide als auch der Senfüle innerhalb eines Temperaturintervalles von höchstens 0.2° übergingen. Von den Bromiden siedete das aus gewöhnlichem Allylalkohol dargestellte bei 70.2° (Barometer 745 mm), und das von meinem Alkohol herrührende bei 70.1° (Barometer 749 mm). Für die Senfüle wurden die entsprechenden Siedepunkte 151.2° (Barometer 745 mm) und 151.1° (Barometer 740 mm) gefunden. Zwei zu vergleichende Siedepunkte wurden immer in demselben Gefäss bestimmt.

Das Thiosinamin besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und schießt aus alkoholischer Lösung in wasserhellen, sechsseitigen Tafeln an. Nach früheren Angaben soll die Substanz in Aether leicht löslich sein, ich möchte sie jedoch vielmehr als schwer löslich in Aether bezeichnen. Beim Schmelzen zeigt das Thiosinamin ein sehr charakteristisches Verhalten, indem sein Pulver bei etwa 71°

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 156, 137.

im Capillarrohr zusammensinkt, ohne zu schmelzen; es bleibt dann bei weiterer Temperaturerhöhung anscheinend ganz unverändert, bis es bei  $78.4^{\circ}$  plötzlich schmilzt. Wird die entstandene wasserhelle Flüssigkeit im Röhrechen wieder abgekühlt, so erstarrt sie zu einer milchglasähnlichen Masse, welche nunmehr völlig scharf bei  $78.4^{\circ}$  schmilzt, ohne dass irgend eine vorangehende Veränderung beobachtet werden kann. Alle beide Thiosinamine, sowohl das von gewöhnlichem Allylkohol als das von meinem Alkohol herrührende, waren prachtvolle Präparate, welche sich beim Schmelzen genau gleich verhielten. Dieses deutlich wahrnehmbare Zusammensinken vor dem Schmelzen musste ursprünglich als ein Zeichen der Unreinheit des Thiosinamins betrachtet werden, und ich habe deswegen das schon gereinigte Thiosinamin noch fünfmal umkrystallisirt, ohne indessen die geringste Hebung des Schmelzpunktes hervorrufen zu können.

Ausser dem Thiosinamin ist meines Wissens keine andere krystallisirbare Allylverbindung dargestellt worden, man konnte aber voraussehen, dass der Carbaminsäureester analog den anderen Carbaminsäureestern fest und gut krystallisirbar sein würde. Ich habe auch diesen Körper bereitet, indem ich Phosgen in Allylkohol einleitete und das fractionirte Product mit Ammoniak versetzte. Die wässerige Lösung wurde zur Trockene verdampft und aus dem Rückstande der Ester mittelst Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers konnte der Ester durch kurzes Eintauchen in Schnee zum Krystallisiren gebracht werden. Ich gewann ihn durch Abpressen zwischen Fliesspapier in der Kälte als einen ganz farblosen Körper, der indessen sicherlich nicht in demselben Maasse rein war, wie das Thiosinamin. Eine für genaue, vergleichende Bestimmungen genügende Reinigung lässt sich nicht leicht erreichen, erstens weil der Schmelzpunkt viel tiefer liegt als im Voraus vermuthet wurde, zweitens weil der Ester in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so leicht löslich ist, dass er bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht aus Lösungen umkrystallisiren lässt; überdies zerfließt er, kaum getrocknet, schnell an der Luft.

Das Aussehen des Esters ist ziemlich charakteristisch, besonders wenn er aus dem flüssigen Zustande langsam in den festen übergeht, wobei er in langen prismatischen Nadeln krystallisirt. Der Carbaminsäureallylester ist analog den anderen Carbaminsäureestern unzersetzt destillirbar.

I. 0.2175 g Substanz gaben 24.80 ccm feuchten Stickstoff bei  $9^{\circ}$  und 755.7 mm Druck.

II. 0.1735 g Substanz gaben 20.34 ccm feuchten Stickstoff bei  $10^{\circ}$  und 743.5 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_7NO_2$
	I.	II.	
N	13.63	13.73	13.86 pCt.



Schmelzpunkt und Siedepunkt des aus gewöhnlichem Allylkohol bereiteten Esters liegen bei  $21.5^{\circ}$  bzw.  $203^{\circ}$ , während für den anderen  $22^{\circ}$  bzw.  $204^{\circ}$  gefunden wurde.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen in Verbindung mit den früheren von Hübner und Müller darf man wohl mit Sicherheit folgern, dass der aus symmetrischem Dichlorhydrin und Natrium gebildete Alkohol mit dem gewöhnlichen Allylkohol identisch ist.

Meine weiteren Bestrebungen werden darauf gerichtet sein, durch modificirtes Verfahren die möglicherweise entstehenden intermediären Producte zu fassen, sowie durch ein näheres Studium des Verhaltens der Dichlorhydrine einen Einblick in die räthselhafte Reaction zu bekommen. Die in dieser Richtung angestellten Versuche sind noch nicht so weit vorgeschritten, dass über dieselben berichtet werden könnte.

Nur eine Beobachtung möchte ich gleich hier erwähnen, die sich auf das Verhalten des bei  $174.3^{\circ}$  siedenden Dichlorhydrins gegenüber Reductionsmitteln bezieht. Als Buff<sup>1)</sup> im Jahre 1867 das Dichlorhydrin, in wässrigem Aether gelöst, mit Natriumamalgam reducirte, war das unsymmetrische, bei  $182^{\circ}$  siedende Dichlorhydrin noch nicht bekannt, welches meines Wissens zuerst einige Jahre später von Tollens<sup>2)</sup> dargestellt worden ist. Buff giebt weder den Siedepunkt seines Dichlorhydrins an, noch sagt er etwas von dem Verfahren, nach welchem er dasselbe bereitet hat. Wenn er dasselbe durch fractionirte Destillation des aus Glycerin erhaltenen Rohproductes gewonnen hat, wird sein Präparat, späteren Angaben zufolge, ausser anderen Verunreinigungen jedenfalls auch etwas von dem unsymmetrischen Dichlorhydrin enthalten haben. Es schien infolgedessen wünschenswerth, den von Buff gemachten Reductionsversuch zu wiederholen. Wider Erwarten bin ich zu einem anderen Resultat gelangt wie Buff, welches möglicherweise mit dem von Buff erhaltenen nicht unvereinbar ist, welches aber jedenfalls die von ihm aus seinem Versuche gemachten Folgerungen unzulässig erscheinen lässt.

Es wurde reines, aus Epichlorhydrin gewonnenes Dichlorhydrin in so viel wässrigem, alkoholfreiem Aether gelöst, dass etwa das Doppelte der erforderlichen Menge Wassers vorhanden war, und dann mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumamalgam versetzt. Die Reaction verlief anfangs unter deutlich wahrnehmbarer Erwärmung, nach kurzer Zeit schien sie aber beendet zu sein, ohne dass die zur vollständigen Reduction erforderliche Menge Natriumamalgam zersetzt war. Die ätherische Lösung wurde darauf filtrirt, mit Potasche getrocknet und mittelst des Linnemann'schen Apparates der fractio-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Supl. V, 247.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 156, 164.



nirten Destillation unterworfen. Aus etwa 8 g Dichlorhydrin bekam ich nur einige Tropfen einer zwischen 70 und 105° übergehenden Fraction, welche unverkennbar nach Allylalkohol roch. Dagegen gewann ich gegen 4 g eines bei 114° siedenden Oeles, welches Chlor enthielt. Das Oel wurde mit trockenem Salzsäuregas behandelt, wobei es sich stark erwärmte, so dass gekühlt werden musste. Als Endproduct resultirte eine syrupdicke Flüssigkeit, deren Siedepunkt mit dem des symmetrischen Dichlorhydrins (174°) übereinstimmte. Der Siedepunkt des Oeles (ich habe früher für Epichlorhydrin 113.8° gefunden) sowie sein Verhalten gegenüber Salzsäure beweist genügend, dass dasselbe Epichlorhydrin gewesen ist. Zur Sicherheit habe ich den Versuch mit ganz frisch bereitetem fünfprocentigem Natriumamalgam wiederholt und dasselbe Resultat erhalten. Nachdem somit festgestellt war, dass sich bei der Reduction Epichlorhydrin bildet, bin ich, um die weitere Reduction zu verfolgen, vom Epichlorhydrin ausgegangen. 10 g Epichlorhydrin wurden mit wässrigem Aether und überschüssigem Natriumamalgam drei Tage in Berührung gelassen. Die Reduction verläuft sehr langsam, und es gelang mir nicht, die von Buff beobachtete Bildung von Isopropylalkohol nachzuweisen, vielmehr gewann ich die Hauptmenge des angewandten Epichlorhydrins wieder, und die wenigen Tropfen, die bei der fractionirten Destillation unter 105° übergangen, rochen wiederum unverkennbar nach Allylalkohol. Es steht dies mit der Angabe von Müller und Tollens<sup>1)</sup> in Einklang, die bei Reduction von symmetrischem Dichlorhydrin mit Natriumamalgam Allylalkohol bekommen haben.

Es ist immerhin möglich, dass sich bei dieser Reduction auch Isopropylalkohol bildet, wenngleich ich denselben auch nicht nachzuweisen vermochte, jedenfalls geht die Reaction sehr schwer. Es ist aber sehr fraglich, ob es von Interesse für die Beurtheilung der Constitution der Dichlorhydrine ist, zu wissen, welches Product bei der Reduction schliesslich als Endproduct entsteht, nachdem mit Sicherheit nachgewiesen ist, dass Epichlorhydrin in grösseren Mengen als intermediäres Product auftritt. Das Epichlorhydrin muss nämlich aus dem symmetrischen Dichlorhydrin durch Salzsäureabspaltung entstehen, und da bekanntermaassen auch das unsymmetrische, bei 182° siedende Dichlorhydrin bei Chlorwasserstoffabspaltung Epichlorhydrin liefert, so werden wahrscheinlich alle beide Dichlorhydrine bei der Reduction mit Natriumamalgam in wässrigem Aether dieselben Producte geben.

Verschiedene Umstände zwingen mich, die weiteren Untersuchungen über dieses Thema vorläufig zu unterbrechen, doch hoffe ich, im Herbst dieselben wieder aufnehmen zu können.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 159, 178.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind im Göttinger Universitätslaboratorium ausgeführt worden, dessen Director, Hr. Prof. V. Meyer, mich bei denselben auf's Freundlichste unterstützt hat. Ich benutze gern die Gelegenheit, um demselben auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank dafür abzustatten.

Göttingen. Univers.-Labor., im März 1888.

**234. Victor Meyer: Ueber die negative Natur organischer Radicale und die Frage der Existenz wahrer Nitrosokörper.**

(Eingegangen am 3. April.)

In zwei im vorigen Jahre veröffentlichten Abhandlungen: »Ueber die negative Natur der Phenylgruppe«<sup>1)</sup> und »Ueber die negative Natur organischer Radicale«<sup>2)</sup> habe ich die Gesichtspunkte besprochen, welche für die in den folgenden Abhandlungen niedergelegten Arbeiten maassgebend gewesen sind. Dem schon damals Gesagten möchte ich heute nur wenige Bemerkungen hinzufügen.

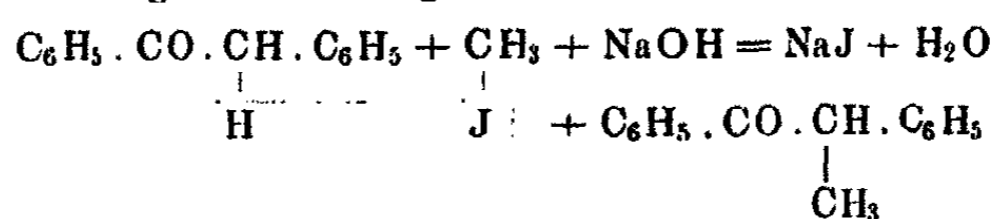
Die bemerkenswerthe Thatsache, dass im Desoxybenzoïn — soweit die bisher angestellten Versuche es beurtheilen lassen — nur ein Methylenwasserstoffatom durch Alkyle ersetzbar ist, findet eine, aber nicht vollständig zutreffende Analogie in dem Verhalten des Benzylcyanids, welches, je nach den Umständen, zwei Radicale aufnimmt, oder aber dem Eintritte eines zweiten einen unüberwindlichen Widerstand entgegenstellt. Das Studium dieser höchst merkwürdigen Verhältnisse hat mich seit Monaten beschäftigt, ohne dass es mir bisher möglich gewesen wäre, die Gründe der auffallenden Erscheinung völlig aufzuklären. Die bezüglichen Untersuchungen setze ich indessen fort, und ich hoffe, bald über dieselben Näheres mittheilen zu können; über die zur Aufklärung dieses Punktes unternommenen Versuche ist in den folgenden Abhandlungen noch nichts enthalten.

Während ich früher auf die grosse Analogie hinwies, welche zwischen Malon- und Acetessigester einerseits, Desoxybenzoïn und Benzylcyanid andererseits besteht, möchte ich heute eine charakteristische Verschiedenheit hervorheben. Die Natriumverbindungen des Desoxybenzoïns und Benzylcyanids, welche man bei den erwähnten Synthesen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 534.

<sup>2)</sup> Ib. 2944.

als wirkend annehmen kann, lassen sich — im Gegensatz zu denen des Malon- und Acetessigesters — nicht isoliren, und bestehen wahrscheinlich im festen Zustande gar nicht. Desoxybenzoïn, mit alkoholischem Natriumäthylat behandelt, erzeugt zwar eine röthliche Masse, welche bei Einwirkung von organischen Halogenverbindungen ganz wie eine Substanz von der Formel  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(Na) \cdot C_6H_5$  reagirt, allein weder durch Fällen mit Aether, noch auf eine andere Weise lässt sich ein Salz isoliren; in ätherischen oder Benzol-Lösungen — vorausgesetzt, dass dieselben völlig trocken und alkoholfrei sind — wirkt Natrium auf Desoxybenzoïn fast gar nicht ein. Es muss demnach dahingestellt bleiben, ob Metallderivate der in Rede stehenden Körper existiren, oder ob die Synthese von Homologen, welche beim Desoxybenzoïn ebenso leicht eintritt, wie beim Malon- und Acetessigester, nach folgender Gleichung verläuft:



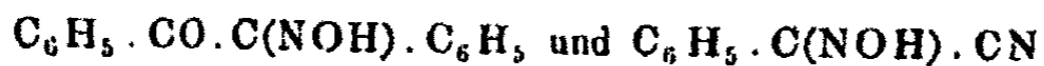
Als Beitrag zur Beurtheilung dieser Frage sei angeführt, dass man aus Benzyleyanid Homologe auch erhalten kann, wenn man dasselbe nicht mit Natriumäthylat, sondern mit gepulvertem festem Aetznatron und Alkylhaloïden erwärmt. Aehnlich kann auch beim Desoxybenzoïn das Natriumäthylat durch eine wässerig-alkoholische Alkalilösung ersetzt werden. —

Im Laufe der zahlreichen Synthesen mit Hülfe organischer Halogenverbindungen, welche in den folgenden Abhandlungen beschrieben sind, hat sich eine Eigenthümlichkeit gezeigt, auf die ich hinweisen möchte; die nämlich, dass der Chloressigäther sich zuweilen gänzlich verschieden vom Brom- und Jodessigäther verhält. Das zeigt sich deutlich in seinem Verhalten gegen Desoxybenzoïn, mit welchem er so unregelmässig und wenig glatt reagirt, dass wir, nach lange fortgesetzten Versuchen, schon anfangen, die Einführbarkeit des Restes  $CH_2 \cdot COOC_2H_5$  in das Desoxybenzoïn zu bezweifeln, als wir fanden, dass die Reaction in völlig glatter Weise mit Brom- oder Jodessigäther durchgeführt werden kann. Aehnliche Beobachtungen sind schon früher von anderen Forschern bei Synthesen mit Bromessigester gemacht worden<sup>1)</sup>; mich überraschte die Thatsache, da bei den Synthesen mit Malon- und Acetessigester es meist ziemlich gleichgültig ist, welches der drei Halogene in Reaction gebracht wird. —

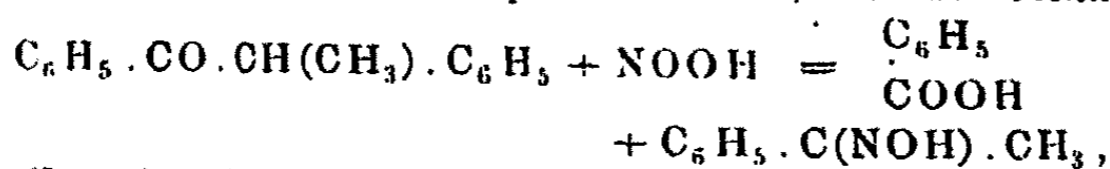
Eigenthümlich und interessant ist das Verhalten substituirtter Desoxybenzoïne und Benzylcyanide gegen salpetrige Säure. Desoxy-

<sup>1)</sup> Vergl. E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 19, 487.

benzoïn und Benzylcyanid selbst werden durch dies Agens glatt in ihre Isonitrosoderivate:



übergeführt. Es entstand nun die Frage, wie sich ihre, im Methylen einfach substituirten Homologen verhalten möchten. Das Methyl-desoxybenzoïn:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , kann mit salpetriger Säure nur eine echte Nitrosoverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NO})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , liefern, oder es muss — wenn eine Isonitrosoverbindung gebildet werden soll — Spaltung eintreten. Der Versuch hat das letztere gezeigt und damit die von V. Meyer und Ceresole<sup>1)</sup> gegebene Regel bestätigt, dass bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Gruppe CH dann, wenn diese Gruppe mit einem verdrängbaren Rest vereinigt ist, Abspaltung des letzteren und Bildung einer Isonitrosoverbindung stattfindet. Die Reaction führt zur Bildung von Benzoëssäure und Acetophenon-Oxim, nach der Gleichung:



wie Versuche zeigten, die auf meinen Wunsch Hr. Ney angestellt hat.

Von hohem Interesse erschien hiernach die Frage, wie sich das phenylirte Benzylcyanid, aus welchem ja die substituierende Gruppe — Phenyl — nicht wohl abgespalten werden kann, bei der Nitrosirung verhalten werde. Wenn echte Nitrosokörper überhaupt existenzfähig wären, so dürfte man hier mit Bestimmtheit der Verbindung  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{C}(\text{NO}) \cdot \text{CN}$  zu begegnen hoffen.

Der Versuch ergab indessen ein ganz anderes, unerwartetes Resultat. Um die Frage zu prüfen, liessen Herr Neure und ich auf Diphenylessigsäurenitril (phenylirtes Benzylcyanid), welches sich mit noch grösserer Leichtigkeit als das Benzylcyanid selbst benzyliren lässt, salpetrige Säure einwirken, und zwar in der so erfolgreich von Claisen angewandten Form einer Mischung von Amylnitrit und Natriumäthylat. Es fand lebhafte Einwirkung und Bildung eines wohl krystallisirenden Körpers statt, der aber denselben Stickstoffgehalt besitzt wie das Ausgangsmaterial und wohl nichts anderes ist, als das von Anschütz und Romig<sup>2)</sup> entdeckte Polymere des Diphenylessigsäurenitrils.

Diese Versuche zeigen von Neuem die unüberwindliche Abneigung, welche in der Natur gegen die Bildung wahrer Nitrosokörper<sup>3)</sup>

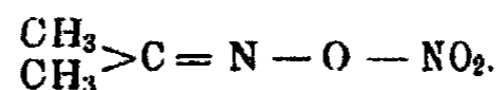
<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3067.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 288, 349.

<sup>3)</sup> Unter »wahren Nitrosokörpern« verstehe ich hier immer solche, welche die Gruppe NO an Kohlenstoff gebunden enthalten; die Nitrosamine, in denen sie an Stickstoff gekettet ist, sind nicht gemeint.

besteht. In der That fällt es schwer, an die Existenz derselben ferner noch zu glauben, wenn man die Geschichte derselben während der letzten 10 Jahre betrachtet. Als ich meine Untersuchungen über die Isonitrosokörper und die Oxime begann, wurden noch zahlreiche Nitrosoverbindungen — wie Nitrosomalonsäure, Violursäure, Nitrosooxindol, die Nitrosoketone, Nitrosophenole, das Nitrosodimethylanilin u. s. w. — aufgeführt und als Verbindungen der Gruppe C.NO angesehen. Sie alle sind inzwischen als Isonitrosokörper erkannt worden. Ich habe schon vor einiger Zeit <sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass es jetzt nur noch äußerst wenige Verbindungen giebt, die von der Mehrzahl der Chemiker als wirkliche Nitrosoverbindungen angesehen werden. Es sind das vor Allem die Pseudonitrole, ferner die Nitrosoderivate der Reihe des Antipyrins und des Succinylbernsteinsäureesters. Da indessen wohl niemand behaupten wird, dass für die beiden zuletzt genannten Klassen, bei der complicirten Zusammensetzung der betreffenden Körper, die Frage der Structur des Stickstoff-Sauerstoffrests sicher festgestellt sei, so bleiben nur noch die Pseudonitrole, deren Natur als Nitrosokörper so ziemlich unbestritten ist <sup>2)</sup>.

In Rücksicht auf die zuvor angeführten thatsächlichen Verhältnisse muss indessen die Frage aufgeworfen werden, ob nicht auch die Pseudonitrole aus der Reihe der Nitrosokörper zu streichen seien. Für sie, bezw. für das einfachste derselben, das Propylpseudonitrol, habe ich s. Z. die Structur  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$  angenommen und durch thatsächliche Gründe möglichst zu stützen gesucht. Heute möchte ich darauf hinweisen, dass für die Pseudonitrole auch eine andere Auffassung möglich ist, welche in der folgenden Formel des Propylpseudonitrols ihren einfachsten Ausdruck findet:



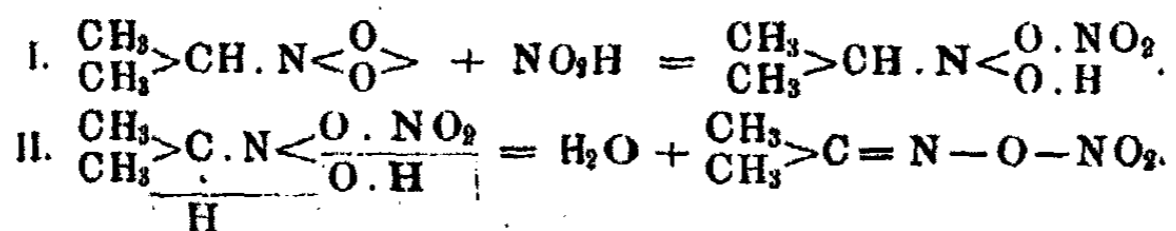
Diese Formel steht in bestem Einklang mit der neuerdings von Roland Scholl <sup>3)</sup> entdeckten interessanten Bildungsweise der Körper aus den Acetoximen; in der That lässt sie die Pseudonitrole als

<sup>1)</sup> Bergreen und V. Meyer, diese Berichte XX, 532.

<sup>2)</sup> Das Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin A. v. Baeyer's sind in Bezug auf die Structur ihrer Stickstoff-Sauerstoffgruppen nicht untersucht; ihre Structur kann ebenso gut der des s. g. Dinitrosobenzols und Dinitrosonaphtalins entsprechen, wie derjenigen echter Nitrosokörper. Dass das Nitrosobenzol mit essigsaurom Anilin Azobenzol erzeugt, ist kein Argument für die Anwesenheit einer echten Nitrosogruppe, da auch das Nitrosophenol — eine Isonitrosoverbindung — mit diesem Agens Oxyazobenzol erzeugt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 506.

Salpetersäureester der Acetoxime erscheinen. Auch mit der Entstehung aus den secundären Nitrokörpern lässt sie sich in Einklang bringen, wenn man annimmt, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die secundären Nitrokörper in zwei Phasen verläuft, welche durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Man sieht, dass sich auch die ursprünglich von mir aufgefundene Bildungsweise der Pseudonitrole mit der neuen Auffassung in ungezwungener Weise vereinigen lässt. —

Ich betrachte es als meine Aufgabe, diese hier nur als Vermuthung ausgesprochene Auffassung durch das Experiment zu prüfen und hoffe, dass es mir möglich sein wird, die Frage der Existenz von wirklichen Nitrosokörpern, welche jetzt äusserst problematisch erscheinen muss, zur definitiven Entscheidung zu bringen.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

235. Victor Meyer und L. Oelkers: Ueber die negative Natur organischer Radicale; Untersuchung des Desoxybenzöins.

(Eingegangen am 3. April.)

Die nachfolgend beschriebenen Versuche bilden einen Abschnitt aus der umfangreichen Untersuchung über die negative Natur der Phenylgruppe, welche der Eine von uns vor kurzem skizzirt hat. Sie sind mit dem Desoxybenzöin angestellt und haben ergeben, dass in diesem Körper — ähnlich wie im Acetessigester und Malonsäureester — Wasserstoff der Methylengruppe sauer d. h. durch einwerthige Radicale vertretbar geworden ist.

Bevor wir auf die erhaltenen Resultate eingehen, mögen einige Bemerkungen über das Ausgangsproduct und dessen Gewinnung hier Platz finden.

Desoxybenzöin wurde von Zinin <sup>1)</sup> durch Reduction des Benzöins erhalten, seine Constitution als Phenylbenzylketon:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXIX, 180.

zuerst von Radziszewsky<sup>1)</sup> erkannt und durch die Synthese aus phenyllessigsäurem und benzoësaurem Calcium begründet.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Desoxybenzoïn ist die Zinin'sche Methode sehr bequem und ergiebig; die Ausbeute hängt sehr von den Reactionsbedingungen ab und deshalb seien diese hier etwas eingehender erwähnt. In einem mit Steigrohr versehenen Kolben wurden je 20 g Benzoïn — dargestellt aus Bittermandelöl durch Einwirkung von Cyankalium —, 60 g 75 procentiger Alkohol und 10 g granulirtes Zink im Wasserbade erhitzt, zu der heissen Flüssigkeit 20 g 80 procentiger mit Salzsäuregas gesättigter Alkohol zugesetzt und 2—3 Stunden gekocht. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser ein Oel abscheidet und die darüber stehende Wasserschicht bei kurzem Erwärmen im Wasserbade vollkommen klar erscheint. Andernfalls, wenn sich noch weisse Flocken unveränderten Benzoïns zeigen, ist etwas mit Salzsäuregas gesättigter Alkohol zuzufügen und weiter zu erhitzen. Ist alles Benzoïn reducirt, so werden weitere 10 g salzsäurehaltigen Alkohols zugesetzt, worauf die Flüssigkeit zur Hälfte eingedampft und vom unverändert gebliebenen Zink abgossen wird. Das gebildete Desoxybenzoïn wird darauf durch heisses Wasser ausgefällt und sammelt sich am Boden des Gefässes, ein geringer Theil bleibt gewöhnlich in der Wasserschicht suspendirt und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit der Hauptmenge vereinigt. Das über dem Desoxybenzoïn stehende heisse Wasser wird abgossen — beim Erkalten fällt aus ihm Hydrobenzoïn aus, welches bei der Reaction immer als Nebenproduct entsteht — und durch Abkühlen mit Wasser das Desoxybenzoïn zum Erstarren gebracht. 20 g Benzoïn gaben circa 18 g Desoxybenzoïn, die zwischen Filtrirpapier abgepresst, in Portionen zu je 10 g aus kleinen Retorten destillirt, wieder abgepresst und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt ein vollkommen reines Product lieferten, welches bei 60° schmolz und bei 313—315° C. (corr. 320—322°) siedete.

10 g unreines Desoxybenzoïn verloren bei dieser Reinigung etwa 3.4 g, so dass die Ausbeute an reinem Product etwa 60 pCt. des angewandten Benzoïns beträgt.

#### 1. Einwirkung von metallischem Natrium auf Desoxybenzoïn.

2 g Desoxybenzoïn in 5 g wasserfreiem Benzol gelöst, wurden in ein Reagensglas gebracht, das mittelst doppelt durchbohrten Pfropfens einerseits mit einem Kohlensäureentwickler, andererseits mit einem Gasableitungsrohr verbunden war. Dieses führte zu einem mit Kalilauge gefüllten Cylinder. Das Reagensglas wurde im Wasserbade auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 89.

etwa 80° erhitzt und Kohlensäure bis zur völligen Luftverdrängung durchgeleitet. Als nunmehr Natriumstückchen in die Desoxybenzoïn-lösung eingebracht wurden, trat keine irgendwie merkbare Wasserstoffentwicklung auf. Der Versuch, Wasserstoff im Desoxybenzoïn direct durch Natrium zu ersetzen, blieb demnach erfolglos.

## 2. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Desoxybenzoïn.

0.12 g Natrium wurden in einem Kölbchen abgewogen, mit 1.2 g absolutem Alkohol übergossen — der verdampfte Alkohol durch neuen ersetzt — und nach beendeter Reaction 1 g festes Desoxybenzoïn zugefügt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildete das Ganze bald eine homogene dickflüssige Masse von charakteristisch dunkelrother Farbe.

Der Versuch, ein Natriumdesoxybenzoïn durch Ausfällen und Auswaschen mit Aether zu isoliren und rein zu erhalten, blieb leider ohne den gewünschten Erfolg, da eine Natriumbestimmung der isolirten Verbindung kein auch nur annähernd auf obige Formel stimmendes Resultat liefern.

## 3. Einwirkung von Natriumdesoxybenzoïn auf Halogenalkyle.

Zur Einführung von Alkylgruppen in Desoxybenzoïn verfährt man am besten in folgender Weise. Die in einem Kölbchen abgewogene Natriummenge wird mit dem zehnfachen Gewicht absoluten Alkohols übergossen; bei der unter lebhafter Erwärmung stattfindenden Wasserstoffentwicklung verdampft ein Theil des angewandten Alkohols, und es bleibt eine geringe Menge des Natriums ungelöst. Zu diesem aus Natriumäthylat, Alkohol und wenig metallischem Natrium bestehenden Gemische wird die berechnete Menge des fein zerriebenen Desoxybenzoïns auf einmal hinzugefügt und das Ganze auf dem Wasserbade kurze Zeit (circa 2 Minuten) erwärmt, bis eine homogene braunrothe Lösung entstanden ist. Diese wird nach dem Erkalten mit dem betreffenden Halogenalkyl versetzt und zur Beschleunigung der Umsetzung auf dem Wasserbade circa 15 Minuten erhitzt, wonach in allen Fällen neutrale Reaction eingetreten, die Umsetzung also beendet ist.

### a. Natriumdesoxybenzoïn und Methyljodid

wirken sogleich beim Vermischen lebhaft aufeinander ein. Es tritt unter Jodnatriumabscheidung heftige Reaction ein.

Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das überschüssige Methyljodid und der Alkohol abgedampft und durch Wasser das gebildete Methyl-desoxybenzoïn ausgefällt. Dieses scheidet sich ölig ab und wird durch Ausziehen mit Aether, Trocknen des Auszugs mit Chlorcalcium und darauf folgende Destillation vollkommen



rein erhalten. Methyl-desoxybenzoin siedet unzersetzt bei 310—311° (corr. 317.5—318.5°). Aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, krystallisirt es in feinen, langen Nadeln, die bei 53° schmelzen. Bei einer Analyse lieferten 0.1909 g Substanz 0.5988 g Kohlensäure und 0.1152 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)C_6H_5$
C	85.56	85.71 pCt.
H	6.71	6.67 „

Das Methyl-desoxybenzoin unterscheidet sich vom Desoxybenzoin, die geringe Differenz in den Schmelz- und Siedepunkten abgerechnet, nur durch seine andere Krystallform — Desoxybenzoin krystallisirt aus Alkohol in grossen Tafeln — und durch seine grössere Beständigkeit beim Destilliren. Da auch die procentische Zusammensetzung beider Verbindungen nur geringe Unterschiede zeigt — der Kohlenstoffgehalt beider ist sogar genau gleich, so konnte weder die Analyse noch ein Vergleich der physikalischen Constanten zuverlässigen Aufschluss darüber geben, ob wirklich eine neue Verbindung oder unverändertes Desoxybenzoin vorlag. Es musste ein anderes Mittel zur Unterscheidung herangezogen werden, und dieses bot sich in dem Vergleiche der Hydroxylaminverbindungen, welche aus dem Keton in bekannter Weise durch Kochen mit freiem Hydroxylamin erhalten wurden.

#### Das Oxim des Desoxybenzoin

krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, prismatischen langen Nadeln, die bei 98° schmelzen.

0.2658 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 15.4 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 761 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)C_6H_5$
N	6.76	6.64 pCt.

#### Das Oxim vom Methyl-desoxybenzoin

zeigt mit dem vorigen ähnliche Krystallform, sein Schmelzpunkt liegt aber weit höher, nämlich bei 120°.

0.1945 g Substanz gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 750 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)C(NO_2)C_6H_5$
N	6.24	6.22 pCt.

Die Verschiedenheit der Oxime machte auch die Verschiedenheit der Ketone zur Gewissheit; in dem Product der Reaction zwischen Desoxybenzoin, Natriumalkoholat und Methyljodid lag also wirklich eine neue Verbindung, das Methyl-desoxybenzoin, vor.

## b. Natriumdesoxybenzoïn und Aethylbromid.

Aethyl-desoxybenzoïn, auf dieselbe Weise erhalten wie die Methylverbindung, bildet gleichfalls lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkt  $58^{\circ}$  und vom Siedepunkt  $314-315^{\circ}$  (corr.  $323-324^{\circ}$ ).

0.157 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.492 g Kohlensäure und 0.1044 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5)CO \cdot C_6H_5$
C	85.47	85.71 pCt.
H	7.38	7.14 »

Die Hydroxylaminverbindung krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei  $129-130^{\circ}$  schmelzen.

0.2872 g Substanz gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei  $17^{\circ}$  und 762 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5)C(NO)C_6H_5$
N	6.08	5.86 pCt.

## c. Natriumdesoxybenzoïn und Isobutylbromid.

Zur Darstellung des Isobutyl-desoxybenzoïns ist Isobutyljodid, selbst im Ueberschuss angewandt (2 Moleküle Natriumalkoholat und  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Jodid auf 1 Molekül Desoxybenzoïn), weniger geeignet als die entsprechende Bromverbindung. Es resultirte im ersteren Falle als Hauptproduct ein zwischen  $310^{\circ}$  bis  $340^{\circ}$  siedendes Gemisch, welches aus Alkohol umkrystallisirt keinen constanten Schmelzpunkt besass, vielmehr bei  $65^{\circ}$  bereits zusammensinterte und bei  $75^{\circ}$  erst vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit geschmolzen war. Demnach bestand dasselbe zum Theil aus unverändertem Desoxybenzoïn, während bei Anwendung von Isobutylbromid die Umsetzung glatt und fast quantitativ verläuft.

Isobutyl-desoxybenzoïn ist in Alkohol etwas weniger löslich als die Methyl- und Aethylverbindung; es krystallisirt in kurzen Nadeln, schmilzt bei  $78^{\circ}$  und siedet bei  $322-323^{\circ}$  (corr.  $329.5-330.5^{\circ}$ ).

0.1326 g Substanz gaben 0.418 g Kohlensäure und 0.0978 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH(C_4H_9)CO \cdot C_6H_5$
C	85.97	85.71 pCt.
H	8.19	7.94 »

Die Hydroxylaminverbindung, in länglichen Prismen krystallisirend, schmilzt bei  $118^{\circ}$ .

Die Darstellung der Oxime der Desoxybenzoïne erfordert um so mehr Zeit, je höher ihr Moleculargewicht ist. Schon beim Butyl-desoxybenzoïn ist — um eine vollständige Oximirung zu erreichen — mehrtägiges Erwärmen im Wasserbade unter öfterem erneutem Zusatz von Hydroxylamin nöthig. Das benzylirte Desoxybenzoïn wird —

wie meistens die hochmolecularen aromatischen Ketone — durch salzsaures Hydroxylamin und Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure oximirt.

0.313 g Substanz gaben 14.5 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 750 mm Druck.

Gefunden		Berechnet für $C_6H_5CH(C_6H_5)C(NOH)C_6H_5$
N	5.40	5.24 pCt.

#### d. Natriumdesoxybenzoïn und Benzylchlorid.

Benzyl-desoxybenzoïn ist in kaltem Alkohol äusserst schwer löslich, leichter in heissem, aus dem es in feinen kurzen Nadeln vom Schmelzpunkt 120° C. krystallisirt.

0.195 g Substanz gaben 0.6326 g Kohlensäure und 0.1152 g Wasser.

Gefunden		Berechnet für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot (C_7H_7)C_6H_5$
C	88.48	88.11 pCt.
H	6.56	6.29

Das Oxim des Benzyl-desoxybenzoïns wurde dargestellt, indem 1 g des letzteren mit 0.5 g salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von 5 g 90 procentigen Alkohols und 2 Tropfen concentrirter Salzsäure im Rohr 4 Stunden auf 150—160° erhitzt wurden. Wasser fällt das Oxim als dunkle, halb feste Masse aus, welche, auf Thon abgesaugt, weisse Blättchen hinterliess. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, worin er ziemlich schwer löslich, wurde der Körper in silberglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 208° erhalten.

0.1478 g Substanz gaben 6.2 ccm feuchten Stickstoff bei 23° C. und 750 mm Druck.

Gefunden		Berechnet für $C_6H_5CH(C_7H_7)C(NOH)C_6H_5$
N	4.66	4.65 pCt.

Die leichte Ersetzbarkeit, welche bei den oben beschriebenen, durchweg quantitativ verlaufenden Reactionen das eine Wasserstoffatom der Methylengruppe im Desoxybenzoïn zeigte, legte den Gedanken nahe, auch das andere bezüglich dieser Fähigkeit zu prüfen.

4. Versuche, beide Wasserstoffatome der Methylengruppe im Desoxybenzoïn durch Alkylreste mittelst Natriumalkoholat zu ersetzen.

#### a. Versuch mit Desoxybenzoïn.

3 g Desoxybenzoïn wurden mit der zum Austausch zweier Wasserstoffatome nothwendigen Menge Natriumalkoholat (0.75 g Natrium) versetzt und die entsprechende Menge Isobutylbromid (2 Moleküle = 4.5 g) zugefügt. Wie bei den früheren Versuchen trat unter Bromnatriumabscheidung eine heftige Reaction ein, die durch kurzes Erwärmen

auf dem Wasserbade vollendet wurde. Das Einwirkungsproduct wurde in gleicher Weise wie früher isolirt und besass den Schmelzpunkt  $78^{\circ}$  und den Siedepunkt  $329.5\text{--}330.5^{\circ}$  (corr.); es war demnach Isobutyldesoxybenzoïn und nicht die erwartete zweifach butyirte Verbindung. Auch die Hydroxylaminverbindung des Körpers erwies sich dem Schmelzpunkt  $118^{\circ}$  und der Analyse nach identisch mit dem Oxim des Isobutyldesoxybenzoïns.

0.2432 g Substanz gaben 11 ccm Stickstoff bei  $15^{\circ}$  C. und 756 mm Druck.

		Berechnet	
Gefunden	f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$	$\overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
	$\text{C}_4\text{H}_9 \text{ N} \cdot \text{OH}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \text{ N} \cdot \text{OH}$	$\text{N} \cdot \text{OH}$
N	5.27	5.24	4.02 pCt.

Der Versuch, ein Diäthyldesoxybenzoïn darzustellen, indem 1 Molekül Desoxybenzoïn mit  $2\frac{1}{2}$  Atomen Natrium und  $2\frac{1}{2}$  Molekülen Bromäthyl in Umsetzung gebracht wurde, ergab ein negatives Resultat. Es wurde zu diesem Zweck  $\frac{1}{2}$  g Natrium in 5 g absoluten Alkohols gelöst, mit  $3\frac{1}{2}$  g Desoxybenzoïn auf dem Wasserbade bis zur Bildung eines homogenen Gemisches erhitzt und nach Zusatz von 3 g Bromäthyl weitere 15 Minuten erwärmt. Aus dem Reaktionsgemische konnte indessen durch Ausfällen mit Wasser, Ausäthern etc. beim Fractioniren des Rückstandes der ätherischen Lösung nur ein von  $315\text{--}317^{\circ}$  übergehendes Oel gewonnen werden, welches allmählich erstarrte und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, derbe, sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt  $58^{\circ}$  lieferte.

Demnach lag hier trotz des angewandten Ueberschusses an Natrium und Bromäthyl das Monosubstitutionsproduct vor, welches zur Beseitigung jeden Zweifels in das Oxim verwandelt und als solches analysirt wurde.

Zur Ueberführung des Methyldeoxybenzoïns in sein Oxim wurden 1 g des ersteren und 1.05 g salzsauren Hydroxylamins in 5 ccm absoluten Alkohols gelöst und mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 0.8 g Kali vermischt. Nach vierzehnstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war einer Schmelzpunktsbestimmung zufolge die Umwandlung noch nicht beendet. Daher wurde 0.35 g salzsauren Hydroxylamins und 0.25 g Kalihydrat nachgefügt und weitere neun Stunden erhitzt. Erst jetzt hatte sich alles Aethyldeoxybenzoïn umgesetzt; das mit Wasser abgeschiedene, aus der ätherischen Lösung als allmählich erstarrendes Oel zurückbleibende Oxim wurde aus verdünntem Alkohol mehrfach umkrystallisirt und so in derben, bei  $129^{\circ}$  schmelzenden Nadeln erhalten.

Da die Differenz im Stickstoffgehalt des Monäthyl- und des möglicherweise entstandenen Diäthylloxims nur eine geringe ist — 5.86 bzw. 5.24 pCt. — so wurde zu der Stickstoffbestimmung, da-

mit ein etwaiger Fehler bei der Analyse möglichst wenig ins Gewicht falle, die beträchtliche Menge von 0.5362 g Substanz verwandt, welche bei 13° und 751 mm Druck 26.4 ccm feuchten Stickstoff lieferten.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5CH(C_2H_5)C(NO_2)C_6H_5$
N	5.77	5.86 pCt.

Diese Bestimmung zeigte in entscheidender Weise, dass ein Diäthyl-desoxybenzoin absolut nicht vorlag, denn dessen Oxim hätte unter den obigen Verhältnissen nur 24.06 ccm Stickstoff, entsprechend 5.24 pCt., ergeben müssen, während 26.4 ccm erhalten waren.

Da es nicht gelungen war, zwei Wasserstoffatome im Desoxybenzoin durch directen Umtausch zu ersetzen, so wurde versucht, dieses durch die Einwirkung von Halogenalkylen auf substituirte Desoxybenzoinverbindungen zu erreichen.

#### b. Versuche mit Methyl-desoxybenzoin.

3 g Methyl-desoxybenzoin wurden mit einem Molekül Natriumalkoholat (= 0.33 g Natrium) und einem Molekül Isobutylbromid (= 2 g) in Reaction gebracht. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Productes lag bei 53°, sein Siedepunkt bei 317.5—318.5° (corr.), es war also unverändertes Methyl-desoxybenzoin. Bestätigt wurde dies durch die Darstellung der Hydroxylaminverbindung, welche den Schmelzpunkt des Methyl-desoxybenzoinacetoxims (= 120°) zeigte und überdies durch eine Stickstoffbestimmung mit diesem identificirt wurde.

0.17 g Substanz lieferten bei 17° und 755 mm Druck 9.3 ccm Stickstoff.

	Gefunden	f. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H - \overset{\cdot}{C} \cdot C_6H_5$	Berechnet f. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} - \overset{\cdot}{C} \cdot C_6H_5$
		$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ N \cdot OH \end{array}$	$\begin{array}{c} (CH_3)_2 \\   \\ N \cdot OH \end{array}$
N	6.31	6.22	5.20 pCt.

Derselbe Versuch, ein isobutylirtes Methyl-desoxybenzoin zu erhalten, wurde im geschlossenen Rohre bei 150° wiederholt. Allein auch hier konnte aus dem Reactionproduct nur unverändertes Methyl-desoxybenzoin isolirt werden.

#### c. Versuche mit Isobutyl-desoxybenzoin.

3 g Isobutyl-desoxybenzoin wurden mit einem Molekül Natriumalkoholat (= 0.3 g Natrium) und der entsprechenden Menge Isobutylbromid (= 2.1 g) zur Einwirkung gebracht. Der Schmelzpunkt 78° sowie der Siedepunkt 329.5—330.5° (corr.) liessen das erhaltene Product als unverändertes Isobutyl-desoxybenzoin erkennen. Die Analyse der bei 118° schmelzenden Hydroxylaminverbindung desselben bestätigte dies.

0.1962 g Substanz lieferten 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 756 mm Druck.

Gefunden	f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$	Berechnet f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} - \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $(\text{C}_4\text{H}_9)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$
N 5.31	5.24	4.02 pCt.

Desgleichen wurde versucht, Isobutyldesoxybenzoïn durch Einwirkung der entsprechenden Mengen Natriumalkoholat und Benzylchlorid zu benzyliren, aber weder auf dem Wasserbade noch im Rohr bei höherer Temperatur wurde das Isobutyldesoxybenzoïn angegriffen, selbst dann nicht, als es mit einem Ueberschuss des sonst so energisch substituierenden Benzylbromids behandelt wurde.

#### d. Versuche mit Benzyldesoxybenzoïn.

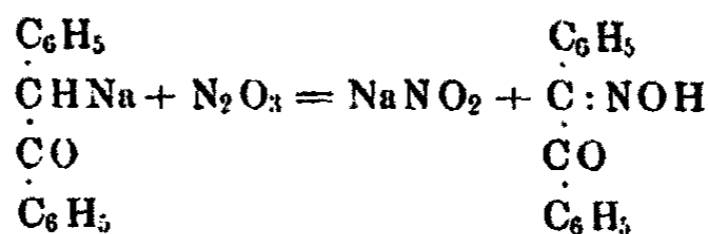
Genau die gleichen Versuche wie mit dem Isobutyldesoxybenzoïn wurden mit dem Benzyldesoxybenzoïn angestellt, aber alle Modificationen — Einwirkung der berechneten oder der doppelten Mengen von Natriumalkoholat und Benzylchlorid bei Wasserbadtemperatur oder im Rohr — waren ohne Erfolg: stets wurde unverändertes Monobenzyldesoxybenzoïn neben Kochsalz und Benzyläther zurückerhalten. Auch das Benzylbromid erwies sich, wie dem Isobutyldesoxybenzoïn gegenüber, so auch hier als wirkungslos.

Das Ergebniss der oben mitgetheilten Versuche, das zweite Methylengstoffatom des Desoxybenzoïns durch einwerthige organische Radicale zu ersetzen, ist, wie ersichtlich, ein durchaus negatives.

#### 5. Einwirkung von salpetriger Säure auf Desoxybenzoïn.

Salpetrige Säure — aus Natriumnitrit und Schwefelsäure entwickelt — wurde im langsamen Strome durch Natriumdesoxybenzoïn geleitet. Nach kurzer Zeit fand unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung von Natriumnitrit eine lebhafte Einwirkung statt, deren Ende erreicht war, wenn keine Absorption von salpetriger Säure mehr erfolgte. Das durch Wasser ausgefällte Reactionsproduct bildete ein zähes, dunkelrothes Oel. Zu seiner Reinigung wird dasselbe zunächst mit verdünnter Natronlauge behandelt, in der es sich mit intensiv gelber Farbe löst. Der Lösung wird durch Aether etwas unangegriffenes Desoxybenzoïn entzogen; darauf wird das Reactionsproduct durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und der ätherische Auszug mit Sodalösung gewaschen, um geringe Mengen von Benzoësäure zu entfernen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches von neuem dem eben beschriebenen Reinigungsprocess unterworfen wird. Nach mehrfacher Wiederholung desselben hinterlässt der Aether das Reactionsproduct als gelbliche Krystallmasse, welche abgepresst und durch oftmaliges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem heissen Alkohol gereinigt wird.

Die reine Verbindung bildet kleine, farblose, flimmernde Blättchen, die bei 134–135° schmelzen. Seiner Entstehung nach ist der Körper als Isonitrosodesoxybenzoïn aufzufassen, wie aus folgender Gleichung hervorgeht.



Die Analyse bestätigte diese Annahme.

0.136 g Substanz gaben 0.3717 g Kohlensäure und 0.062 g Wasser.

0.1628 g Substanz gaben 8.5 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 724 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
C	74.54	74.67 pCt.
H	5.06	4.89 »
N	5.89	6.22 »

Wie aus der Formel der beschriebenen Isonitrosoverbindung ersichtlich, muss dieselbe identisch sein mit dem Monoxim des Benzils, welches bereits früher von M. Wittenberg und V. Meyer<sup>1)</sup> dargestellt ist. In der That zeigen beide Verbindungen gleiche Krystallform, gleichen Schmelzpunkt und dasselbe Verhalten gegen Hydroxylamin. Benzilmonoxim giebt nach Goldschmidt<sup>2)</sup> beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin im geschlossenen Rohre ein Diphenylglyoxim vom Schmelzpunkt 206°. Isonitrosodesoxybenzoïn mit eben demselben Agens eine Verbindung, die bei 205° schmilzt und gleiche Krystallform wie die vorige — kurze Nadeln — besitzt. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Identität des aus Hydroxylamin und Isonitrosodesoxybenzoïn erhaltenen Productes mit dem Diphenylglyoxim von Goldschmidt.

0.1002 g Substanz lieferten 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 757 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
N	11.87	11.67 pCt.

Viel leichter und ergiebiger gestaltet sich die Darstellung des Isonitrosodesoxybenzoïns mittelst Amylnitrit nach der Claisen'schen<sup>3)</sup> Methode. Zu einer Lösung von 0.12 g Natrium in 3–4 g absolutem Alkohol wurden 1 g Desoxybenzoïn und 0.6 g Amylnitrit unter guter Kühlung gegeben, wobei sich das Gemisch hellroth färbte. Nach ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 503.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2778.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 656.

bis zwei Tagen wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, die nahezu klare Lösung mit Aether geschüttelt, darauf angesäuert und abermals mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben 0.7 g fast völlig reine Isonitrosoverbindung, die nur noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt zu werden brauchte.

Nach den Ergebnissen der oben beschriebenen Versuche war anzunehmen, dass die Einwirkung von halogensubstituirten Säureestern auf Desoxybenzoïnatrium ebenso glatt verlaufen würde, wie die der Halogenalkyle.

#### 6. Einwirkung des Monochloressigsäureäthylesters auf Desoxybenzoïnatrium.

Zu 5 g Desoxybenzoïn, 0.7 g Natrium und 7 g Alkohol wurden unter Umschütteln 4 g Monochloressigester gefügt. Unter Abscheidung von Kochsalz trat sofort eine lebhaft e Einwirkung ein, die durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein schweres Oel ab, das mit Aether ausgeschüttelt wurde und nach dem Verdunsten desselben, ohne zu erstarren, zurückblieb. Der angenehm esterartig riechende Körper siedete nicht unzersetzt und wurde daher gleich mit Kalilauge behandelt, um ihn in die freie Säure zu verwandeln. Hierbei schied sich jedoch ein grosser Theil des angewandten Desoxybenzoïns wieder als solches ab, während nur eine geringe Menge des Reactionsproductes von dem Alkali aufgenommen wurde. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung, die zur Reinigung zuvor mehrere Male ausgeäthert war, fiel eine ölige Substanz aus, die nach einiger Zeit erstarrte. Durch mehrfaches Abpressen zwischen Fliesspapier, Auflösen in Kalilauge, Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether und wieder folgendes Ansäuern gelang es, den Körper rein zu erhalten, welcher sich als die gesuchte Desoxybenzoïnessigsäure erwies.

Die reine Säure löst sich leicht in Kalilauge, weniger leicht in Natronlauge und wird durch Ansäuern aus ihrer Lösung in feinen, weissen Nadeln gefällt. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, würfelartigen Krystallen vom Schmelzpunkt 156°. Aus ihrer ammoniakalischen Lösung wird sie durch Silbernitrat als weisses Silbersalz abgeschieden.

0.203 g Substanz gaben 0.5644 g Kohlensäure und 0.1006 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ $CH_2COOH$
C	75.82	75.59 pCt.
H	5.50	5.51 »

Bei der Heftigkeit der Reaction zwischen Desoxybenzoïn und Monochloressigester erscheint die geringe Ausbeute an Säure unter



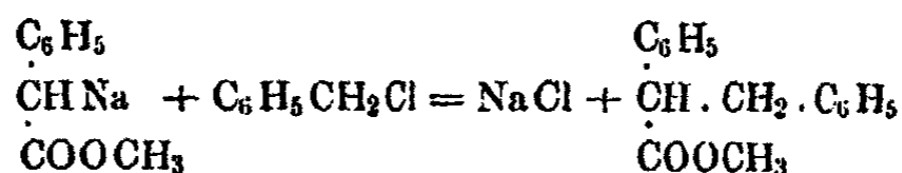
gleichzeitiger Rückbildung von Desoxybenzoïn sehr auffallend, um so mehr, als die erhaltene Desoxybenzoïnessigsäure keineswegs unbeständig gegen Alkalien ist. Mit starker Kalilauge gekocht, zeigt sie keine Veränderung. Die Gewinnung der Säure konnten wir nicht sicher in unsere Gewalt bekommen. Zuweilen wurde sie reichlich — oft aber statt ihrer nur Desoxybenzoïn erhalten. Dagegen reagierten  $\alpha$ -Brom- und  $\beta$ -Jödpropionsäureester, ebenso  $\alpha$ -Brombuttersäureester ganz glatt mit Desoxybenzoïn<sup>1)</sup>.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

236. Alexander Meyer: Ueber Phenyllessigsäure und Benzylcyanid.

(Eingegangen am 3. April.)

In diesen Berichten XX. Jahrgang hat Hr. Professor V. Meyer<sup>2)</sup> eine Mittheilung über die negative Natur der Phenylgruppe gemacht. Auf seine Veranlassung untersuchte ich, ob in der Phenyllessigsäure die Methylengruppe in dem dort gebrauchten Sinne reactionsfähig sei. Zu diesem Zwecke liess ich auf den Methylester der Phenyllessigsäure Natriumalkoholat (1 Atom Natrium in 10 Theilen absolutem Alkohol gelöst) und auf die etwa so entstandene Verbindung  $C_6H_5 \cdot CHNa \cdot COOCH_3$  Benzylchlorid bis zur neutralen Reaction einwirken. Es zeigte sich jedoch, dass eine Umsetzung im Sinne der Gleichung:



nicht eingetreten war. Es hatte sich zwar Kochsalz abgeschieden, daneben aber wurde der Phenyllessigester zurückgewonnen. Dieser Versuch wurde sowohl bei Wasserbadtemperatur, als auch im Rohr bei etwa 150° ausgeführt, doch jedesmal mit demselben negativen Resultate. Da ich vermuthete, dass ich nur wegen des zu wenig sauren Charakters der Phenylgruppe nicht zu dem erwarteten Resultate gelangt war, so wurde der Versuch mit dem Methylester der Dinitrophenyllessigsäure wiederholt. Der saure Charakter der Phenylgruppe

<sup>1)</sup> Vergl. darüber die Mittheilung von Knövenagel in diesem Heft.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 534.

wird ja durch Einführung der 2 Nitrogruppen erhöht, und es war also zu hoffen, dass infolge dessen auch die Methylengruppe reactionsfähig geworden sei.

#### Dinitrophenyllessigsäuremethylester.

Der Ester, welcher meines Wissens bisher noch nicht beschrieben worden ist, wurde nach der allgemeinen Darstellungsweise erhalten, indem Dinitrophenyllessigsäure in Methylalkohol gelöst und gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet wurde, wobei der Ester schon theilweise krystallinisch ausfiel. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der hinterbleibende Krystallbrei wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.198 g der Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 15° und 759 mm Druck 19.5 cem feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_3(NO_2)_2CH_2 \cdot CO_2CH_3$	Gefunden
N 11.66	11.51 pCt.

Der Körper ist leicht löslich in Aether und verdünntem Alkohol und krystallisirt daraus in schönen, gelblichen Nadeln, die den Schmelzpunkt 82° C. zeigen. Durch langsame Krystallisation aus verdünntem Alkohol kann man Krystalle von 10 — 12 cm Länge erhalten. Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Natronlauge oder durch Natriumalkoholat intensiv dunkelbraun bis schwarz gefärbt, indem wahrscheinlich Wasserstoff der Methylengruppe durch Natrium ersetzt wird. Das so entstandene Salz scheint sich aber rasch wieder zu zersetzen.

Um in den so erhaltenen Ester eine Oximidogruppe einzuführen, liess ich auf die alkoholische Lösung des Esters zwei Moleküle Natriumalkoholat und darauf unter Abkühlung salpetrige Säure bis zur Sättigung einwirken. Nach dem Verdunsten des Alkohols schied sich auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wurde. Aus dieser ätherischen Lösung erhielt ich Krystalle, die aber rasch verharzten und nicht rein erhalten werden konnten, so dass der Körper nicht näher untersucht werden konnte.

#### Dinitrophenyllessigsäuremethylesterazobenzol.

Um eine Azoverbindung des Dinitrophenyllessigsäuremethylesters zu gewinnen, wurde 1 g des Esters in 25 g Alkohol gelöst, und 5 g essigsaures Natrium in wenig Wasser hinzugesetzt, wobei sich die Lösung dunkel färbte, wenngleich nicht so intensiv wie beim Zusatz von Natronlauge oder Alkoholat. In dieses Gemisch wurde unter vorsichtigem Abkühlen eine Lösung der berechneten Menge Diazo-

benzolchlorid eingetragen. Es schied sich ein gelber, in Alkohol und Aether löslicher Körper ab, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol reine, bei 182° C. schmelzende, goldgelbe Nadeln lieferte.

#### Stickstoffbestimmung.

0.1426 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt bei 8° C. und 766 mm Druck 19 cem feuchten Stickstoff.

$C_6H_3(NO_2)_2$	
Ber. für $C:N \cdot NH C_6H_5$	Gefunden
$COOCH_3$	
N 16.27	16.22 pCt.

Die nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers, welcher zahlreiche Analoge und Homologe besitzt, hat Hr. Haussknecht übernommen.

#### Benzylirtes Benzylcyanid.

Da bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf den Dinitrophenyllessigsäuremethylester jedesmal ein sich zersetzendes schwarzes Product entstand, so gab ich die Untersuchung des genannten Esters auf und wandte mich dem Benzylcyanid zu. In dieser Verbindung steht ja die Methylengruppe ebenfalls zwischen zwei sauren Gruppen, und es war mithin zu vermuthen, dass der Wasserstoff derselben dadurch einen sauren Charakter angenommen habe. In der That löst sich Natrium im Benzylcyanid auf, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen heftig, wobei sich ein dicker Brei bildet. Natriumalkoholat bewirkt sofort eine rothbraune Färbung.

Ich liess nun auf 1 Molekül Benzylcyanid 1 Atom Natrium, gelöst in 10 Theilen absolutem Alkohol, etwa 1/2 Stunde lang einwirken und erhitze die so erhaltene Natriumverbindung mit der berechneten Menge Benzylchlorid im Rohr einige Stunden lang auf etwa 120°. Es hatte sich Kochsalz abgeschieden, und im Alkohol war ein rothbraunes Oel gelöst. Nach Zusatz von Wasser wurde mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdampft. Am Geruche war leicht zu erkennen, dass noch etwas Benzylchlorid und Benzylcyanid unverändert geblieben war, welche durch fractionirte Destillation entfernt wurden. Bei der weiteren Destillation ging alsdann bis 340° C. ein braunes Oel über, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Wenn nur eine theilweise Krystallisation eingetreten ist, so saugt man das noch vorhandene Oel von der Krystallmasse ab und stellt es über Schwefelsäure; man kann auf diese Weise noch eine erhebliche Menge Krystalle daraus erhalten, so dass schliesslich nur sehr wenig Oel übrig bleibt. Nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier und wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde der Körper in rein weissen Nadeln erhalten, die bei 58° C. schmolzen. Da beim Arbeiten in zu-

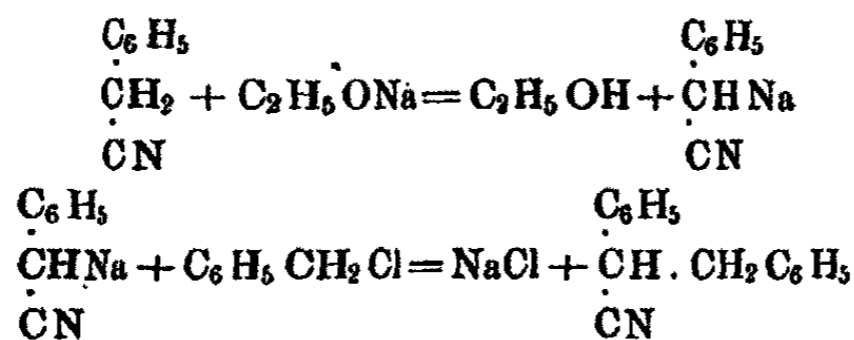
geschmolzenen Röhren nur wenig Ausgangsmaterial auf einmal verarbeitet werden konnte, so wurde der Versuch mit grösseren Quantitäten und in offenen Kolben unter Rückfluss auf dem Wasserbade wiederholt, wobei in der That eine ebenso gute Ausbeute erzielt wurde. Immer aber blieb auch hier wieder ein wenig Benzylchlorid und Benzylcyanid unverändert, ausserdem wurde Benzyläthyläther gebildet. Die im Exsiccator getrockneten Krystalle wurden der Analyse unterworfen.

0.219 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei 13° und 761 mm Druck 12.5 ccm feuchten Stickstoff.

0.2065 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.6563 g Kohlensäure und 0.1189 g Wasser.

Ber. für $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot CN$	Gefunden
N . . . 6.76	6.75 pCt.
C . . . 86.95	86.63 >
H . . . 6.28	6.38 >

Die Einwirkung verlief also nach folgenden Gleichungen:



Das benzylirte Benzylcyanid ist leicht löslich in Aether und verdünntem Alkohol und siedet unzersetzt bei etwa 335° C.

Ich versuchte nun weiter, auch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Benzyl zu ersetzen. Ich liess auf das benzylirte Benzylcyanid in alkoholischer Lösung abermals die berechnete Menge Natriumalkoholat und Benzylchlorid einwirken. Der Versuch wurde sowohl im Rohr bei 130—150° C. als auch bei Wasserbadtemperatur angestellt. In beiden Fällen gelang jedoch eine Ersetzung des zweiten Wasserstoffatoms durch die Benzylgruppe nicht. Auch dann gelang es nicht, als ich direct auf Benzylcyanid zwei Atome Natrium in 20 Theilen absolutem Alkohol gelöst und zwei Moleküle Benzylchlorid einwirken liess, indem nur das einfach benzylirte Benzylcyanid entstand.<sup>1)</sup>

Bei allen diesen Versuchen bildete sich jedesmal in kleiner Menge ein zwischen 250 und 300° C. übergehender Körper, der krystallinisch

<sup>1)</sup> Ueber Methylierung und Benzylirung des Benzylcyanids werde ich später berichten.

erstarrte und sich etwas in Aether, leicht in verdünntem Alkohol und heissem Wasser löste. Aus letzterem bekam ich den Körper in schönen, grossen, weissen Blättchen, die nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt  $156^{\circ}$  zeigten.

#### Stickstoffbestimmung.

0.1836 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei  $17^{\circ}$  und 751 mm Druck 16.5 cem feuchten Stickstoff.

Der Körper ist offenbar das Amid der Phenyllessigsäure, für welches Weddige (*Journ. prakt. Chem.* [2] 7, 100) irrthümlich den Siedepunkt viel zu niedrig — zu  $181-184^{\circ}$  — angegeben hat, dessen Siedepunkt indessen zwischen  $280$  und  $300^{\circ}$  liegt.

Bei der Darstellung des benzylirten Benzylcyanids erhielt ich endlich noch einen dritten Körper. Es hatte sich bei den ersten Versuchen stets etwas Ammoniak entwickelt, dieselben wurden daher bald unterbrochen, um eine weitere Verseifung zu verhüten. Dieselbe kann fast ganz verhütet werden, wenn man die Benzylirung des Benzylcyanids in der Kälte vornimmt und nur zur Vollendung schliesslich 5 Minuten erwärmt. Die Reaction ist dann beendet. Das durch Wasser abgeschiedene Oel wurde, wie oben gesagt, in Aether gelöst und abgehoben. Aus dieser ätherischen Lösung schied sich zuweilen ein reichlicher Krystallbrei ab, der abfiltrirt wurde. In Wasser war derselbe ebenso wie in Aether unlöslich, etwas löslich in sehr viel Alkohol oder Benzol, leicht löslich jedoch in Eisessig. Aus diesem letzteren Lösungsmittel wurden nach wiederholtem Umkrystallisiren schöne, weisse, seidenglänzende Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $182^{\circ}$  lag.

Ich vermuthete, dass dieser Körper das Amid der benzylirten Phenyllessigsäure sei, dass also bereits eine theilweise Verseifung des Benzylbenzylcyanids eingetreten sei. Deshalb suchte ich den Körper weiter zu verseifen, indem ich etwa 1.5 g desselben mit 2 cem concentrirter Salzsäure und 1 cem Wasser im Rohr einen Tag lang auf  $160^{\circ}$  erhitzte.

Ich bekam jedoch so nur in geringer Menge ein schwarzes Oel, das ein Zersetzungsproduct zu sein schien; in der Lösung war Salmiak enthalten.

Die bei  $182^{\circ}$  schmelzenden Nadelchen wurden im Exsiccator getrocknet und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.1935 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt 0.5973 g Kohlensäure und 0.1185 g Wasser.

II. 0.1954 g Substanz gaben 0.5946 g Kohlensäure und 0.1157 g Wasser.

III. 0.1838 g Substanz gaben 0.5718 g Kohlensäure und 0.1134 g Wasser.

IV. 0.1925 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt bei  $12^{\circ}$  und 750 mm Druck 14.5 cem feuchten Stickstoff.

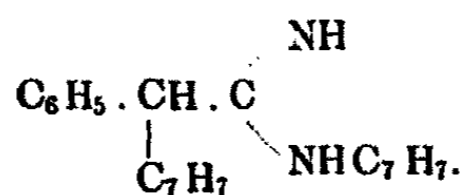
V. 0.1945 g Substanz gaben bei 11° und 751 mm Druck 14.2 ccm feuchten Stickstoff.

VI. 0.0666 g Substanz gaben bei 17° und 746 mm Druck 5.1 ccm feuchten Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	84.18	83.01	84.80	—	—	—	84.00 pCt.
H	6.80	6.55	6.82	—	—	—	6.72 »
N	—	—	—	8.82	8.60	8.72	8.71 »

Nach diesen Analysen kann der vorliegende Körper nicht das Amid der benzylirten Phenyllessigsäure sein, da diese Substanz 80.00 pCt. Kohlenstoff, 6.66 pCt. Wasserstoff und 6.22 pCt. Stickstoff enthalten würde.

Berechnet man aus den im Mittel gefundenen Werthen die einfachste Formel der Körpers, so erhält man  $C_{11}H_{11}N$ . Für diese Formel lässt sich keine annehmbare Strukturformel aufstellen, wohl aber für die doppelt genommene Formel:  $C_{22}H_{22}N_2$ , nämlich:



Diese Formel verlangt folgende Werthe:

	Berechnet	Im Mittel gefunden
C	84.08	84.00 pCt.
H	7.00	6.72 »
N	8.91	8.71 »

Man darf daher nach diesen annähernd übereinstimmenden Zahlen wohl für den Körper die obige Formel wenigstens als möglich ansehen, wenn sie auch keineswegs bewiesen ist.

Die Entstehung des Körpers wäre leicht verständlich: Benzylirtes Benzylcyanid wird durch Ammoniakaufnahme in Amidin verwandelt und dies weiter benzylirt.

#### Benzylphenyllessigsäure.

Das erhaltene benzylirte Benzylcyanid wurde andauernd mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischem Kali gekocht. Nach  $1\frac{1}{2}$  Tagen traten nur noch Spuren von Ammoniak auf, so dass die Verseifung als beendet betrachtet werden konnte. Die erstarrte Masse wurde nunmehr in Wasser gelöst, wobei sich ein dicker Krystallbrei abschied, der abfiltrirt wurde und sich später als das Amid der neuen Säure erwies. Aus dem Filtrate wurde die entstandene Säure durch verdünnte Salzsäure in weissen Flocken abgeschieden und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

0.2115 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.6174 g Kohlensäure und 0.1256 g Wasser.

Ber. für $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 C_6H_5$		Gefunden
COOH		
C	79.64	79.61 pCt.
H	6.19	6.59 »

Die Säure war mithin benzylirte Phenylelessigsäure.

Die Benzylphenylelessigsäure ist eine wohlcharakterisirte Säure; in wässriger Lösung röthet sie Lackmuspapier, sie löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Ebenso ist sie leicht löslich in verdünntem Alkohol und Aether, sowie in viel heissem Wasser, woraus sie in glänzenden, weissen Nadeln krystallisirt, die nach sehr oftmaligem Umkrystallisiren bei  $91^\circ C.$  schmelzen — die rohe Säure schmilzt viel niedriger — und unzersetzt zwischen  $330$  und  $340^\circ$  sieden.

Von Salzen wurden das Silber-, Calcium-, Baryum- und Zinksalz dargestellt und analysirt.

#### Silbersalz.

Das Silbersalz wurde durch Füllen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als ein unlösliches Pulver erhalten, welches sich am Lichte nach und nach schwärzt.

Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure getrocknet.

- I. 0.151 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0483 g Silber.
- II. 0.1972 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0637 g Silber.

Ber. für $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 C_6H_5$		Gefunden	
COOAg		I.	II.
Ag	32.43	31.98	32.30 pCt.

#### Calciumsalz.

Das Calciumsalz wurde durch Kochen mit einer wässrigen Lösung der freien Säure mit reinem Calciumcarbonat und Eindampfen des Filtrates dargestellt. Das Salz bildet schöne, weisse Nadeln, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten, und ist leicht löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol.

Ber. für $\left( \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 C_6H_5 \\ COO \end{array} \right)_2 Ca + H_2O$		Gefunden
$H_2O$	3.54	3.77 pCt.

0.1678 g wasserfreies Salz gaben 0.0190 g Calciumoxyd.

Ber. für $\left( \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 C_6H_5 \\ COO \end{array} \right)_2 Ca$		Gefunden
Ca	8.16	8.10 pCt.

## Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde in derselben Weise dargestellt wie das Calciumsalz. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und bildet weisse Nadeln.

0.2006 g Substanz gaben 0.0795 g Baryumsulfat.

Ber. für	$\left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 \text{Ba}$	Gefunden
Ba	23.33	23.28 pCt.

## Zinksalz.

Auch dieses Salz wurde durch Kochen der freien Säure mit Carbonat erhalten.

Es bildet Krystalle, die in Alkohol, sowie in viel kaltem und wenig heissem Wasser löslich sind.

0.1708 g Substanz gaben 0.0267 g Zinkoxyd.

Ber. für	$\left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 \text{Zn}$	Gefunden
Zn	12.62	12.25 pCt.

## Methylester.

In eine Lösung der Benzylphenyllessigsäure in Methylalkohol wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, ein Theil des überschüssigen Alkohols verdampft, der Ester mit Wasser ausgefüllt und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine krystallinische Masse, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten wurde. Der Ester bildet weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 34° C. liegt.

0.2170 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.6345 g Kohlensäure und 0.1323 g Wasser.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	Gefunden
C	80.00	79.74 pCt.
H	6.66	6.77 »

## Aethylester.

In derselben Weise wie der Methylester wurde der Aethylester erhalten. Derselbe bildet ein Oel, das unzersetzt bei 325° siedet.

0.1761 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.5188 g Kohlensäure und 0.1165 g Wasser.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Gefunden
C	80.31	80.34 pCt.
H	7.08	7.35 »



## Propylester.

Der Propylester wurde ebenso wie die beiden vorigen Ester erhalten. Er bildet ebenfalls ein gelbes Oel, das unzersetzt zwischen 338 und 339° C. siedet.

0.2130 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.6290 g Kohlensäure und 0.1397 g Wasser.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{COOC}_3\text{H}_7$	Gefunden
C	80.59	80.53 pCt.
H	7.46	7.27 »

## Amid.

Wie oben bereits erwähnt, wurde das Amid der Benzylphenyl-essigsäure bei der unvollständigen Verseifung des benzylirten Benzylcyanids erhalten.

Durch Abpressen des erhaltenen Krystallbreies und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden rein weisse Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 133 und 134° lag. Das Amid ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.1870 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben bei 11° und 757 mm Druck 10.1 cem feuchten Stickstoff.

Ber. für	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{CONH}_2$	Gefunden
N	6.22	6.41 pCt.

Als eine Probe des Amids mit Kalilauge verseift wurde, entstand die Benzylphenylessigsäure, welche an der Krystallform und am Schmelzpunkt als solche erkannt wurde.

Durch Oxydation der Benzylphenylessigsäure, die unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommen ward, konnte kein anderes Product als Benzoësäure erhalten werden.

## Isonitrosobenzylcyanid.

Auf die gekühlte alkoholische Lösung von Natriumalkoholat und Benzylcyanid liess ich salpetrige Säure bis zur Sättigung einwirken. Darauf wurde mit Natronlauge versetzt und das unveränderte Benzylcyanid mit Aether ausgezogen. Das gebildete Isonitrosobenzylcyanid wurde nun mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung als rothes Oel ausgefällt und mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erstarrte die Substanz zu gelben Krystallblättchen, die zwischen Fliesspapier abgepresst und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein weiss erhalten wurden.

0.2094 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, 0.5053 g Kohlensäure und 0.0777 g Wasser.

0.2005 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, bei 24° und 749 mm Druck 34.7 ccm Stickstoff, entsprechend 19.11 pCt.

Ber. für	$C_6H_5 \cdot C : NOH$ CN	Gefunden	
		I.	II.
C	65.75	65.81	— pCt.
H	4.10	4.12	— „
N	19.17	—	19.11 „

Das Isonitrosobenzylcyanid ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Aus letzterem krystallisirt es in schönen, weissen Blättchen, die bei 129° schmelzen. In Alkalien löst sich das Isonitrosobenzylcyanid mit gelber Farbe.

#### Silbersalz.

Eine neutrale ammoniakalische Lösung des Isonitrosobenzylcyanids giebt mit Metallsalzen Niederschläge.

Analysirt wurde von diesen Salzen das Silbersalz, welches auf Zusatz von Silbernitrat als Krystallpulver ausfiel.

0.1899 g über Schwefelsäure getrocknet hinterliessen beim Glühen 0.0808 g Silber.

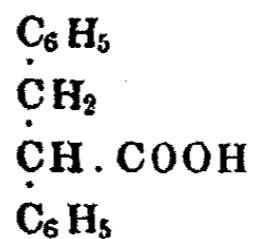
Ber. für	$C_6H_5 \cdot C : NOAg$ CN	Gefunden
Ag	42.68	42.54 pCt.

Das Silbersalz des Isonitrosobenzylcyanids bildet gelbe Kryställchen, die in Wasser nur wenig löslich sind. In die Flamme gebracht, verbrennt es unter schwachem Funkensprühen.

#### Isonitrosophenyllessigsäure.

Durch Verseifung des Isonitrosobenzylcyanids mit alkoholischem Kali erhielt ich eine Säure, die denselben Schmelzpunkt, nämlich 127 bis 128°, und dieselbe Krystallform zeigte, wie die von A. d. Müller dargestellte Oximidophenyllessigsäure<sup>1)</sup>.

Die in dieser Arbeit beschriebene Benzylphenyllessigsäure hat dieselbe Structur, wie die von Wurtz<sup>2)</sup> aus Benzylchlorid und Chlorkohlensäureester dargestellte Dibenzylcarbonsäure



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1619.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 51.

und wie die Phenylhydrozimmtsäure, welche Oglialoro <sup>1)</sup> durch Reduction der Phenylzimmtsäure erhielt. Beide Forscher geben den Schmelzpunkt einige Grade niedriger an, als ich ihn fand. Eine Vergleichung der Säuren mit einander ist im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

**287. Carl Rattner: Zur Kenntnis der negativen Natur organischer Radicale.**

(Eingegangen am 3. April 1888.)

Nachdem im hiesigen Laboratorium die Beobachtung gemacht war, dass sowohl das Desoxybenzoïn wie das Benzylcyanid <sup>2)</sup> ähnliche Reactionsfähigkeit besitzen, wie Malonsäureester und Acetessigester, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer einige Körper von ähnlicher Constitution, wie die oben genannten, auf die Ersetzbarkeit der Wasserstoffatome durch organische Radicale untersucht.

Zuerst studirte ich das Verhalten von Dibenzylketon gegenüber Natriumäthylat. Im Dibenzylketon,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , welches sich vom Desoxybenzoïn,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , nur durch den Mehrgehalt einer Methylene-Gruppe unterscheidet, könnten vielleicht zwei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt werden.

Das Keton bereitete ich, wie üblich, aus phenyllessigsäurem Kalk. Zu seiner Charakterisirung stellte ich das

**Dibenzylacetoxim**

aus dem Keton und salzsaurem Hydroxylamin nach der von Beckmann <sup>3)</sup> modificirten V. Meyer'schen Methode dar.

Es stellt etwas gelblich gefärbte Krystalle dar, die bei  $119.5^{\circ}$  schmelzen.

0.1816 g Substanz gaben bei 755 mm Druck und  $13^{\circ}$  9.4 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $(C_7H_7)_2CNOH$	Gefunden
N 6.22	6.07 pCt.

<sup>1)</sup> Jahresberichte 1878, 821.

<sup>2)</sup> V. Meyer. Diese Berichte XX, 534.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 989.

## Dibenzylketon, Natriumäthylat und Benzylchlorid.

2 At. Natrium wurden in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und 1 Mol. Dibenzylketon hinzugesetzt; zu dem Gemische wurden alsdann 2 Mol. Benzylchlorid zugefügt. Die Masse erwärmt sich sehr stark, und durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade wird die Reaction zu Ende geführt. Nach dem Versetzen mit Wasser scheidet sich eine ölige Masse ab, welche zu einem Krystallbrei erstarrt. Letzterer stellt ein Gemisch von mehreren Körpern dar. Es gelang mir, durch fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol den einen, in Alkohol am schwierigsten löslichen zu isoliren. Diese Substanz stellt weisse, glänzende Kryställchen vom Schmelzpunkte  $121.5^{\circ}$  dar. Unlöslich in Wasser, löst sie sich leicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und kann aus siedendem Alkohol leicht umkrystallisirt werden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.169 g Substanz gaben 0.1124 g Wasser und 0.5562 g Kohlensäure.  
0.1591 g Substanz gaben 0.1031 g Wasser und 0.528 g Kohlensäure.

	Gefunden	
	I.	II.
C	89.8	90.5 pCt.
H	7.4	7.2 »

Das erwartete Keton erfordert einen Kohlenstoffgehalt von 89.2 pCt. und einen Wasserstoffgehalt von 6.7 pCt. Die Analysen stimmen also annähernd, aber nicht ganz scharf auf dibenzylirtes Dibenzylketon:  $C_6H_5 \cdot CH(C_7H_7) \cdot CO \cdot CH(C_7H_7) \cdot C_6H_5$ . Auch konnte die Ketonatur des Körpers nicht näher erwiesen werden, da ich kein Oxim oder Hydrazid aus ihm erhielt; dies könnte indessen etwa durch sein sehr hohes Moleculargewicht erklärt werden. Noch will ich bemerken, dass die Analysen — vielleicht zufällig — genau auf eine Formel:  $C_{42}H_{40}O$  stimmen, welche 90 pCt. Kohlenstoff und 7.2 pCt. Wasserstoff verlangt.

Wendet man bei der Reaction Isobutylbromid anstatt Benzylchlorid an, so erhält man ein bei der Destillation sich zersetzendes Oel.

## Versuch mit Diphenylessigester.

Der nächste Versuch sollte zeigen, wie sich der Wasserstoff in der Methenylgruppe verhält, wenn der Kohlenstoff derselben mit einer Carboxyl- und zwei Phenylgruppen gebunden ist. Ich wählte hierzu den Diphenylessigsäuremethylester,  $(C_6H_5)_2CH \cdot COOCH_3$ .

Der bis jetzt noch nicht dargestellte Ester ward z. Th. aus Diphenylessigester mittelst Salzsäure und Holzgeist, anderen Theils aus dem Silbersalz und Jodmethyl erhalten. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkte  $59-60^{\circ}$ .

0.175 g Substanz gaben 0.1008 g Wasser und 0.5101 g Kohlensäure.

Ber. für $(C_6H_5)_2 \cdot CHCOOCH_3$		Gefunden
C	79.64	79.49 pCt.
H	6.2	6.4 »

Diphenyllessigsäuremethylester, Natriumäthylat und Jodmethyl.

Der Versuch wurde wie mit dem Dibenzylketon ausgeführt. Die Reactionsproducte waren Jodnatrium, unveränderter Ester, etwas Diphenyllessigsäure (und wohl auch Methyläthyläther). Eine Methylierung gelingt also beim diphenylirten ebensowenig wie beim monophenylirten Essigäther.

Methylmandelsäuremethylester, Natriumäthylat und Isobutylbromid.

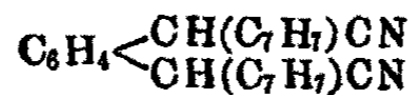
Nachdem der phenylirte und zweifach phenylirte Essigäther als nicht reactionsfähig erkannt, war es interessant, den hydroxyirten Phenyllessigester zu prüfen. Um störenden Wirkungen des Hydroxyls zu begegnen, wurde statt seiner (des Mandelsäureäthers) die methylierter Verbindung  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot COOCH_3$  angewandt.

Mit Natriumäthylat und Isobutylbromid behandelt, verhält er sich so wie der Diphenyllessigsäureester; ein Theil des Esters wird zersetzt. Der Wasserstoff der Methenylgruppe wird hier, wie beim Diphenyllessigsäureester nicht ersetzt.

Es wurde nunmehr ein Versuch mit dem *p*-Xylylencyanid ausgeführt, einem Körper, der nach seiner Constitution dem Benzylcyanid sehr nahe steht. Es zeigte sich hierbei, dass sich in ihm zwei Wasserstoffatome durch Benzyl ersetzen lassen.

*p*-Xylylencyanid, Natriumäthylat und Benzylchlorid.

Der Versuch wurde wie mit dem Dibenzylketon ausgeführt. Nach dem Versetzen mit Wasser scheidet sich eine ölige Masse ab. Dieselbe wurde mit Wasser über freiem Feuer gekocht, um den nebenbei sich bildenden Benzyläthyläther zu entfernen. Nachdem der Geruch nach letzterem verschwunden ist, giesst man das überschüssige Wasser ab und trocknet des Oel im Vacuum über Schwefelsäure. Dabei wird es hart und nimmt das Aussehen eines gelblich gefärbten Harzes an, welches das dibenzylirte *p*-Phenylendiessigsäurenitril von der Formel



darstellt.

0.197 g Substanz gaben bei 751 mm Druck und 16° 13 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2$	Gefunden
N 8.3	7.6 pCt.

Das Cyanid wird durch Kochen mit concentrirter Kalilauge in die *p*-Phenylendibenzyl-diessigsäure umgewandelt.

5 g Cyanid wurden mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Kalilauge gekocht, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte. Man löst das gebildete Kaliumsalz in viel Wasser und fällt durch Salzsäure. Die freie Säure fällt als harzige Masse aus. Zu ihrer Reinigung suspendirt man sie in Wasser und kocht mit gefällttem Calciumcarbonat; aus dem Calciumsalz wird die freie Säure darauf durch Salzsäure gefällt. Nach 4—5maliger Wiederholung des Processes erhält man die reine Säure als mikrokristallinisches, weisses Pulver, welches bei 251° schmilzt. Unlöslich in Wasser, löst sie sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Von den Salzen stellte ich das Baryum und Silbersalz dar.

#### Baryumsalz.

Die Säure wird mit Baryumcarbonat gekocht, die Flüssigkeit vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirt und zur Trockene verdampft. Man erhält auf diese Weise das Baryumsalz als blättrige krystallinische Masse, welche sich aus Wasser schlecht umkrystallisiren lässt.

0.4192 g der scharf getrockneten Substanz gaben mit Schwefelsäure gefällt 0.1904 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{24}H_{20}O_4Ba$	Gefunden
Ba 26.9	26.7 pCt.

#### Silbersalz.

Man erhält es durch Füllen einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat. Es stellt ein weisses Pulver dar, welches sich am Lichte schwärzt.

I. 0.181 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0659 g Silber.  
II. 0.272 g » » » » » 0.0986 g »

Berechnet	Gefunden	
für $C_{24}H_{20}O_4Ag_2$	L.	II.
Ag 36.73	36.42	36.25 pCt.

Das neutrale Natronsalz gab mit Kupfersulfat eine grüne Fällung, mit Sublimat eine weisse Fällung, mit Bleiacetat eine weisse Fällung und mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

## Nebenproduct.

Bei der Darstellung des Xylylcyanides aus Cyankalium und *p*-Xylylendibromid oder Chlorid erhält man ausser dem Cyanid noch einen amorphen Körper, dessen Menge von der Dauer der Reaction und noch anderen Bedingungen abhängt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löst er sich in heissem Phenol und in heisser Schwefelsäure, aus welchen Lösungsmitteln er durch Wasser, Alkohol oder Natronlauge wieder ausgefällt wird. Die Analyse der amorphen und kaum zu reinigenden Substanz ergab annähernd die empirische Formel  $C_{14}H_{11}N_2$ .

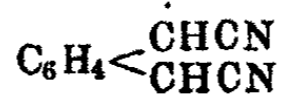
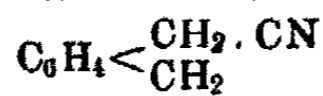
I. 0.134 g Substanz gaben 0.0699 g Wasser und 0.394 g Kohlensäure.

II. 0.055 g Substanz gaben 0.03 g Wasser und 0.159 g Kohlensäure.

III. 0.112 g Substanz gaben 13.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 755 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	81.14	80.23	78.8	— pCt.
H	5.32	6.8	6.06	— »
N	13.5	—	—	13.64 »

Vielleicht ist seine Constitutionsformel folgende:



Die Bildung eines solchen Körpers könnte erklärt werden durch Condensation dreier Moleküle Cyanid unter Austritt von zwei Molekülen Blausäure. Es spricht hierfür erstens, dass sich bei der Reaction Blausäure entwickelt, und zweitens, dass die Menge dieses Körpers mit der Dauer der Reaction zunimmt, also der Körper erst secundär aus dem Cyanid zu entstehen scheint. Die Verbindung ist absolut nicht reactionsfähig, weshalb nichts sicheres über ihre Constitution gesagt werden kann. Beim Schmelzen mit Kali verbrennt dieselbe und nur Spuren werden verseift.

Isopropylphenylketon, Natriumäthylat und Benzylchlorid.

Ob sich der Wasserstoff der Methenylgruppe vertreten lässt, wenn der Kohlenstoff einerseits mit dem negativen Benzoyl, andererseits mit zwei aliphatischen Alkylen verbunden ist, suchte ich an dem Isopropylphenylketon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \begin{array}{l} \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right. \end{array}$ , festzustellen. Der Versuch, wie mit dem Dibenzylketon ausgeführt, ergab ein negatives Resultat. Das Keton wurde, wie alle Ketone, von Natriumäthylat angegriffen, der Wasserstoff der Methenyl-Gruppe wurde aber nicht ersetzt.

## Desoxybenzoïn- und Chlorkohlensäuremethylester.

Der Methylenwasserstoff des Desoxybenzoïns ist bis jetzt nur durch Alkoholradicale ersetzt worden; um zu prüfen, ob das Desoxybenzoïn sich ebenso mit gechlorten Estern umsetzt, wurde die Einwirkung von Methylchlorocarbonat auf Natriumdesoxybenzoïn untersucht. Wegen der Zersetzbarkeit der Chlorkohlensäureester durch Alkohol konnte hier nicht in alkoholischer Lösung operirt werden. Da nun aber alkoholfreies Natriumdesoxybenzoïn sich nicht erhalten lässt, habe ich folgenden Weg eingeschlagen. Natrium wurde in Alkohol gelöst (derselbe muss vollkommen absolut sein), der Alkohol verdampft und der Rückstand im Oelbade auf 200° im Wasserstoffstrome erhitzt; dann wurde Desoxybenzoïn, in Aether gelöst, der Masse zugefügt und abermals auf 200° erhitzt. Mit dem Erhitzen muss man aufhören, sobald weisse Nebel im Kölbchen auftreten.

Man überschichtet nun das trockne Salz mit Aether, giebt einen grossen Ueberschuss von Methylchlorocarbonat hinzu und führt die schon in der Kälte beginnende Reaction auf dem Wasserbade zu Ende. Auf Zusatz von Wasser erhält man ein Oel, welches mit Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wird. Da die Eigenschaften des Oels eine Reinigung ausschliessen, wurde es nach dem völligen Trocknen analysirt. Die Abwesenheit von Chlor wurde zuvor nachgewiesen.

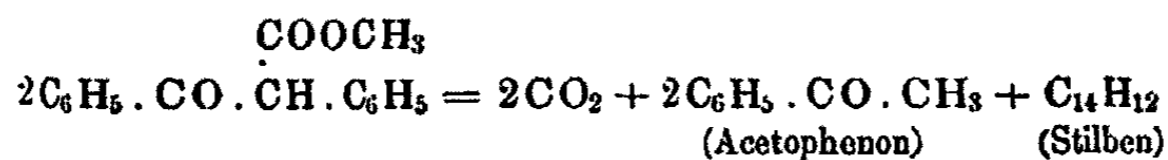
- I. 0.182 g Substanz gaben 0.5105 g Kohlensäure und 0.0836 g Wasser.  
 II. 0.1633 g Substanz gaben 0.4574 g Kohlensäure und 0.07642 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH < \begin{matrix} COOCH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$		I.	II.
C	75.59		76.49	76.4 pCt.
H	5.51		5.12	5.2 »

Das Oel stellt also den erwarteten Phenylbenzoylessigsäuremethylester dar. Der Mehrgehalt an Kohlenstoff ist vielleicht einer Spur darin enthaltenen Stilbens zuzuschreiben, welches sich bei jeder Erwärmung des Oels bildet. Destillirt man den Aether, so entweicht Kohlensäure und neben einer geringen Menge eines Oeles und etwas Benzoësäure geht

## Stilben

über. Die Bildung dieses Körpers könnte auf verschiedene Art erklärt werden. Vielleicht geht die Reaction im Sinne folgender Gleichung vor sich:





Das neben dem Stilben sich bildende Oel liess sich durch Hydroxylamin in eine feste stickstoffhaltige Substanz überführen, die vielleicht Acetophenonoxim war; jedoch liess sich die Identität wegen der Unreinheit und der geringen Menge der Substanz nicht feststellen. Dem Stilben ist immer eine schwer zu entfernende Spur Desoxybenzoïn beigemengt, wie es auch die Analyse bestätigte. Die Eigenschaften des erhaltenen Stilbens stimmten durchaus mit den allbekannten überein.

0.1522 g Substanz gaben 0.0905 g Wasser und 0.5145 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{14}H_{12}$	Gefunden
C	93.33	92.2 pCt.
H	6.67	6.6 »

Wendet man Aethylchlorocarbonat bei der Reaction an, so geht die Bildung des Stilbens schon während derselben vor sich und man erhält direct grosse Mengen dieses Körpers, neben sehr wenig Oel. Versetzt man den Desoxybenzoïncarbonester (Desylameisenester) mit alkoholischem Kali in der Kälte, so erstarrt die Masse nach einigen Tagen und aus der Krystallmasse liessen sich Desoxybenzoïn, Benzoïn und Benzhydrol isoliren. Die Entstehung der beiden zuerst genannten Körper ist leicht verständlich, Benzhydrol bildet sich wohl infolge complicirterer Zersetzungen.

Das Benzhydrol wurde durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt.

0.151 g Substanz gaben 0.091 g Wasser und 0.4679 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CH(OH)C_6H_5$	Gefunden
C	84.78	84.45 pCt.
H	6.53	6.7 »

Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. V. Meyer, meinen Dank auszusprechen für die gütigen Rathschläge, die er mir bei der Ausführung der Arbeit in so reichem Maasse zu Theil werden liess.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

**238. W. Schneidewind: Versuche über Substituierbarkeit organischer Verbindungen, die negative Radicale enthalten.**

(Eingegangen am 3. April.)

Vor einiger Zeit hat V. Meyer <sup>1)</sup> in einer Mittheilung über die negative Natur organischer Radicale gezeigt, dass Benzylcyanid und Desoxybenzoïn mit derselben Leichtigkeit mit Natriumalkoholaten und Jodalkylen reagiren, wie der Acetessigester und Malonsäureester. Es gelang, in diesen beiden Körpern ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Benzyl und andere organische Radicale zu ersetzen. Das Benzylcyanid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ , und das Desoxybenzoïn,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , enthalten nur eine Methylengruppe und dieselbe ist direct mit zwei negativen Radicalen verbunden; es war nun zu untersuchen, wie sich zwei miteinander verbundene Methylengruppen zwischen verschiedenen negativen Radicalen verhalten, und lag des Weiteren die Frage nahe, ob sich zwei Methylengruppen ebenso verhalten, wie zwei Methenylgruppen. Die zur Lösung dieser Fragen angestellten Versuche mögen im Folgenden beschrieben werden.

**Verhalten des Zimmtsäurenitrils gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.**

Es wurde zunächst die Reactionsfähigkeit des Nitrils der Zimmtsäure,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CN$ , untersucht, welches sich vom Benzylcyanid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ , dadurch unterscheidet, dass es statt der Methylengruppe zwei Methenylgruppen enthält, von denen jede mit je einem negativen Radicale direct in Verbindung steht. Zu einem Molekül des Nitrils wurde ein Atom Natrium im zwölffachen Gewichte Alkohol und ein Molekül Benzylchlorid gegeben. Nachdem auf dem Wasserbade bis zur neutralen Reaction gekocht war, wurde der Alkohol abgedampft, das Product mit Wasser ausgefällt und mit Aether aufgenommen. Bei der Destillation wurde indessen nur der bei  $185^\circ$  siedende Benzyläthyläther und unverändertes, zwischen  $250$  bis  $255^\circ$  übergehendes Zimmtsäurenitril erhalten, mithin war es nicht gelungen, ein Wasserstoffatom der Acetylengruppe im Zimmtsäurenitril durch Benzyl zu ersetzen.

**Verhalten des Phenylpropionsäurenitrils gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.**

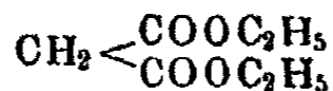
Schiebt man in das Molekül des Benzylcyanids,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ , noch eine Methylengruppe ein, so entsteht das Phenylpropionsäurenitril,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2944.

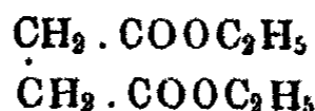
welches an Stelle der zwei Methenylgruppen des Zimmtsäurenitrils zwei Methylengruppen enthält. Bei der Behandlung mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid verhielt sich dieser Körper genau so, wie das Zimmtsäurenitril, d. h. bei der Destillation des Reactionsproductes gingen nur Benzyläthyläther und das ursprüngliche Nitril über.

**Verhalten des Bernsteinsäureesters gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.**

Die grosse Reactionsfähigkeit des Malonsäureesters



liess die Untersuchung des Bernsteinsäureesters



auf sein Verhalten gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid wünschenswerth erscheinen, da ja möglicherweise die beiden Carbonylgruppen dieser Verbindung mehr acidificirend auf die Methylengruppen wirken konnten, als die Cyangruppe im Verein mit der Phenylgruppe im Phenylpropionsäurenitril. Wird Bernsteinsäureester unter den beim Zimmtsäurenitril angegebenen Verhältnissen mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid behandelt, so scheidet sich bereits beim Zusatz der Natriumalkoholatlösung ein dicker Niederschlag ab, der an der Luft zerfliesst und durch Wasser sogleich unter Rückbildung des Esters zersetzt wird. Die sofortige Entstehung dieser wahrscheinlich additionellen Verbindung lässt die Bildung des erwarteten benzylirten Derivates nicht zu Stande kommen, auch nicht, wenn man unter Druck bei höherer Temperatur arbeitet. Es wurde stets der bei 216° siedende Bernsteinsäureester neben Benzyläthyläther zurückerhalten.

**Verhalten des Lävulinsäureesters gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.**

Durch Einschubung einer Methylengruppe in das Molekül des Acetessigesters,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , erhält man den Lävulinsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Dieser Körper verhält sich gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid genau wie Bernsteinsäureester. Es entsteht hier ebenfalls beim Zusatz der Natriumalkoholatlösung ein Niederschlag, der von gelber Farbe ist, im Uebrigen aber dieselben Eigenschaften besitzt, wie der oben beschriebene, welcher aus dem Bernsteinsäureester entsteht. Auch hier wurde im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur operirt, dabei aber stets neben Benzyläthyläther der bei 200—201° siedende Lävulinsäureester zurückerhalten.

### Verhalten des Benzalacetophenons gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

Die grosse Reaktionsfähigkeit des Desoxybenzoïns,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2C_6H_5$ , gab Veranlassung auch das Benzalacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ , auf die Substituierbarkeit seines Methenylwasserstoffs zu untersuchen. Diese Verbindung, welche nach Claisen<sup>1)</sup> durch Condensation von Acetophenon und Bittermandelöl bei Gegenwart von Natriummethylat erhalten wurde, unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung vom Desoxybenzoïn in derselben Weise, wie das Zimmtsäurenitril vom Benzylecyanid. Aber auch hier fand keine Einwirkung des Natriumalkoholats und Benzylchlorides statt, sondern nach dem Abdestilliren des gebildeten Benzyläthyläthers krytallisirte aus dem Rückstand das unveränderte Benzalacetophenon aus. Es verhalten sich demnach die beiden Methenylgruppen zwischen einer Carbonyl- und einer Phenylgruppe ebenso, wie zwischen zwei Phenylgruppen.

### Benzylacetophenon.

Tritt in das Molekül des Desoxybenzoïns noch eine zweite Methylengruppe neben die erste, so entsteht das Benzylacetophenon,  $C_6H_5 \cdot COCH_2 \cdot CH_2C_6H_5$ , ein Körper, der möglicherweise eine ähnliche Reaktionsfähigkeit wie das Desoxybenzoïn zeigen konnte. Da sich die Verbindung nicht aus Phenylpropionsäurechlorid und Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium gewinnen liess, so wurde sie aus dem Benzalacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ , durch Reduction mit Zink und Eisessig dargestellt. Das Benzalacetophenon wurde in Eisessig gelöst und Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Nach drei- bis vierstündigem Kochen wurde das Reactionsproduct mit Wasser ausgefällt, zur Entfernung des Eisessigs wiederholt mit Wasser ausgewaschen, in Aether gelöst und von dem anhaftenden Zinkstaub und einem hochschmelzenden, in Aether fast unlöslichen Condensationsproducte abfiltrirt. Da der Körper aus der ätherischen Lösung nicht krytallisirt und nicht gänzlich von dem im Aether spurenweise gelösten Condensationsproducte getrennt werden konnte, so wurde der in Aether lösliche Theil der Destillation unterworfen, wobei der hochschmelzende Körper zurückblieb und reines Benzylacetophenon oberhalb  $360^\circ$  unzersetzt überging. Dasselbe erstarrte sofort und bildete nach mehrmaligem Umkrytallisiren aus Alkohol schöne, glänzende Blättchen, welche bei  $72-73^\circ$  schmolzen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.2630 g Substanz gaben 0.8296 g Kohlensäure und 0.1565 g Wasser.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 657.

	Berechnet	Gefunden
für $C_8H_8 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$		
C	85.71	86.03 pCt.
H	6.67	6.62 »

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium wird das Keton zu Kohlensäure und Benzoesäure oxydirt.

#### Darstellung des Oxims.

Das Oxim des Benzylacetophenons wurde erhalten, indem man ein Molekül des Ketons mit einer Lösung von zwei Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Kali in einem Gemisch von 2 ccm Wasser und 2 ccm Alkohol zwei Tage am Rückflusskühler kochte. Das Product wurde mit Wasser ausgefällt, mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in feinen Nadeln, die bei  $87^\circ$  schmelzen.

0.1293 g Substanz gaben 7.2 ccm feuchten Stickstoff bei  $15^\circ$  und 754 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
für $C_8H_8 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$		
NOH		
N	6.22	6.49 pCt.

Die Phenylhydrazinverbindung wurde als gelbes Oel erhalten, welches sich an der Luft braun färbte und nicht näher untersucht wurde.

#### Isonitrosobenzylacetophenon.

Zur Darstellung der Isonitrosoverbindung des Benzylacetophenons wurden nach Claisen<sup>1)</sup> zu einer Lösung von zwei Atomen Natrium in der zwanzigfachen Menge Alkohol zwei Moleküle Amylnitrit in kleinen Portionen und darauf das Keton gegeben.

Nach zweitägigem Stehen hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet, worauf der ganze Inhalt des Gefäßes mit Wasser versetzt und der in Wasser nicht lösliche Theil in Aether aufgenommen wurde. Aus der wässrigen Lösung liess sich ein Theil der gebildeten Isonitrosoverbindung durch Eisessig oder Mineralsäuren ansfällen, während der andere Theil beim Verdunsten der ätherischen Lösung in prachtvollen Krystallen erhalten wurde. Der Körper schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $125-126^\circ$ , ist schwach gelb gefärbt und leicht löslich in Alkohol und Aether. In Alkalien löst er sich mit gelber Farbe und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder ausgeschieden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 656.

0.1705 g Substanz gaben 8.9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 758 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH_2C_6H_5$	
	NOH	
N	5.86	6.01 pCt.

Mithin war nur eine Isonitrosogruppe in den Körper eingetreten, obwohl zwei Moleküle Amylnitrit angewandt worden waren.

#### Nitrosirung des Dibenzylketons.

Um zu sehen, ob nicht in dem isomeren Dibenzylketon,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , beide Methylengruppen substituierbar seien, wurde in gleicher Weise das Verhalten desselben gegen salpetrige Säure geprüft. Das in reichlicher Menge sich abscheidende, rothe, an der Luft sofort zerfließende Salz wurde wiederholt mit grösster Sorgfalt mit Eiswasser und Eisessig behandelt, doch schied sich immer auf Zusatz von Eisessig unter Zersetzung ein schwarzbraunes Oel von sauren Eigenschaften ab. Aus dem ätherischen Auszug wurde eine geringe Menge eines in langen Nadeln krystallisirenden, bei 107–108° schmelzenden Körpers erhalten, der jedoch mit keiner der erwarteten Isonitrosoverbindungen identificirt werden konnte. Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben nämlich 13 pCt. Stickstoff, während die Monosonitrosoverbindung 5.86 pCt., die Diisonitrosoverbindung 10.44 pCt. Stickstoff verlangt.

#### Verhalten des Benzylacetophenons gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

Um zu prüfen, ob das Benzylacetophenon, welches sich zum Desoxybenzoïn verhält wie das Phenylpropionsäurenitril zum Benzylcyanid, sich gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid ebenso indifferent erweist wie das genannte Nitril, wurde in derselben Weise verfahren, wie beim Zimmtsäurenitril angegeben ist.

Nach dem Abdestilliren des auch hier in reichlicher Menge entstandenen Benzyläthyläthers krystallisirte aus dem Rückstand das unveränderte Keton vom Schmp. 72–73°. Auch im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur war der Verlauf der Reaction kein anderer. Mithin lässt sich auch im Benzylacetophenon der Wasserstoff der Methylengruppen nicht durch Alkyle und ähnliche organische Radicale substituiren.

Da im Nitril der Diphenyllessigsäure,  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CH \cdot CN$ , das Wasserstoffatom der Methenylgruppe durch Benzyl ersetzt werden kann, so wurde auch das analog constituirte Nitril der Dibenzyllessigsäure,  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CN$ , in den Kreis der Untersuchung gezogen.

## Dibenzylessigsäurechlorid.

5 g der Dibenzylessigsäure, durch Destillation der Dibenzylmalonsäure erhalten, wurden in 15 g Chloroform gelöst und zu der abgekühlten Lösung die äquimolekulare Menge Phosphorpentachlorid zugefügt, darauf nach beendigter Reaction noch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als sich Salzsäure entwickelte. Nachdem das Chloroform unter vermindertem Druck abdestillirt war, hinterblieb das Chlorid beim Erkalten als hellgelbe Krystallmasse.

## Dibenzylessigsäureamid.

Zur Darstellung des Amides wurde das warme Chlorid mit kohlen-saurem Ammonium verrieben, zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaksalzes das Amid wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen und schliesslich aus Alkohol oder heissem Wasser umkrystallisirt. Dasselbe bildet weisse Nadeln, die bei 128—129° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heissem Wasser.

0.1477 g Substanz gaben 8.0 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 741 mm Druck.

Berechnet		Gefunden
für $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CONH}_2$		
N	5.86	6.09 pCt.

## Dibenzylessigsäurenitril.

Zu einem Molekül Phosphorpentachlorid, das in Phosphoroxychlorid gelöst war, wurde ein Molekül des Amides gegeben, und als bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung mehr stattfand, wurde, so lange sich noch Salzsäure entwickelte, auf dem Wasserbade erwärmt. Das hellbraune Reactionsproduct wurde dann portionsweise in Eiswasser gegossen, mit demselben zur Zerstörung des Oxychlorides tüchtig geschüttelt und die fest gewordene Masse abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Nitril ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Es krystallisirt in weissen Blättchen; aus langsam verdunstenden Lösungen erhält man es in prachtvollen Tafeln, die nicht ganz scharf bei 89—91° schmelzen.

0.1788 g Substanz gaben 10.1 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 745 mm Druck.

Berechnet		Gefunden
für $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CN}$		
N	6.33	6.62 pCt.

## Verhalten des Dibenzylessigsäurenitrils gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

Als das Nitril auf dem Wasserbade in offenen Gefässen oder bei höherer Temperatur im Rohr mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid behandelt wurde, krystallisirte aus dem gebildeten Benzyläthyläther der Ausgangskörper in grossen Tafeln wieder aus. Es war mithin auch

bei diesem Körper nicht möglich, den Wasserstoff der Methenylgruppe durch Benzyl zu ersetzen.

Das Resultat entspricht ganz den vorangegangenen Ergebnissen, die wiederholt constatirten, dass negative Radicale in dieser Stellung nicht hinreichend acidificirend wirken können, um eine Substitution in Methenyl- bzw. Methylengruppen zu ermöglichen.

#### Benzylcarbylamin.

War es im Benzylcyanid,  $C_6H_5 \cdot CH_2CN$ , wohl in erster Linie die Cyangruppe, die dasselbe so reactionsfähig machte, so musste es von Interesse sein, zu untersuchen, wie sich die Isocyangruppe unter denselben Bedingungen verhalten würde.

Zu diesem Zwecke wurde das bisher unbekannte isomere Benzylcarbylamin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NC$ , dargestellt. Ganz reines Benzyljodid, durch längere Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 auf Benzylchlorid krystallisirt erhalten, wurde in reinem Toluol mit dem doppelten Gewichte trockenen Cyansilbers drei bis vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach beendigter Reaction wurde abfiltrirt, der Rückstand wiederholt mit Aether ausgewaschen, getrocknet und mit heisser, concentrirter Cyankaliumlösung versetzt, wobei eine ziemlich lebhafte Reaction eintrat, indem die entstandene Doppelverbindung von Benzylcarbylamin und Cyansilber zersetzt wurde und sich auf der Oberfläche des Wassers ein braunes Oel von dem nicht zu verkennenden, furchtbaren Geruche der Carbylamine abschied. Das Oel wurde in Aether aufgenommen, getrocknet und der Destillation unterworfen. Ein grosser Theil desselben destillirte bei  $220-221^\circ$ , dann stieg das Thermometer langsam bis auf  $231^\circ$ , den Siedepunkt des Benzylcyanids. Demnach war das Destillat vermuthlich ein Gemisch von Benzylcarbylamin und Benzylcyanid. Um das erstere als solches nachzuweisen, und um zu sehen, in welchem Verhältnisse sich beide Körper gebildet hatten, wurde das erhaltene Oel mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $180^\circ$  erhitzt, wobei aus dem Benzylcyanid Phenyllessigsäure, aus dem Carbylamin Benzylamin entstehen musste.

Der grösste Theil des Oels löste sich unter Erwärmung in der Salzsäure, was die Bildung des Benzylformamids,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COH$ , vermuthen liess. Nach dreistündiger Einwirkung wurde der Inhalt des Rohrs, welcher zum grössten Theil fest geworden war, mit Wasser versetzt, in welchem sich fast Alles löste, der nicht gelöste Theil dagegen in Aether aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirte Phenyllessigsäure, während sich nach Uebersättigung der sauren, wässrigen Lösung mit Kali auf der Oberfläche ein Oel vom Geruch der Amine abschied. Dasselbe siedete bei  $183^\circ$ , der Siedetemperatur des Benzylamins.



Nach den erhaltenen Mengen von Benzylamin und Phenyllessigsäure zu urtheilen, enthielt das aus Jodbenzyl und Cyansilber gewonnene Gemisch der beiden Nitrile grösstentheils Benzylcarbylamin.

Die Stickstoffbestimmung des Benzylcarbylamins ergab:

0.2777 g Substanz gaben 28.66 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NC$	Gefunden
N	11.97	12.02 pCt.

#### Verhalten des Benzylcarbylamins gegen Natriumalkoholat und Benzylchlorid.

Auf das Gemisch der beiden Nitrile liess man in der beim Zimmtsäurenitril angegebenen Weise Natriumalkoholat und Benzylchlorid einwirken. Nachdem neutrale Reaction eingetreten war, wurden die entstandenen Producte mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der ganze Rückstand in der oben angegebenen Weise mit concentrirter Salzsäure behandelt. Waren beide Nitrile benzylirt worden, so musste hierbei das benzylirte Benzylcyanid die von Alexander Meyer dargestellte benzylirte Phenyllessigsäure,

$C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ , das benzylirte Benzylcarbylamin aber das

benzylirte Benzylamin,  $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ , liefern; hatte sich da-

gegen das Benzylcarbylamin der Reaction entzogen, so musste sich statt der letztgenannten Verbindung das gewöhnliche Benzylamin,  $C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ , vorfinden. Letzteres war der Fall. Dem sauren Reactionproduct wurde durch Aether benzylirte Phenyllessigsäure und Benzyläthyläther entzogen, während aus dem in wenig Wasser gelösten Rückstand durch Kali ein Amin abgeschieden wurde, welches bei der Destillation den Siedepunkt des Benzylamins, 183°, nicht überstieg. Um ganz sicher zu sein, wirklich nichts anderes als Benzylamin in Händen zu haben, wurde das Platindoppelsalz der Base dargestellt und analysirt.

0.1262 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0398 g Platin.

	Ber. für $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	31.47	31.54 pCt.

Im Benzylcarbylamin nimmt die Isocyangruppe der Phenyl- und Methylengruppe gegenüber dieselbe Stellung ein, wie die Cyangruppe im Benzylcyanid. Da nun in letzterer Verbindung sich der Methylenwasserstoff mit der grössten Leichtigkeit durch Benzyl und andere Radicale ersetzen lässt, im Benzylcarbylamin aber, wie der beschriebene Versuch lehrt, nicht, so folgt daraus, dass die Isocyangruppe nicht die negative Natur der Cyangruppe besitzt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

**239. V. Pöpcke: Ueber die Substituierbarkeit des Benzols und einiger Analogen des Desoxybenzols und Benzolcyanids.**

(Eingegangen am 3. April.)

Bereits im vorigen Jahrgange dieser Berichte hat Hr. Prof. V. Meyer<sup>1)</sup> in einer Abhandlung über die negative Natur organischer Radicale kurz mitgeteilt, dass Versuche im Gange seien, eine Reihe dem Benzolcyanid und Desoxybenzol homologer Körper auf die Acidität der Wasserstoffatome ihrer Methylengruppen zu prüfen, und dass auch das Benzol in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen sei.

Dieselben sind inzwischen zum Abschluss gelangt, und die Resultate derselben mögen hier in Kürze folgen.

**I. Substitution der drei isomeren Toluencyanide.**

Zunächst wurden einige Versuche mit den drei isomeren Toluencyaniden angestellt, um festzustellen, welchen Einfluss eine Methylgruppe im Benzolkern durch ihre verschiedene Stellung gegenüber der Methylengruppe bei der Substituierung etwa ausüben würde. Die Anstellung dieser Versuche war nothwendig geworden, nachdem sich gezeigt hatte, dass z. B. der Eintritt einer Methylgruppe in die Methylengruppe des Desoxybenzols dessen Substituierbarkeit räthselhafterweise aufhebt; es war daher zu prüfen, wie in anderer, möglichst verschiedenartiger Stellung eingeführte Methylgruppen wirken würden.

Die drei genannten Verbindungen wurden aus den drei Xylole durch Vermittelung der Toluylbromide in der Weise dargestellt, dass die Einwirkungsproducte von Brom auf die Kohlenwasserstoffe direct mit der entsprechenden Menge Cyankali umgesetzt wurden, um so möglichst die Berührung mit den die Augen ausserordentlich angreifenden Dämpfen der Toluylbromide zu vermeiden.

Die Ausbeute betrug in allen Fällen circa 80 pCt. von dem angewandten Gewicht der Kohlenwasserstoffe.

Alle drei Isomeren erwiesen sich bei der Behandlung mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid der Substitution zugänglich, und der Verlauf der Reaction war in allen drei Versuchsreihen der nämliche, nur war die Ausbeute an benzylirtem Cyanid in der Orthoreihe etwas geringer als in den isomeren.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Ein Molekül des betreffenden Toluencyanids wurde zu einer Lösung von einem Molekül Natrium in der zehnfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gesetzt, wobei eine intensive Braunfärbung eintrat. Nachdem das Gemisch kurze Zeit erwärmt war, wurden anderthalb

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2944.

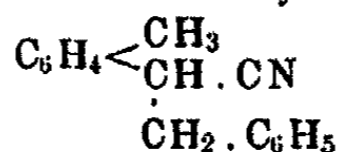
Moleküle Benzylchlorid portionsweise hinzugesetzt. Manchmal trat hierbei die Reaction von selbst ein, zuweilen musste sie aber durch Erwärmen eingeleitet werden. Immerhin darf man das Chlorid nur in kleinen Portionen zusetzen, da sonst die Reaction zuweilen so stürmisch wird, dass der ganze Inhalt des Kolbens herausgeschleudert wird.

Nach etwa einer Stunde zeigte die Flüssigkeit neutrale Reaction und am Boden des Gefässes hatte sich Kochsalz reichlich abgeschieden.

Das Product wurde darauf mit Wasser versetzt, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung gut mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um als Nebenproduct auftretende Amide zu entfernen, der Aether verjagt und das hinterbleibende Oel fractionirt.

Es wurden so neben unverändertem Benzylchlorid viel Benzyläthyläther und ein weingelbes Oel erhalten, das in allen drei Fällen circa 100° höher siedete als die Ausgangssubstanz und das gesuchte benzylirte Cyanid darstellte.

Benzylirtes *m*-Tolylcyanid



Diese Verbindung bildete anfangs ein bei 350—360° unter geringer Zersetzung siedendes Oel, das durch Nichts zum Krystallisiren gebracht werden konnte, bis es nach Verlauf eines halben Jahres plötzlich erstarrte. Die Krystalle wurden abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bilden schöne, rechteckige Tafeln, welche bei 53° schmelzen.

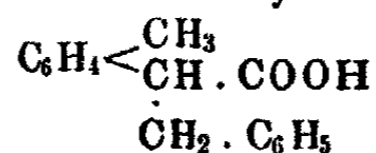
Dass der Körper das erwartete *m*-Tolylcyanid war, wurde durch eine Stickstoffbestimmung erwiesen.

0.3180 g Substanz gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 747 mm Druck.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N	Gefunden
N 6.34	6.57 pCt.

Durch Verseifen mit Alkali erhält man aus dem Cyanid die

benzylirte *m*-Toluylessigsäure



Dieselbe wurde in bekannter Weise isolirt und bildete anfangs ein braunes Oel, das nach vierzehntägigem Stehen erstarrte. Durch Abpressen und Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle konnte die Säure leicht rein weiss erhalten werden, doch behielt sie

die unangenehme Eigenschaft, sich aus allen Lösungsmitteln als Oel abzuscheiden, um erst nach mehreren Tagen wieder zu einer strahlig krystallinischen, weissen, glasharten Masse zu erstarren. Sie besass indessen einen constanten Schmelzpunkt von 79—80°, während die entsprechende Toluyllessigsäure bei 61° schmilzt. Die Säure löst sich leicht in Alkalien und Ammoniumcarbonat.

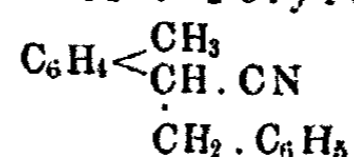
#### Silbersalz.

Das Silbersalz wurde durch Umsetzung des Ammonsalzes mit Silbernitrat als weisser, käsiger Niederschlag erhalten, der mit Wasser andauernd ausgewaschen werden muss. Das Salz gleicht äusserlich vollkommen dem Chlorsilber, färbt sich am Licht rasch violett und ist in Wasser völlig unlöslich.

0.3825 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.1197 g Silber.

Berechnet für $C_{16}H_{15}AgO_2$		Gefunden
Ag	31.12	31.29 pCt.

#### Benzylirtes o-Tolylcyanid



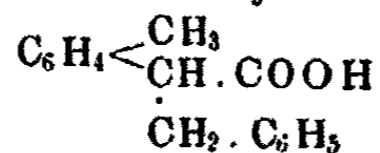
wurde in ganz analoger Weise als weingelbes Oel gewonnen, welches bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, unter gewöhnlichem Druck zwischen 340—350° nicht ganz unzersetzt siedet, im Vacuum jedoch völlig unzersetzt übergeht.

0.2853 g Substanz gaben 15.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 753 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N$		Gefunden
N	6.34	6.27 pCt.

Durch Verseifung des Cyanids wurde die

#### benzylirte o-Toluyllessigsäure



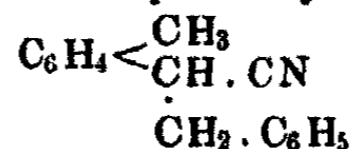
gewonnen, welche anfangs ebenfalls ein braunes Oel bildete, jedoch nach wenigen Tagen erstarrte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden konnte.

Man erhält die Säure auf diese Weise in auffallend grossen, schön ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 95.5°, während die entsprechende Toluyllessigsäure bei 88—89° schmilzt.

#### Silbersalz.

Das Silbersalz wurde in derselben Weise gewonnen, wie dasjenige der isomeren Säure, und gleicht demselben in jeder Beziehung.

0.5271 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.1646 g Silber.  
 Berechnet für  $C_{16}H_{15}AgO_2$       Gefunden  
 Ag    31.12                              31.23 pCt.

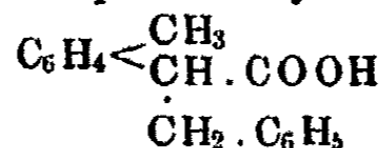
Benzylirtes *p*-Tolylycyanid

wurde in analoger Weise wie die Isomeren gewonnen; der oberhalb 300° übergehende Antheil des Reaktionsgemisches erstarrte jedoch sofort in der Vorlage und konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, langen, weissen Nadeln erhalten werden, die bei 79° schmelzen, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem weniger löslich sind.

0.2547 g Substanz gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 741 mm Druck.

Berechnet für  $C_{16}H_{15}N$       Gefunden  
 N    6.34                              6.33 pCt.

Durch Verseifen der Verbindung erhält man auch die entsprechende Säure; die

Benzylirte *p*-Tolylessigsäure

Auch diese Säure wurde anfangs als braunes Oel gewonnen, welches jedoch nach kurzer Zeit erstarrte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleine Krystallwarzen übergeführt wurde, die bei 105° schmolzen, während der Schmelzpunkt der entsprechenden Tolylylsäure bei 91° liegt. In Alkohol und Aether ist der Körper leicht löslich.

Das

## Silbersalz

gleichet den Salzen der isomeren Säuren vollkommen.

0.4830 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.1509 g Silber.

Berechnet für  $C_{16}H_{15}AgO_2$       Gefunden  
 Ag    31.12                              31.25 pCt.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Stellung der Methylgruppe ohne Einfluss auf die Substituierbarkeit der Tolylycyanide ist.

Die Einführung einer zweiten Alkylgruppe in das Cyanid gelang nicht, in völliger Uebereinstimmung mit der Beobachtung von A. Meyer, dass auch im Benzylcyanid sich nur ein Methylenwasserstoff durch Benzyl ersetzen lässt.

## II. Versuche zur Substituierung des Benzöins.

Ein naher Verwandter des Desoxybenzöins ist das Benzöin,



welches sich von ersterem nur dadurch unterscheidet, dass in ihm ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Hydroxyl ersetzt ist.

Es war zu erwarten, dass durch die schwachsaure Hydroxylgruppe die Acidität des zweiten Methylenwasserstoffatoms erhöht würde, statt dessen ergab sich aus den nachfolgenden Versuchen unzweifelhaft, dass dies nicht nur nicht der Fall ist, sondern dass durch den Eintritt der Hydroxylgruppe die Substituierbarkeit des Desoxybenzöins — im hier gebrauchten Sinne — gänzlich aufgehoben ist, genau so wie es nach Oelkers nicht möglich ist, nach Einführung eines Alkyls in das Desoxybenzöin auch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe durch ein organisches Radical zu ersetzen.

Natriumalkoholat konnte auf zwei verschiedene Weisen auf Benzöin wirken, indem entweder der Körper



oder aber



gebildet wurde, welche dann durch Halogenalkyle in die Verbindungen



beziehungsweise



umgewandelt werden konnten. Es konnten aber auch beide Reactionen gleichzeitig stattfinden und zur Bildung zweifach substituierter Benzöine von der Form



führen.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden 3 g Benzöin in 30 g siedendem absoluten Alkohol gelöst und 0.46 g Natrium in 5 g absolutem Alkohol in der Hitze zugefügt.

Es trat augenblicklich eine intensiv braunviolette Färbung ein, und die heisse Lösung erstarrte in wenigen Sekunden zu einem dicken, bläulichen Brei, der beim Kochen krystallinische Structur annahm und sich rasch entfärbte, um bei der Berührung mit der Luft sofort wieder blaugrau anzulaufen.

Es hatte demnach augenscheinlich eine Einwirkung des Natriumalkoholats auf das Benzöin stattgefunden.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 5 g Isobutylbromid versetzt und gekocht, aber weder verschwand die alkalische Reaction, noch änderte der Krystallbrei sein Aussehen im geringsten. Von Zeit zu Zeit herausgenommene Proben regenerirten auf Zusatz von Wasser stets

unverändertes Benzoin. Je länger jedoch das Kochen fortgesetzt wurde, desto unreiner erwies sich das letztere. Diese Verunreinigung konnte leicht durch Eindampfen des Reaktionsgemisches und Ausschütteln mit Aether isolirt werden, da das an Natrium gebundene Benzoin von letzterem nicht aufgenommen wird.

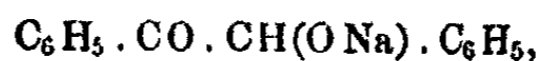
Das erhaltene Product erwies sich nach Analyse und Schmelzpunkt als nicht ganz reines Benzil.

Demnach war keine der erwarteten Reactionen eingetreten, sondern es hatte nur unter dem Einfluss des Natriumalkoholats eine Oxydation des Benzoin's zu Benzil stattgefunden.

Eine Wiederholung des Versuches, wobei die Lösung so stark verdünnt wurde, dass die Natriumverbindung des Benzoin's nicht ausfiel, hatte keinen besseren Erfolg.

Um den oxydirenden Einfluss des Natriumalkoholats auszuschliessen, wurde versucht, metallisches Natrium direct in einer siedenden Lösung von Benzoin in Benzol aufzulösen, um dann auf die entstandene Natriumverbindung mit einem Alkylbromid einzuwirken. Der Versuch misslang jedoch, da sich das Natrium sofort mit einer dichten Schicht von Benzoinnatrium überzog und dadurch jede weitere Einwirkung verhindert wurde.

Augenscheinlich waren die bisher mitgetheilten Versuche an dem eigenthümlichen Verhalten der Natriumverbindung des Benzoin's gegen Halogenalkyle gescheitert. Die Natur dieser Natriumverbindung festzustellen gelang nicht, da mehrere Alkalibestimmungen, die mit dem durch Auswaschen mit Aether leicht zu isolirenden Körper unternommen wurden, völlig von einander abweichende Resultate ergaben. In allen Fällen wurde jedoch der Natriumgehalt ganz bedeutend höher gefunden als der Verbindung



deren Bildung doch am wahrscheinlichsten war, zukommt. Möglicherweise geht daher obiger Körper theilweise additionelle Verbindungen mit Natriumalkoholat ein.

Um diesem störenden Umstande zu begegnen, lag es nahe, nicht von dem Benzoin selbst, sondern von einem Aether oder Ester desselben auszugehen. Da die Ester bekannt und leicht darzustellen sind, so wurde ihnen der Vorzug gegeben.

Für den Versuch wurde der nach der Vorschrift von Zinin<sup>1)</sup> sehr bequem zu gewinnende Acetylerster gewählt, der übrigens nicht, wie in der Literatur angegeben ist, bei 75°, sondern bei 83° schmilzt. Dieser Schmelzpunkt wurde bei wiederholter Darstellung und Reinigung stets wiedergefunden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 104, 120.

Der Substitutionsversuch wurde analog den früheren vorgenommen, jedoch wurde dabei der Essigester auf Zusatz von Natriumalkoholat fast augenblicklich vollkommen verseift, weswegen auch auf diesem Wege kein Resultat zu erlangen war.

Unter diesen Umständen bot die Anwendung eines Alkyläthers des Benzoïns mehr Aussicht auf Erfolg.

Limpricht<sup>1)</sup> giebt bereits an, den Aethyläther des Benzoïns durch Erhitzen von Benzoïn mit alkoholischer Kalilauge erhalten zu haben, diese Reaction ist aber so eigenthümlich und überdies der Aether, falls er sich wirklich auf diese Weise bilden sollte, so schwierig zu isoliren, dass es sich empfahl, einen anderen Weg zur Gewinnung eines Aethers, und zwar des Isobutyläthers, einzuschlagen.

Je 10 g Benzoïn, 2.5 g Natrium, in 20 g Alkohol gelöst, und 20 g Isobutylbromid wurden im zugeschmolzenen Rohr vier Stunden auf 150° erhitzt. Das Reactionsproduct bestand aus einem krystallinischen und einem öligen Theil, welch' letzterer mit Aether aufgenommen wurde. Der zurückbleibende krystallinische Körper besass das Aussehen und den Schmelzpunkt des Benzoïns, seine Lösung in Alkohol erstarrte mit Natriumalkoholat, und mit Acetylchlorid gab er schon bei längerem Stehen in der Kälte das bei 83° schmelzende Acetylderivat des Benzoïns. Die Substanz war mithin unverändertes Benzoïn.

Die ätherische Lösung des Oeles wurde fractionirt, der über 300° siedende Antheil gesondert aufgefangen und in eine Kältemischung gestellt, wobei nach einiger Zeit noch eine grosse Menge Benzoïn auskrystallisirte. Um das Oel möglichst vollkommen von letzterem zu trennen, wurde das Gemisch mit der dreifachen Menge Ligroïn verdünnt und bei Winterkälte längere Zeit sich selbst überlassen. Da das Benzoïn in stark abgekühltem Ligroïn äusserst wenig löslich ist, so gelang es auf diese Weise, dasselbe bis auf geringe Spuren zu entfernen. Die hinterbleibende Lösung wurde darauf im Vacuum fractionirt und so ein schwach weingelbes Oel isolirt, das bei 110 mm Druck zwischen 240—245° unzersetzt siedete, das spec. Gewicht 1.1 besass und auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnte.

Da der Körper wahrscheinlich nicht absolut chemisch rein war, so wurde von einer directen Analyse abgesehen, jedoch nach der Vorschrift, welche V. Meyer und H. Goldschmidt für die Darstellung des Benzoïnoxims gegeben haben, sein

#### Hydroxylaminderivat

gewonnen und, obwohl dasselbe gleichfalls ein Oel bildete, der Stickstoffgehalt desselben bestimmt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 65.



0.3823 g Substanz gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{21}NO_2$	Gefunden
N	4.95	4.58 pCt.

Um schliesslich die Natur des Aethers ganz sicher zu stellen, wurde derselbe durch sechsständiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° gespalten. Hierbei entstand einerseits Benzil, — bekanntlich das Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Benzoin, — andererseits ein äusserst leicht flüchtiges Oel, welches deutlich den Geruch der Halogenalkylverbindungen besass.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass das Einwirkungsproduct von Isobutylbromid und Natriumalkoholat auf Benzoin wirklich der Benzoinbutyläther war.

Dieser Aether wurde nun in der oben beschriebenen Weise mit Benzylchlorid und Natriumalkoholat behandelt, das resultirende Product zeigte jedoch dieselbe Beschaffenheit und den gleichen Siedepunkt wie der Ausgangskörper.

Auch in diesem Falle war demnach die Substitution nicht gelungen, und es kann angesichts der mitgetheilten Versuche nicht bezweifelt werden, dass sich der Methylenwasserstoff des Benzoin durch Alkyle und ähnliche organische Radicale nicht ersetzen lässt.

### III. Substitution einiger dem Desoxybenzoin analoger Ketone.

Wie mehrfach erwähnt, lässt sich im Desoxybenzoin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch organische Radicale, wie z. B. Benzyl ersetzen. Um die Frage zu entscheiden, ob diese Eigenschaft allen Ketonen zukomme, in denen sich eine Methylengruppe zwischen einer Carbonyl- und einer Phenylgruppe befindet, wurden folgende Ketone einer diesbezüglichen Untersuchung unterworfen:

Diphenylbenzylketon,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ;

Naphtylbenzylketon,  $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ;

Fluorylbenzylketon,  $C_{13}H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ;

Acenaphtylbenzylketon,  $C_{12}H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

Sämmtliche Ketone wurden aus Phenyllessigsäurechlorid und dem entsprechenden Kohlenwasserstoff mit Hilfe der Friedel-Crafts'schen Synthese gewonnen. Es wurde ein Molekül des Säurechlorids und ein Molekül Kohlenwasserstoff in Schwefelkohlenstoff gelöst, darauf dem Gemisch portionsweise Aluminiumchlorid zugesetzt, bis keine Einwirkung mehr stattfand, endlich zur Vollendung der Reaction einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die

Isolirung der Ketone war je nach ihrer Natur verschieden, ebenso die Ausbeuten, wie dies bei der Beschreibung der einzelnen Körper näher angegeben ist.

**Diphenylbenzylketon,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .**

Das Einwirkungsproduct des Phenyllessigsäurechlorids auf das Diphenyl bildete einen grünlichen, zähen Brei, der auf Zusatz von Wasser eine lehmartige Farbe annahm. Nach dem Kochen mit Salzsäure und Waschen mit Natronlauge und Wasser blieb ein gelbes Pulver zurück, das sorgfältig getrocknet und dann direct destillirt wurde. Der Siedepunkt überstieg sofort  $360^\circ$ , und in die Vorlage destillirte ein schön weingelbes Oel, das in kurzer Zeit erstarrte.

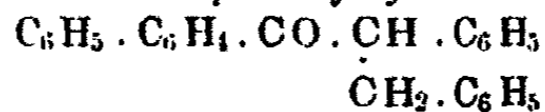
Das Destillat wurde aus wenig Eisessig umkrystallisirt, mit siedendem Aether extrahirt, um den grössten Theil des überschüssigen Kohlenwasserstoffs auszulaugen, und dann mit Wasserdämpfen behandelt, um die letzte Spur des Diphenyls zu verjagen. Der Rückstand wurde dann wiederholt aus einer grossen Menge siedenden Alkohols umkrystallisirt und so die neue Verbindung rein erhalten. Dieselbe krystallisirt aus Eisessig und Alkohol in glänzenden Blättchen, welche unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und schwer löslich in kaltem Alkohol sind, etwas leichter in heissem. Der Schmelzpunkt liegt bei  $150^\circ$ . Man erhält ungefähr das Gewicht des angewandten Kohlenwasserstoffs an Keton.

I. 0.2538 g Substanz gaben 0.8180 g Kohlensäure.

II. 0.3013 g Substanz gaben 0.9733 g Kohlensäure und 0.1643 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O$	Gefunden	
		I.	II.
C	88.24	87.89	88.10 pCt.
H	5.88	—	6.06 »

**Benzylirtes Diphenylbenzylketon**

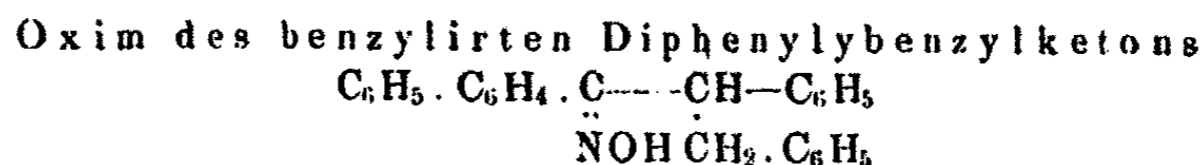


Diese Verbindung wurde durch Behandlung des einfachen Ketons mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung gewonnen. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt, worauf das benzylirte Keton mit Benzylchlorid gemischt als Oel ausfiel, jedoch sehr bald erstarrte und durch oftmaliges Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol gereinigt werden konnte. Es wurde so in langen, weissen Nadeln erhalten, welche in Alkohol sehr schwer löslich sind und bei  $158^\circ$  schmelzen.

0.2234 g Substanz gaben 0.7343 g Kohlensäure und 0.1251 g Wasser.

Ber. für C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> O		Gefunden
C	89.50	89.64 pCt.
H	6.08	6.22 »

Da die procentische Zusammensetzung der neuen Verbindung von der der alten nicht sehr erheblich abweicht, so war es wünschenswerth, noch sicherer nachzuweisen, dass eine Benzylirung des Ausgangsproductes stattgefunden habe. Zu diesem Zweck wurde das entsprechende Oxim dargestellt.



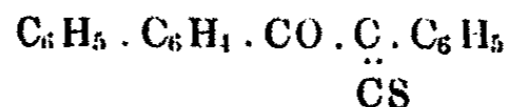
Zur Gewinnung des Oxims wurde das Keton mit einem Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure 5 Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres bestand nach der Reaction aus einer grünen, schleimigen Masse, in welche feine Krystallnadeln eingebettet waren. Letztere erwiesen sich als das gesuchte Oxim, welches bei 175° schmilzt, in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und in feinen Nadeln krystallisirt.

0.1638 g Substanz gaben 5.8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 758 mm Druck.

Berechnet für C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> NO		Gefunden
N	3.71	3.97 pCt.

Das Oxim des nicht benzylirten Ketones verlangt dagegen 4.88 pCt. Stickstoff.

Auch mit Thiophosgen reagirt das Keton unter Bildung eines Körpers, dessen Analyse auf die Formel



schliessen lässt.

Die Reaction verläuft wie bei der Anwendung von Benzylchlorid, nur bedeutend stürmischer; zugleich mit dem gebildeten Kochsalz fällt ein citronengelbes Pulver aus, das durch Waschen mit Wasser vom Kochsalz getrennt werden kann.

Dieser Körper ist intensiv gefärbt, und ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Chloroform sehr schwer löslich. Durch diese letzte Eigenschaft kann er leicht vollkommen von etwa beigemengtem Keton befreit werden, da dieses in Chloroform sehr leicht löslich ist. Man erhält den Körper aus diesem Lösungsmittel in krystallinischen Flocken, die langsam erweichend, erst jenseits 320° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper

mit intensiv grüner Farbe, welche jedoch bald durch Anziehen von Feuchtigkeit durch violett in roth übergeht.

0.0518 g Substanz gaben 0.0379 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{21}H_{14}OS$		Gefunden
S	10.19	10.04 pCt.

Naphtylbenzylketon,  $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

Dieser Körper ist bereits von Graebe und Bungener<sup>1)</sup> dargestellt worden und wurde nach der Vorschrift dieser Forscher gewonnen, nur wurde auch in diesem Falle in Schwefelkohlenstofflösung gearbeitet, da das Aluminiumchlorid auf das directe Gemisch von Säurechlorid und Naphtalin nur schlecht wirkt.

Die Substitutionsversuche bei diesem Keton waren insofern nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet, als die Einwirkungsproducte der Halogenalkyle — Aethylbromid, Isobutylbromid und Benzylchlorid — in Gestalt von Oelen erhalten wurden, die zwar destillirbar waren, aber selbst in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether nicht erstarrten.

Ebenso wenig gelang es krystallinische Oxime dieser Substitutionsproducte zu erhalten.

Da die Körper nicht genügend gereinigt werden konnten, so gaben die Analysen natürlich auch keine scharfen Resultate.

Dass aber eine Substitution stattgefunden hatte, wird durch die veränderte Natur der Verbindungen sehr wahrscheinlich.

Ein sicherer Beweis aber dafür, dass das Naphtylbenzylketon auch Wasserstoffatome besitzt, ergibt sich aus der Thatsache, dass es mit Thiophosgen reagirt, allerdings auch unter Erzeugung eines öligen Productes, welches jedoch eine intensive Schwefelreaction liefert.

Fluorylbenzylketon,  $C_{13}H_9 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

Die Isolirung dieser Verbindung aus dem Einwirkungsproduct von Phenyllessigsäurechlorid auf Fluoren geschah in derselben Weise wie die des Diphenylbenzylketons, nur ist die Destillation des Productes ziemlich schwierig, da durch Abgabe von Wasser förmliche Explosionen hervorgerufen werden.

Die Ausbeute ist äusserst schlecht und beträgt nur 5 pCt. von dem angewandten Kohlenwasserstoff an reinem Keton. Versuche, dasselbe ohne Destillation zu isoliren, um eine grössere Ausbeute zu erzielen, schlugen völlig fehl.

Der Körper krystallisirt in kleinen, rein weissen Tafeln, die bei  $156^{\circ}$  schmelzen und in Aether sowie in kaltem Alkohol schwer löslich sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII. 1078.

0.1830 g Substanz gaben 0.5933 g Kohlensäure und 0.0919 g Wasser.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O$		Gefunden
C	88.73	88.42 pCt.
H	5.63	5.58 »

Durch Behandlung des Ketons mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung und Ausfällen des Productes mit Wasser wurde das



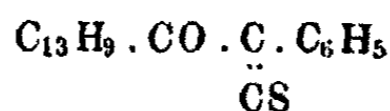
gewonnen, welches aus Alkohol in feinen, filzigen Nadeln krystallisirt.

Dieselben schmelzen bei 149—150° und sind in Aether fast unlöslich, in Alkohol selbst in der Siedehitze ausserordentlich schwer löslich. Aus einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt das Keton erst nach 24stündigem Stehen vollkommen wieder aus.

0.1625 g Substanz gaben 0.5348 g Kohlensäure und 0.0879 g Wasser.

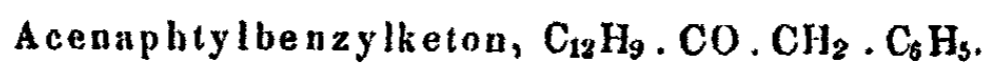
Berechnet für $C_{28}H_{22}O$		Gefunden
C	89.84	89.75 pCt.
H	5.88	6.01 »

Das Fluorylbenzylketon reagirt ebenfalls mit Thiophosgen. Man erhält ein orangegelbes Pulver, welches in Alkohol und Aether unlöslich, in Chloroform, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich ist, sich aber auf keine Weise umkrystallisiren lässt. Eine völlige Reinigung des Körpers war nicht möglich, und es wurde daher von einer Analyse Abstand genommen. Da jedoch der Körper eine intensive Schwefelreaction gab, so kann man wohl nicht daran zweifeln, dass er der vom Diphenylbenzylketon sich ableitenden Schwefelverbindung analog zusammengesetzt ist, mithin der Formel



entspricht.

Bei einem Versuch, das Oxim des benzylirten Fluorylbenzylketons darzustellen, wurde allerdings die Bildung einer stickstoffhaltigen Substanz bei einer Temperatur von 180° im Rohr beobachtet, dieselbe war aber vollkommen harzig.



Diese Verbindung wurde aus dem Einwirkungsproduct des Phenyl-essigsäurechlorids auf Acenaphten in der beschriebenen Weise isolirt, nur musste am Ende die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung ausschliesslich durch mehrstündiges Behandeln mit Wasserdämpfen von dem beigemengten Kohlenwasserstoff befreit werden, da das Keton sich in seinen Löslichkeitsverhältnissen vom Acenaphten wenig unterscheidet.

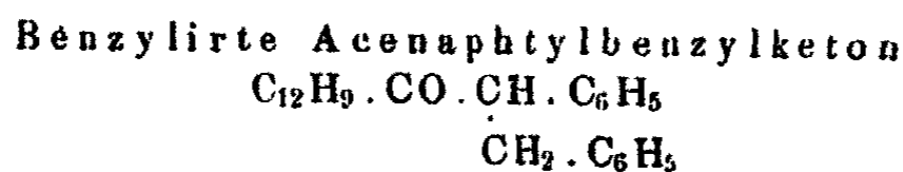
Aus Alkohol erhält man den Körper in schwach gelb gefärbten, centimeterlangen Blättern, welche bei  $114^{\circ}$  schmelzen und in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich sind.

Die Ausbeute betrug etwa 30 pCt. des angewandten Kohlenwasserstoffs.

0.1666 g Substanz gaben 0.5370 g Kohlensäure und 0.0893 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O$	Gefunden
C	88.23	87.93 pCt.
H	5.88	5.94 »

Natriumalkoholat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung verwandeln das Keton in das



Versetzt man das Reactionsproduct mit Wasser, so fällt ein Oel aus, welches durch Wasserdämpfe leicht von beigemengtem Benzylchlorid befreit werden kann. Der zurückbleibende Antheil beginnt nach etwa zwei Tagen langsam zu erstarren und lässt sich durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen. Der Körper besitzt grosse Neigung, sich aus seinen Lösungen zuerst als Oel auszuscheiden, um dann später zu krystallisiren. Man kann dies vermeiden, indem man genügend verdünnte Lösungen anwendet und dann durch einen eingeworfenen Krystall die Krystallisation einleitet.

Durch derartiges wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schöne, schwachgelbe Nadeln erhalten, die dem Benzoin sehr gleichen und den constanten Schmelzpunkt  $104^{\circ}$  besitzen.

0.2531 g Substanz gaben 0.8298 g Kohlensäure und 0.1394 g Wasser.

	Ber. für $C_{27}H_{22}O$	Gefunden
C	89.50	89.41 pCt.
H	6.08	6.12 »

Die Darstellung eines krystallinischen Oxims gelang leider nicht.

Bei sämtlichen untersuchten Ketonen war die gleichzeitige Substitution der zweiten Wasserstoffatome nicht zu erreichen.

Am Schluss dieser Arbeit möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. V. Meyer, meinen Dank auszudrücken für die gütigen Rathschläge, die er mir zu Theil werden liess, und das Entgegenkommen, das er mir alle Zeit bewiesen hat.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

240. E. Knoevenagel: Beiträge zur Kenntniss der negativen Natur organischer Radicale.

(Eingegangen am 3. April.)

Im Anschluss an die Mittheilungen, welche von V. Meyer im vorigen Jahrgange dieser Berichte<sup>1)</sup> »über die negative Natur organischer Radicale« veröffentlicht sind, sei es mir gestattet, die Resultate einiger Untersuchungen ausführlich wiederzugeben, welche sich auf die genannte Frage beziehen und an den citirten Orten bereits in Kürze angedeutet worden sind.

Diese l. c. besprochenen Erscheinungen veranlassten die experimentelle Prüfung der Frage, welchen Einfluss nur eine Cyangruppe ohne weitere negative Radicale an demselben Kohlenstoffatom auszuüben vermöge. Es war denkbar, dass eine Nitrilgruppe schon, ähnlich der Nitrogruppe, den Wasserstoffatomen an demselben Kohlenstoffatom saure Eigenschaften ertheilte, und man durfte weiter hoffen, diese Eigenschaft hier wie beim Benzylcyanid zu Synthesen benutzen zu können. Vermuthungen dieser und namentlich letzterer Art haben sich aber durchaus nicht bestätigt, wie

Versuche mit dem Acetonitril und Isobuttersäurenitril ergaben.

Zu einem Molekül Acetonitril fügte ich ein Molekül Natriumalkoholat und liess dann ein Molekül Benzylchlorid bei Wasserbadtemperatur darauf einwirken, um möglicherweise ein benzylirtes Acetonitril zu erhalten. Nach dem Eintritt neutraler Reaction wurde das Product in Wasser gegossen, das ausfallende Oel mit Aether aufgenommen, durch Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die Hauptmenge ging von 175—186° — dem Siedepunkte des Benzyläthyläthers (185°) — über und enthielt keinen Stickstoff. Es war also Wechselwirkung zwischen Natriumalkoholat und Benzylchlorid, und nicht die erwartete Reaction mit Acetonitril eingetreten.

Durch directe Einwirkung metallischen Natriums auf Acetonitril, welches in viel wasserfreiem Benzol gelöst war, gelangte ich ebenfalls nicht zum Ziele, da sich stets Kyanmethin bildete.

Auch das Isobuttersäurenitril erwies sich nicht als reactionsfähiger, denn nach der Behandlung der Substanz mit gleichen Molekülen Natriumalkoholat und Benzylchlorid ging fast die gesammte Menge gleichfalls zwischen 170—190°, davon das meiste bei 185°, über, und sowohl diese Fraction wie eine geringe von 190—220° folgende erwiesen sich als stickstofffrei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 534 u. 2944.

Ein gleicher Versuch endlich, bei welchem die Substanzen vier Stunden in einer Bombe auf 140° erhitzt wurden, hatte das nämliche Resultat.

Aus dem Gesagten geht zur Genüge hervor, dass eine Cyan-Gruppe allein nicht im Stande ist, Körpern die typischen Eigenschaften des Acetessig- und Malonsäureesters zu ertheilen.

Im Anschluss hieran mögen hier einige Bemerkungen über

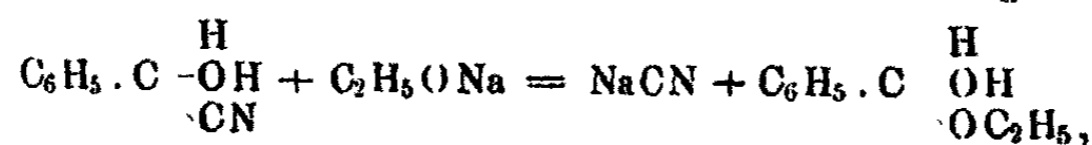
das Mandelnitril

Platz finden.

Versuche mit dem Benzoin hatten ergeben, dass sowohl dieses, als auch sein Acetyler, obwohl sie dem Desoxybenzoin gegenüber eine weitere negative, nämlich Hydroxyl- bzw. Oxacetyl-Gruppe besitzen, nicht befähigt sind, ihren Methinwasserstoff gegen organische Radicale auszutauschen. Bei der Aehnlichkeit, welche zwischen dem Desoxybenzoin und dem Benzylcyanid besteht, musste es von Interesse sein, auch das Verhalten des hydroxylierten Benzylcyanids — des Mandelnitrils — zu prüfen.

Das genannte Nitril, welches nach der Methode von Spiegel<sup>1)</sup> als hellbraunes Oel erhalten worden war, wurde mit Natriumalkoholat (2 Mol.) versetzt; hierbei färbte sich die Flüssigkeit röthlich und blieb klar, schied aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade einen festen Körper ab. Dessen ungeachtet wurde nun Benzylchlorid (2 Mol.) hinzugefügt und bis zur fast neutralen Reaction gekocht. Bei der Destillation des Reactionsproductes ging die bei Weitem grösste Fraction von 170—190° über, welche stickstofffrei war, die charakteristischen Aldehydreactionen gab und neben dem Geruch nach Bittermandelöl denjenigen des Benzyläthyläthers erkennen liess. Sie bestand demnach zumeist wohl aus Benzaldehyd (Siedepunkt 179°) und aus Benzyläthyläther (Siedepunkt 185°). Die darauf folgende, geringere Fraction von 190—250° besass nitrilartigen Geruch und zeigte einen Stickstoffgehalt, der wahrscheinlich von Benzylcyanid (Siedepunkt 229°) herührte. Letzteres bildet sich, wie spätere Versuche nahe legten, durch Abspaltung von Cyannatrium und Umsetzung desselben mit Benzylchlorid.

Jene oben erwähnte Substanz nämlich, welche sich bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Mandelnitril bei Wasserbadtemperatur abscheidet, erwies sich all ihren Reactionen zufolge unzweifelhaft als Cyannatrium, dessen Abspaltung entweder nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 239.



oder nach der folgenden:



erfolgt sein konnte.

Nun zeigte sich weiter, dass beim Abkühlen das ausgeschiedene Cyannatrium wieder gelöst wird. Diese Thatsache macht Gleichung I unwahrscheinlich, denn nach ihr wären die beobachteten Löslichkeitsverhältnisse des Cyannatriums bei wechselnder Temperatur ziemlich unerklärlich, während sie sich ungezwungener auf Grund der Gleichung II erklären lassen. Im letzteren Falle müsste Benzaldehyd in der Kälte lösend auf Cyannatrium wirken und die kalt gesättigte Lösung sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Cyannatrium trüben, eine Annahme, die durch einen besonderen Versuch mit Cyankalium vollauf bestätigt wurde. Hiernach lassen sich die abnormen Löslichkeitsverhältnisse des Cyannatriums und Cyankaliums auf eine Reaction zwischen diesen Substanzen und dem Benzaldehyde zurückführen. Wie die Blausäure in der Kälte von Benzaldehyd addirt wird, so findet bei niedrigerer Temperatur auch Addition von Cyanalkali statt. Bei höherer Temperatur verlaufen beide Reactionen im umgekehrten Sinne, nur dass die Abspaltung des Cyanalkalis noch bedeutend leichter erfolgt als die der Blausäure. Man braucht demnach die Bildung des Benzoïns aus Benzaldehyd unter dem Einfluss von Cyankalium wohl nicht erst durch die Wirkung freier Blausäure erfolgen zu lassen, sondern kann sie durch directe Anlagerung von Cyankalium an Benzaldehyd und anderweitige Wiederabspaltung erklären.

An dieser leichten Zersetzbarkeit des Mandelnitrils durch Alkohole scheiterten die Versuche, es zu dibenzyliren; dabei bleibt vorläufig die Frage noch offen, ob nicht in dem bedeutend beständigeren Aether des Mandelnitrils abweichend vom Acetyläther des Benzoïns der Methinwasserstoff durch organische Radicale ersetzbar sein wird.

#### Untersuchung des Diphenylmethans, Triphenylmethans und Fluorens.

Da einerseits der Einfluss einer Nitrilgruppe allein nicht genügt, wie eingangs dieser Abhandlung dargethan wurde, um den Wasserstoff organischer Körper der Substitution zugänglich zu machen, andererseits aber diese Eigenschaft durch eine Nitrilgruppe, die sich in Gemeinschaft mit einer Phenylgruppe an demselben Kohlenstoffatom befindet, in hohem Maasse hervorgerufen wird, so muss der Phenylgruppe ein gewisser acidificirender Einfluss zugeschrieben werden. Zu demselben Schluss gelangt man auch durch einen Vergleich des Acetophenons mit dem Desoxybenzoïn.

Es schien deshalb von Interesse, Körper in den Bereich der Untersuchungen zu ziehen, welche als negative Radicale ausschliesslich Phenylgruppen enthalten. Versuche, die von diesem Gesichtspunkte aus mit dem Di- und Triphenylmethan vorgenommen wurden, liessen indessen erkennen, dass in Bezug auf jene Frage sich diese Kohlenwasserstoffe durchaus indifferent verhalten.

Natriumalkoholat und Benzylchlorid oder Isobutylbromid wirkten nicht im geringsten auf Di- oder Triphenylmethan ein, und auch der Ersatz des Natriumalkoholates durch metallisches Natrium blieb ohne Einfluss; selbst in der Siedehitze des Diphenylmethans trat bei andauerndem Kochen unter Rückfluss keine Reaction ein.

Trotz dieser negativen Resultate mit dem Di- und Triphenylmethan erschien beim Fluoren — dem Diphenylmethan —, Reactionsfähigkeit noch nicht ausgeschlossen, da die Diphenylengruppe sich entschieden negativer erweist als zwei Phenylgruppen, wie ein Vergleich des mit saurem Charakter begabten Diphenylamins — des Carbazols — mit dem noch schwach basischen Diphenylamin, dessen Imidwasserstoff nur äusserst schwierig durch Alkalimetalle vertretbar ist, unmittelbar ergibt.

Allein auch die Versuche mit Fluoren entsprachen nicht den Erwartungen, es wurde vielmehr wie bei früheren analog angestellten Versuchen stets unverändertes Fluoren zurückerhalten.

Verhielten sich diese Kohlenwasserstoffe auch indifferent, so war es doch möglich, dass man, ebenso wie durch Nitriren des Phenyl-essigesters ein reactionsfähiger Dinitrophenyl-essigester erhalten wurde, auch hier durch Einführung einer Anzahl Nitrogruppen in die Benzolkerne der Kohlenwasserstoffe zu Körpern mit acidificirten Methanwasserstoffatomen gelangte.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden zunächst einige Versuche mit dem von Doer<sup>1)</sup> dargestellten Dinitrodiphenylmethan ausgeführt. Der Körper schmolz bei 183° und löste sich in heissem, absolutem Alkohol ungefähr im Verhältniss 1:60.

Als diese Verbindung, in wenig Alkohol suspendirt, mit einem Molekül Natriumalkoholat versetzt wurde, entstand eine prachtvoll violette Färbung, die nach Zusatz von Benzylchlorid beim Kochen allmählich verschwand und einer schmutzig braunen Platz machte. Trotz dieser Einwirkung liess sich aus dem Reactionsproduct nur unverändertes Dinitrodiphenylmethan vom Schmelzpunkt 183° gewinnen, ein geringer Theil der Substanz war verharzt. Auch vielfache Abänderungen des Versuches führten nie zu alkylirten Derivaten des Ausgangskörpers.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 795.

Als bei einem dieser Versuche das Dinitrodiphenylmethan mit Natriumalkoholat allein ohne Zusatz von Benzylchlorid unter Rückfluss erhitzt wurde, konnte dasselbe nicht zurückerhalten werden, sondern es hatte sich eine braune harzige Masse gebildet, aus der wenig eines rothbraunen, in Alkohol, Benzol und Eisessig fast unlöslichen Körpers isolirt werden konnte, der über 250° schmolz. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Benzylchlorid findet eine derartige Verharzung nicht statt, sondern das Natriumalkoholat setzt sich dann unter Rückbildung des Nitrokohlenwasserstoffs zum grössten Theil mit dem Benzylchlorid um.

Ganz analog dem Dinitrodiphenylmethan, auch was die intensive Violett-färbung mit Natriumalkoholat anlangt, verhält sich das Trinitrotriphenylmethan, welches nach E. und O. Fischer's Angaben<sup>1)</sup> dargestellt wurde. Auch dieser Körper lässt sich alkyliren, sondern wird am Ende der Versuche meist unverändert zurückerhalten.

Auch das Nitroproduct des Fluorens, vom Schmelzpunkt 154°, welches ich mir nach der Vorschrift von Barbier darstellte, giebt mit Alkoholaten eine intensive Färbung, die in diesem Fall blutroth, aber sehr unbeständig ist. Weitere synthetische Versuche wurden mit dieser Substanz nicht vorgenommen, da sie nach dem Verhalten derselben und den früher gemachten Erfahrungen keine Aussicht auf Erfolg boten.

Hatten schon die eben beschriebenen Versuche den Erwartungen nicht entsprochen, so ergab die

Untersuchung des Phenylbenzylsulfons,  $C_6H_5CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , ein noch weit mehr überraschendes Resultat.

Stellt man dieses Sulfon dem so reaktionsfähigen Desoxybenzoïn,  $C_6H_5CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , in Parallele, so sollte man erwarten, dass es diesem letzteren in Bezug auf Substituierbarkeit des Methylenwasserstoffs zum mindesten nicht nachstehe. Unterscheiden sich doch beide Körper nur dadurch, dass in dem einen die Sulfurylgruppe ( $-SO_2-$ ) an die Stelle der Carbonylgruppe ( $-CO-$ ) in dem anderen getreten ist. Der acidificirende Einfluss des Sulfuryls auf direct mit demselben verbundenen Wasserstoff ist aber entschieden grösser als der des Carbonyls unter denselben Umständen, wie sich ohne weiteres aus dem Vergleich des Benzaldehyds,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot H$ , eines durchaus neutralen Körpers, mit der Benzolsulfinsäure,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot H$ , einer ausgesprochenen Säure ergibt.

Trotz dieser Verhältnisse hat sich das Phenylbenzylsulfon, was die Substituierbarkeit seines Methylenwasserstoffs durch Alkoholradicale anbetrifft, durchaus indifferent erwiesen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 194, 254.

Man erhält das Sulfon, welches bisher noch nicht dargestellt worden ist, mit Leichtigkeit durch Umsetzung des benzolsulfinsauren Natriums mit Benzylchlorid in wässrig-alkoholischer Lösung als einen überaus beständigen, unzersetzt siedenden Körper, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 148° schmilzt. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leichter löslich in heissem Benzol; endlich löslich in etwa 60 Theilen kaltem (20°) oder 7 Theilen siedendem Alkohol. Eine Schwefelbestimmung nach der Carius'schen Methode lieferte folgende Werthe:

0.1982 g Substanz gaben 0.2003 g Baryumsulfat.

Bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung gaben:

0.1867 g Substanz 0.4574 g Kohlensäure und 0.0925 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_{13} \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$	I.	II.
S	13.79	13.89	— pCt.
C	67.24	—	66.81 »
H	5.18	—	5.50 »

Zahlreiche Versuche, das eben beschriebene Phenylbenzylsulfon mit Hilfe von Natriumalkoholat und Benzylchlorid zu benzyliren, schlugen sämtlich fehl, wie auch die Mengenverhältnisse abgeändert werden mochten, und gleichviel, ob bei Wasserbadtemperatur oder in Bomben bei höherer Temperatur gearbeitet wurde. Immer wurde das ursprüngliche Sulfon wiedergewonnen. Ebensowenig fand irgend welche Einwirkung statt, als das Sulfon, in Toluol gelöst, mit der berechneten Menge Natrium längere Zeit unter Rückfluss gekocht wurde.

Dieses indifferente Verhalten des Phenylbenzylsulfons wird um so auffälliger, je mehr es sich nach und nach herausstellt, mit welcher Leichtigkeit das Desoxybenzoïn die verschiedenartigsten Derivate liefert.

#### Versuche mit Desoxybenzoïn.

V. Meyer, in Gemeinschaft mit Oelkers, gelang es, nicht nur eine Anzahl Alkoholradicale, sondern auch den einwerthigen Rest des Essigesters ( $-CH_2 \cdot COOC_2H_5$ ), mit Hilfe des Chloressigesters, in das Desoxybenzoïn einzuführen.

Der bei letzterer Reaction entstehende Körper lieferte beim Verseifen eine wohl charakterisirte Säure, die Desylessigsäure<sup>1)</sup> (Desoxybenzoïnessigsäure), von der Formel:

$$C_6H_5CH \cdot CO \cdot C_6H_5$$

$$|$$

$$CH_2COOH$$

<sup>1)</sup> Die erkannte vielseitige Reactionsfähigkeit des Desoxybenzoïns lässt es zweckmässig erscheinen, dem einwerthigen Radical:  $C_6H_5CH \cdot CO \cdot C_6H_5$  einen einfachen Namen zu geben, der die schleppende Nomenclatur der ent-

Es liessen sich jedoch, wie ich meinerseits bestätigen kann, die Bedingungen einer guten Ausbeute nicht ermitteln. Der Chloressigester reagirte bald mit dem Natriumdesoxybenzoïn, bald, als hätte sich jenes gar nicht gebildet, mit dem Natriumalkoholat. In der That müssen die Versuchsbedingungen hier äusserst subtiler Natur sein: unter zehn Versuchen gelingt es vielleicht einmal, eine einigermaassen leidliche Ausbeute zu erhalten.

Die Verhältnisse gestalteten sich aber sofort wesentlich anders, als versuchsweise die berechnete Menge Chloressigesters zuvor durch Kochen mit Jodkalium in absolut-alkoholischer Lösung in Jodessigester umgewandelt und dieser dann mit dem Natriumdesoxybenzoïn in Wechselwirkung gebracht wurde. In diesem Falle wurden mit Leichtigkeit aus 2 g Desoxybenzoïn, 1.8 g Desylessigsäure gewonnen und 0.5 g unverändertes Desoxybenzoïn zurückerhalten.

Versuche mit dem wohlfeiler erhältlichen Bromessigester<sup>1)</sup> hatten ähnlichen Erfolg; wenngleich die Ausbeuten durchweg weniger gut als bei Anwendung der Jodverbindung waren. Trotzdem wird man sich wohl stets der Bromverbindung zur Darstellung der Desylessigsäure bedienen, zumal das unverändert gebliebene Desoxybenzoïn mit geringer Mühe sich wiedergewinnen lässt.

Zur Darstellung der Säure verfährt man folgendermaassen:

Ein Molekül Desoxybenzoïn wird zu einem Molekül Natrium in der zehnfachen Menge Alkohols gegeben und darauf ein Molekül Bromessigester hinzugefügt. Die Einwirkung tritt fast momentan ein und ist nach 5—10 Minuten dauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Das Reactionsproduct wird direct mit einer reichlichen Menge 10—15 procentiger, wässriger Kalilauge zwei Stunden lang unter Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht, wodurch es vollständig verseift wird. Man lässt nun erkalten, verdünnt mit Wasser, bis das unveränderte Desoxybenzoïn völlig ausgeschieden ist und schüttelt mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung wird durch Verdunsten unverändertes Desoxybenzoïn zurückgewonnen, während die Säure aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Salzsäure abgeschieden wird. Zur Reinigung löst man die rohe Säure am besten in wenig Ammoniak, wobei sie eine starke Trübung, wahrscheinlich von Desoxybenzoïn herrührend, hinterlässt, die durch Aufnehmen mit Aether beseitigt wird. Durch Wiederansäuern der wässrigen Lösung erhält man die

sprechenden Verbindungen wesentlich verkürzt. Um so mehr scheint dies geboten, als Gabriel (diese Berichte XX, 2866) im Benzolkern carboxylirte Derivate des Desoxybenzoïns bereits als Desoxybenzoïncarbonsäuren angesprochen hat. Ich erlaube mir deshalb, dem Rathschlage des Hrn. Prof. V. Meyer folgend, dem fraglichen Rest die Bezeichnung: Desyl- beizulegen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2026.

gereinigte Desylessigsäure, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, deutliche, anscheinend reguläre Krystalle zeigt und bei  $162^{\circ}$  schmilzt.

Die weiteren Eigenschaften, sowie die Elementaranalyse der Desylessigsäure wurden a. a. O. bereits von V. Meyer und Oelkers angegeben. Doch war die Säure damals mit Hilfe des Chloressigesters dargestellt und nur in so geringer Menge erhalten worden, dass von einer näheren Charakterisirung derselben durch Derivate Abstand genommen werden musste.

Ich stellte daher noch einige Salze der Säure dar, welche aus dem Ammoniaksalz der Desylessigsäure durch doppelte Umäetzung gewonnen wurden. Das Kupfer-, Zink- und Bleisalz stellen, ersteres einen blauen, letztere weisse, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem etwas lösliche, flockige Niederschläge dar. Das Calcium-, sowie das Baryumsalz, besitzen eine grössere Löslichkeit in Wasser, während das weisse Silbersalz wie die erstgenannten Salze in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem etwas löslich ist.

Bei der Analyse des Silbersalzes hinterliessen:

- I. 0.1733 g Substanz 0.0510 g Silber.  
II. 0.2147 g Substanz 0.0638 g Silber.

	Berechnet	Gefunden	
für	$C_6H_5CHCO_6H_5$	I.	II.
	$CH_2COOAg$		
Ag	29.92	29.43	29.72 pCt.

Die nächst höheren Homologen der Desylessigsäure, die Desylpropionsäuren, wurden in analoger Weise aus Desoxybenzoïn mit Natriumalkoholat und  $\beta$ -Jodpropionsäureester bzw.  $\alpha$ -Brompropionsäureester und darauffolgende Verseifung der entstandenen Producte erhalten.

Die  $\beta$ -Desylpropionsäure ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol löslich und in Aether und heissem Alkohol leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt die Säure in feinen, weissen, scheinbar quadratischen Nadeln, welche bei  $136^{\circ}$  schmelzen.

Auch hier wurden mittelst des Jodessigesters gute Ausbeuten erhalten. 2 g Desoxybenzoïn lieferten im Durchschnitt 2 g der  $\beta$ -Desylpropionsäure, während sich 0.5 g unveränderten Desoxybenzoïns zurückgewinnen liess.

Die Elementaranalyse der Säure führte zu folgenden Zahlen:

0.1294 g Substanz gaben 0.3598 g Kohlensäure und 0.0745 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für	$C_6H_5CH \cdot CO_6H_5$	
	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	
C	76.12	75.82 pCt.
H	5.97	6.39 "

Zur weiteren Charakterisierung dieser Säure wurden verschiedene Derivate derselben dargestellt und analysirt.

Das Silbersalz der  $\beta$ -Desylpropionsäure wurde aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit Silbernitrat als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas löslicher war.

0.1632 g trocknes Silbersalz hinterliessen 0.0469 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$		
	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOAg}$	
Ag	28.80	28.74 pCt.

Das Calcium- sowie auch das Baryumsalz stellten weisse, flockige Niederschläge dar, die schon im kalten Wasser etwas löslich sind. Beim Erwärmen unter Wasser schmelzen sie, bevor sie sich lösen, zu einer butterartigen Masse; da sie äusserst schlecht krystallisieren, wurde von einer Analyse dieser Salze Abstand genommen.

Besser eignen sich das — grünlich blaue — Kupfersalz und das — weisse — Zinksalz zur Analyse. Beide sind in kaltem Wasser fast unlöslich und in heissem wenig löslich. Die Salze enthalten Krystallwasser; eine directe Bestimmung desselben liess sich jedoch nicht ausführen, da die Salze sich schon wenig über  $100^\circ$  zersetzen. Den Wassergehalt indirect aus der Metallbestimmung der wasserhaltigen Salze zu finden, gelang auch nicht, da beide während des Trocknens im Vacuum über Schwefelsäure allmählich verwitterten. Nach fünf Tagen war sämtliches Krystallwasser entwichen, wie die folgenden, auf wasserfreie Salze stimmenden Zahlen beweisen.

Analyse des  $\beta$ -desylpropionsauren Zinks:

0.1747 g Substanz gaben 0.0237 g Zinkoxyd.

	Berechnet	Gefunden
für $\left( \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCO} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} \end{matrix} \right)_2\text{Zn}$		
Zn	10.86	10.89 pCt.

Analyse des  $\beta$ -desylpropionsauren Kupfers:

0.1842 g Substanz gaben 0.0243 g Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden
für $\left( \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCO} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO} \end{matrix} \right)_2\text{Cu}$		
Cu	10.61	10.51 pCt.

Zur Darstellung des  $\beta$ -Desylpropionsäuremethylesters wurde in die methylalkoholische Lösung der Säure trocknes Salzsäuregas zunächst in der Kälte bis zur Sättigung eingeleitet, alsdann noch längere Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss. Nach dem Abdampfen der grössten Menge Alkohols wurde das Reactionsproduct in Wasser ge-

gossen, wobei sich der Methylester in fester Form abschied. Derselbe krystallisirt in farblosen Nadelchen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Methylalkohol constant bei 63 — 64° schmelzen, in Wasser unlöslich und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Eine Probe des Esters lieferte beim Verseifen die  $\beta$ -Desylpropionsäure vom Schmelzpunkt 136°.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

- I. 0.1500 g Substanz gaben 0.4219 g Kohlensäure und 0.0898 g Wasser.
- II. 0.1321 g Substanz gaben 0.3705 g Kohlensäure und 0.0768 g Wasser.

für	Berechnet		Gefunden	
	$C_6H_5CHCO C_6H_5$	$CH_2CH_2COOCH_3$	I.	II.
C	76.60		76.70	76.48 pCt.
H	6.38		6.65	6.46 »

Ein Versuch, in dem Methylester das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Benzyl zu ersetzen, gelang nicht. Auch hier erwies sich, wie bei allen monosubstituirten Desoxybenzoinen, das zweite Wasserstoffatom als nicht substituierbar.

Der  $\beta$ -Desylpropionsäureäthylester wurde analog dem vorigen Ester dargestellt und erst nach längerer Zeit im festen Zustande erhalten. Er krystallisirte aus wenig Alkohol nach mehreren Tagen in kleinen, etwas gelb gefärbten Nadelchen, die bei 33 — 34° schmolzen und in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich waren.

Die Analyse des Esters lieferte nachstehende Zahlen:

- 0.2095 g Substanz gaben 0.5890 g Kohlensäure und 0.1293 g Wasser.

für	Berechnet		Gefunden
	$C_6H_5CHCO C_6H_5$	$CH_2 \cdot CH_2COOC_2H_5$	
C	77.03		76.67 pCt.
H	6.76		6.86 »

Auch mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin reagirte  $\beta$ -Desylpropionsäure, doch wurden hier Körper erhalten, von denen das Hydrazinderivat eine röthlichbraune klebrige Masse darstellte, während das Acetoxim wohl fest wurde, sich aber in keiner Weise umkrystallisiren liess. Eine Stickstoffbestimmung überzeugte mich überdies von der Unreinheit dieses Productes.

Die  $\alpha$ -Desylpropionsäure wurde auf die bereits erwähnte Art gewonnen. Die Ausbeuteverhältnisse gestalteten sich aber nicht so gut wie bei der  $\beta$ -Säure, da bei dieser mit der Jod-, hier aber mit der Bromverbindung gearbeitet wurde. Aus 2 g Desoxybenzoïn wurden durchschnittlich 1.5 g der  $\alpha$ -Desylpropionsäure gewonnen und 0.8 g Desoxybenzoïn zurückerhalten.



Die  $\alpha$ -Desylpropionsäure ist in Wasser unlöslich und in Alkohol und Aether bedeutend schwerer löslich als die isomere  $\beta$ -Säure. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, feinen Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 213 — 215° liegt.

Bei der Elementaranalyse wurden folgende Werthe erhalten:

0.1400 g Substanz gaben 0.3917 g Kohlensäure und 0.0806 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für	$C_6H_5CHCOC_6H_5$ $CH_3.CH.COOH$	
C	76.12	76.30 pCt.
H	5.97	6.39 »

Das Silbersalz der  $\alpha$ -Desylpropionsäure wurde aus dem Ammoniaksalze der Säure und Silbernitrat in Gestalt eines weissen, flockigen Niederschlages erhalten, der in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas löslich ist.

0.1280 g trockne Substanz hinterliessen 0.0367 g Silber.

Berechnet		Gefunden
für	$C_6H_5CHCOC_6H_5$ $CH_3.CH.COOAg$	
Ag	28.80	28.69 pCt.

Aus dem Ammoniaksalz der Säure wurden ferner noch durch doppelte Umsetzung das Calcium- und das Baryumsalz als weisse Flocken gewonnen, die wenig löslich in kaltem, löslich in heissem Wasser sind, sowie endlich das Kupfer- und das Zinksalz, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem wenig löslich sind.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. V. Meyer, für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

## 241. E. Knoevenagel: Ueber Bidesyle.

(Eingegangen am 8. April.)

Im Anschluss an die mitgetheilten Untersuchungen über eine Reihe einbasischer Säuren, die sich vom Desoxybenzoïn ableiten, studirte ich die Einwirkung von Monobromdesoxybenzoïn (Desylbromid) auf Natriummalonsäureester einerseits und von Natriumdesoxybenzoïn auf Monobrommalonsäureester andererseits. Bevor ich jedoch die diesbezüglichen Versuche anführe, möchte ich einiges über die Darstellung des Desylbromides und des Monobrommalonsäureesters mittheilen.

Das Desylbromid,  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COC_6H_5$ , wurde aus Desoxybenzoïn und Brom erhalten, nach der von W. Staedel und Fr. Kleinschmidt<sup>1)</sup> für die Darstellung des Bromacetophenons (Phenacylbromids) aus Acetophenon angegebenen Methode. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs erstarrte das Desylbromid zu einer krystallinischen Masse, welche abgepresst wurde und aus wenig heissem Alkohol in concentrisch gruppirten Nadelchen krystallisirte. Ich erhielt auf diese Weise das Desylbromid in fast quantitativer Ausbeute vom Schmelzpunkt 54—55°, der auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren constant blieb, während Limpricht und Schwanert<sup>2)</sup> den Schmelzpunkt bei 50° fanden. Im übrigen zeigte das Desylbromid genau die von den genannten Forschern angegebenen Eigenschaften.

Bei einer Brombestimmung gaben:

0.2501 g Substanz 0.1778 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot COC_6H_5$	Gefunden
Br 29.09	30.25 pCt.

Der zu hoch gefundene Gehalt an Brom rührt wohl von einer geringen Verunreinigung durch das Dibromid her, von dem das Desylbromid sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol kaum trennen lässt. Es ist daher gut, bei der Bromirung einen Ueberschuss des Broms möglichst zu vermeiden.

$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ \text{Der Monobrommalonsäureester } CHBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$ 
wird erhalten,

wenn man ein Molekül Brom allmählich zu einem Molekül Malonsäureester fließen lässt. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet und geht alsdann in der Kälte von selbst weiter. Ist alles Brom zugesetzt, so wird die Masse fractionirt und dabei das von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 837.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 68.

230—236° übergehende Product für sich aufgefangen. Die grösste Menge siedet von 233—235°. Das Sieden findet jedoch unter theilweiser Zersetzung statt, und das erhaltene, wenig gelb gefärbte Oel raucht an der Luft in Folge eines Gehalts an freier Bromwasserstoffsäure. Es dürfte sich deshalb empfehlen, bei Bereitung grösserer Mengen, entsprechend der Reinigung des Dibrommalonsäureesters nach Wislicenus<sup>1)</sup>, die Destillation im Vacuum vorzunehmen. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und analysirt:

0.2622 g Substanz gaben 0.2087 g Bromsilber.

$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{Ber. für CHBr} \\ \diagup \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} 33.47 \\ 33.87 \text{ pCt.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Gefunden} \\ 33.87 \text{ pCt.} \end{array}$
--	--	--

Bei der Einwirkung von einem Molekül Desylbromid auf ein Molekül Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung, darauf folgendes Verseifen, Eingiessen des verseiften Productes in Wasser, Ausschütteln mit Aether und Ansäuern mit Salzsäure wurde bei einer grossen Reihe vielfach modificirter Versuche stets die Desylmalonsäure in sehr geringer Ausbeute als ein braunes Oel erhalten, das auch bei längerem Stehen nicht fest wurde. Auch nach der Ueberführung in ihr Natriumsalz und Wiederabscheidung aus demselben nahm die Säure keine besseren Eigenschaften an.

Aehnlich gestaltete sich die Wechselwirkung von gleichen Molekülen Natriumdesoxybenzoïn und Monobrommalonsäureester in alkoholischer Lösung. Es ward auch hier, doch in noch geringerer Menge, die Desylmalonsäure von den angeführten Eigenschaften erhalten. Daneben bildete sich jedoch, im Gegensatz zu der vorigen Versuchsreihe, ein in Aether, Alkohol, Wasser, Alkalien und Säuren unlöslicher Körper, der aus heissem Benzol in schönen Nadeln gewonnen wurde, die bei 254—255° schmolzen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242. 76.

<sup>2)</sup> Ich vermuthete anfangs, der Körper sei identisch mit dem von Zinin (Zeitschrift f. Chemie 1871. 127) beschriebenen Benzamaron, welches aus Desoxybenzoïn durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft entsteht und bei 225° schmilzt. Die unten mitgetheilte Analyse des bei 254—255° schmelzenden Körpers belehrte mich aber eines anderen.

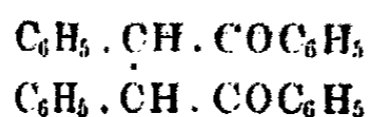
Die gegebte Vermuthung führte mich indessen dazu, auch die Einwirkung des Desoxybenzoïns und alkoholischer Kalilauge in der Kälte auf sauerstoffhaltige Körper, die dem Desoxybenzoïn nahe stehen, unter Ausschluss von Luft, zu untersuchen.

1 g Desoxybenzoïn, 0.9 g Benzoïn und 2 g Aetzkali wurden in 20 g Alkohol gelöst; genau die von Zinin zur Darstellung des Benzamarons ein-

- I. 0.1807 g Substanz gaben 0.5703 g Kohlensäure und 0.0980 g Wasser.  
 II. 0.1561 g Substanz gaben 0.4937 g Kohlensäure und 0.0811 g Wasser.

	Ber. für $C_{23}H_{22}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	86.15	86.07	86.25 pCt.
H	5.64	6.03	5.77 »

Die gefundenen Zahlen liessen vermuten, dass in der Substanz ein Bidesyl von der Formel:



vorlag, eine Vermuthung, welche durch die directe Synthese des Bidesyls vollkommen bestätigt wurde.

Lässt man auf Natriumalkoholat (1 Mol.) und Desoxybenzoïn (1 Mol.) Desylbromid (1 Mol.) in alkoholischer Lösung einwirken, so erhält man beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser ein Product, welches nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen mit Alkohol

gehaltenen Mengenverhältnisse. Nach eintägigen Stehen schied sich ein weisser Körper in feinen Nadelchen ab, dessen Menge sich am zweiten Tage noch vermehrte, am dritten Tage aber constant zu bleiben schien. Der Körper erwies sich nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen als fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, schwer löslich in heissem Alkohol, löslich in kaltem Benzol und leicht löslich in heissem Benzol. Als Nebenproduct konnte aus der Flüssigkeit, in der sich der Körper bildete, Benzoesäure isolirt werden, die nach Zinin auch bei der Bildung des Benzamarons entsteht. Die weissen Nadelchen wurden aus heissem Benzol umkrystallisirt und zeigten einen Schmelzpunkt von 220—221°. Zwei Kohlenwasserstoffbestimmungen führten zu folgenden Werthen:

- I. 0.1666 g Substanz gaben 0.5344 g Kohlensäure und 0.0903 g Wasser.  
 II. 0.1792 g Substanz gaben 0.5733 g Kohlensäure und 0.0948 g Wasser.

	Ber. für $C_{70}H_{56}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	87.50	87.48	87.24 pCt.
H	5.83	6.02	5.88 »

Der Körper ist nach alle dem wahrscheinlich identisch mit Benzamaron  $C_{70}H_{56}O_4$  oder er ist mindestens demselben nahe verwandt.

Sowohl Benzoïn, als auch Desoxybenzoïn, für sich allein, zeigten beim Stehen lassen mit alkoholischer Kalilauge unter denselben Bedingungen keine Abscheidung eines derartigen Körpers. Ebenso lieferte auch Benzyl nur bei Gegenwart von Desoxybenzoïn einen schön krystallinischen Körper.

Wahrscheinlich werden in gleicher Weise auch viele sauerstoffhaltige Körper, die dem Desoxybenzoïn ferner stehen, unter den angegebenen Bedingungen, ein ähnliches Verhalten dem Desoxybenzoïn gegenüber zeigen, Verhältnisse, die noch eines näheren Studiums bedürfen.

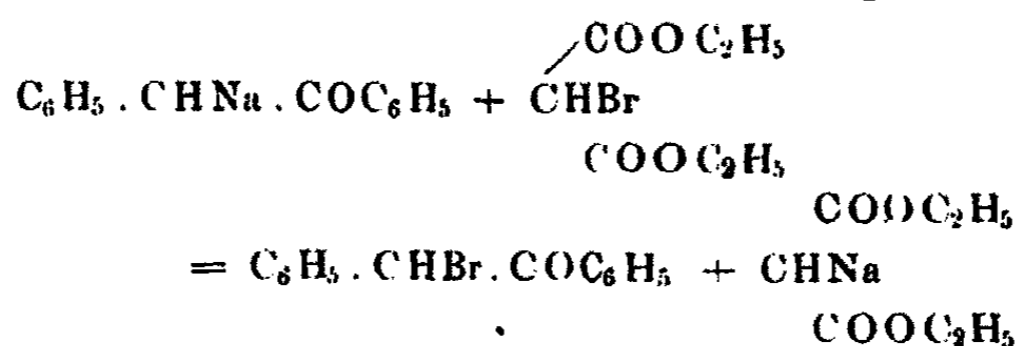
ausgekocht einen Körper vom Schmelzpunkt 250—252° hinterlässt; durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird der Schmelzpunkt auf 254—255° erhöht.

0.1436 g Substanz gaben 0.4531 g Kohlensäure und 0.0754 g Wasser.

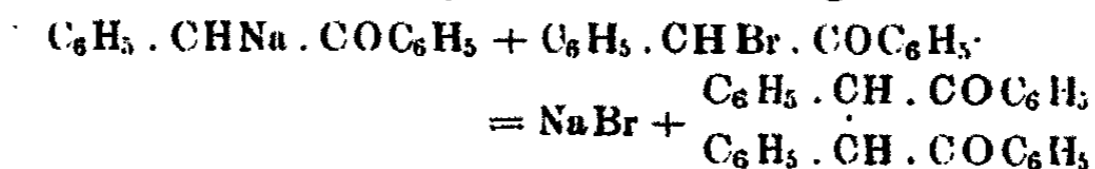
Ber. für	$C_6H_5 \cdot CH \cdot COC_6H_5$	Gefunden
	$C_6H_5 \cdot CH \cdot COC_6H_5$	
C	86.15	86.03 pCt.
H	5.64	5.83

Auch seinem ganzen übrigen Verhalten nach stimmt dieses Bidesyl mit dem früher erhaltenen Einwirkungsproduct von Natriumdesoxybenzoïn auf Brommalonsäureester überein.

Darnach ist es wahrscheinlich, dass sich bei der eben erwähnten Reaction ein Theil des Natriumdesoxybenzoïns mit einem Theil des Brommalonsäureesters im Sinne nachstehender Gleichung umsetzt:



Das so entstandene Desylbromid liefert dann mit dem Rest des Natriumdesoxybenzoïns Bidesyl nach der Gleichung:



Zur Darstellung grösserer Mengen ist die beschriebene Synthese nicht besonders geeignet, da nach ihr nur eine schlechte Ausbeute mit Hilfe des auch etwas umständlich zu bereiten Desylbromides erzielt wird. Ein Versuch, aus Desylbromid in Benzollösung durch Einwirkung metallischen Natriums Bidesyl zu erhalten, schlug gänzlich fehl. Ich prüfte nun die Einwirkung von Jod auf Natriumdesoxybenzoïn, ein Verfahren, das bereits lange mit Erfolg in analogen Fällen, wie z. B. für die Gewinnung des Diacetbernsteinsäureesters, des Acetylentetracarbonsäureesters u. s. w., angewandt wird.

Zu 2 At. Natrium in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols setzt man ein Molekül Desoxybenzoïn und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, bis alles Desoxybenzoïn gelöst ist. Nach dem Erkalten giebt man ungefähr das ein- bis zweifache Volumen Aether hinzu und lässt in der Kälte unter stetem Umschütteln genau die berechnete Menge Jod ( $\frac{1}{2}$  Mol.) in ätherischer Lösung langsam zutropfen. Das so erhaltene Product befreit man zweckmässig durch heftiges Schütteln

mit etwas Quecksilber von dem überschüssigen Jod und erwärmt dann erst auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung der Hauptmenge des Aethers. Beim Eingiessen der eingengten Lösung in Wasser gewinnt man ein Product, welches, wie früher behandelt, nach dem Auskochen mit Alkohol das Bidesyl von den angegebenen Eigenschaften liefert. Auch bei diesem Verfahren ist die Ausbeute an Bidesyl keine gute: dennoch dürfte diese Darstellungsweise den Vorzug verdienen.

Bei der erstbeschriebenen Methode — Wechselwirkung gleicher Moleküle Desylbromid und Desoxybenzoinnatrium — entsteht ausser dem Bidesyl noch ein zweiter Körper, der beim Auskochen des Rohproductes mit Alkohol in Lösung geht und sich beim Eindampfen des Alkohols in schönen farblosen Säulen abscheidet. Die Substanz schmilzt bei 160—161° und ist in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin schwer löslich, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich.

Derselbe Körper bildet sich auch bei dem an zweiter Stelle beschriebenen Verfahren; er entsteht sogar bei diesem in weit grösserer Menge als das Bidesyl. Der Körper wird in diesem Falle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von einer geringen Menge Jodoform befreit, das bei der Reaction stets gebildet wird, dessen Bildung man übrigens vermeiden kann, wenn man mit Methyl- anstatt mit Aethylalkoholat arbeitet.

Bei der Elementaranalyse der beschriebenen Substanz wurden Werthe erhalten, die gleichfalls genau auf die Formel eines Bidesyls stimmten.

I. 0.1750 g Substanz gaben 0.5517 g Kohlensäure und 0.0921 g Wasser.

II. 0.1803 g Substanz gaben 0.5674 g Kohlensäure und 0.0925 g Wasser.

Ber. für	$C_6H_5 \cdot CH \cdot COC_6H_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	86.15	85.97	85.82 pCt.
H	5.64	5.85	5.70 »

Dieses auffallende Resultat lässt ein genaueres Studium der beiden Körper wünschenswerth erscheinen. Es werden mit grosser Wahrscheinlichkeit bei einem Körper von der Constitution des Bidesyls, mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, ähnliche Isomerieverhältnisse obwalten, wie sie bei Körpern von analoger Constitution, den Weinsäuren, Hydrobenzoinen u. s. w., sich zeigen. Es sei mir deshalb gestattet, zur vorläufigen Unterscheidung der beiden Körper den höher schmelzenden (Schmelzpunkt 254—255°) als Bidesyl und den niedriger schmelzenden (Schmelzpunkt 160—161°) als Isobidesyl, entsprechend der Nomenclatur der Hydrobenzoinen, zu bezeichnen.

Beide Bidesyle drehen nach optischer Untersuchung, wie die Hydrobenzoinen, die Polarisationssebene des Lichtes nicht.

Bei der grossen Schmelzpunktdifferenz, welche den Bidesylen zukommt, ist auch die Annahme, dass dieselben verschiedenes Moleculargewicht besitzen, nicht ganz von der Hand zu weisen. Doch spricht

dagegen die Thatsache, dass beide Körper bei gleichzeitigem, langsamem Erhitzen im Luftbade fast gleichzeitig zu sieden beginnen (über 340°). Das Sieden findet bei beiden Verbindungen unter theilweiser Zersetzung statt, indem unter anderen Benzaldehyd, kenntlich am Geruch, und Desoxybenzoïn, kenntlich an seinem Schmelzpunkte, als Zersetzungsproducte auftreten.

Zur weiteren Charakterisirung der Bidesyle wurde die  
Einwirkung von Hydroxylamin

auf beide studirt.

Ein Mol. Isobidesyl wurde mit 3—4 Mol. salzsauren Hydroxylamins und 2 Mol. Kalihydrat in wässrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Als das erkaltete Reactionsproduct in Wasser gegossen wurde, schied sich ein Körper in weissen Flocken ab, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Derselbe war in kaltem Alkohol, Aether und Benzol ausserordentlich leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Ligroïn. Versuche, ihn aus irgend einem der Lösungsmittel umzukrystallisiren, scheiterten stets: der Körper schied sich beim allmählichen Verdunsten der Flüssigkeit immer amorph ab. Im rohen Zustande schmolz der Körper von 110—120°. Die Substanz wurde schliesslich dadurch gereinigt, dass man dieselbe in wenig kaltem Alkohol löste, die trübe Flüssigkeit filtrirte und aus dem Filtrat die Verbindung mit Wasser wieder ausfällte. Der Schmelzpunkt des Körpers wurde jedoch dadurch in keiner Weise geändert.

Durch Erhitzen des Körpers mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° liess sich aus ihm kein Isobidesyl zurückgewinnen.

Für die einzelnen Analysen wurde Substanz aus drei verschiedenen Darstellungen verwandt (I, II und III, IV und V), die jedesmal besonders gereinigt wurden.

I. 0.1807 g Substanz gaben 7.35 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 751 mm Druck.

II. 0.1961 g Substanz gaben 8.0 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 750 mm Druck.

0.1874 g Substanz gaben 0.5546 g Kohlensäure und 0.0988 g Wasser.

III. 0.2131 g Substanz gaben 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 739 mm Druck.

0.1605 g Substanz gaben 0.4777 g Kohlensäure und 0.0865 g Wasser.

	Berechnet für $C_{26}H_{47}N_3O_4$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	81.45	—	80.70	—	81.16	— pCt.
H	5.70	—	5.86	—	5.99	— „
N	5.09	4.75	—	4.71	—	4.96 „

Aus den Analysen geht hervor, dass in zwei Moleküle Bidesyl drei Atome Stickstoff eingetreten sind; in welcher Form dies aber geschehen ist, und auf welche Weise die beiden Bidesylmoleküle mit einander verknüpft sind, müssen erst weitere Untersuchungen lehren<sup>1)</sup>.

Auf das Bidesyl wirkt Hydroxylamin unter den oben angegebenen Bedingungen nicht ein. Es wurde vielmehr bei den Versuchen stets unverändertes Bidesyl wiedergewonnen. Als indessen Bidesyl mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf 150—160° im Rohr erhitzt wurde, entstand ein Körper, der aus siedendem Alkohol in glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 171—172° erhalten wurde. Mit Kalium geglüht erwies sich der Körper als stickstofffrei, was überdies durch eine regelrechte Verbrennung nach der Dumas'schen Methode bestätigt wurde. Ueber die Natur dieser Substanz müssen weitere Versuche entscheiden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Das abnorme Verhalten der Bidesyle gegen Hydroxylamin hat mich veranlasst, die Einwirkung dieser Base auf Diacetylbernsteinsäureäther einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, da über den Verlauf derselben sehr verschiedenartige Beobachtungen vorliegen. Während Knorr neben einer bei 190° verpuffenden Säure von 14.3 pCt. Stickstoffgehalt hauptsächlich ein Pyrrolderivat mit nur einem Stickstoffatom und vom Schmelzpunkt 98—100° erhielt, beschreibt Münchmeyer ein normales Dioxim des Diacetylbernsteinsäureäthers, und zwar ebenfalls eine bei 190° verpuffende Säure. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse hat Dr. Demuth auf meinen Wunsch den Versuch mehrfach angestellt und, neben einem langsam erstarrenden Oele (das wohl mit dem Knorr'schen Pyrrolderivate identisch sein dürfte), eine bei 190° verpuffende Säure erhalten, die in ihren Eigenschaften mit der von Knorr und Münchmeyer angegebenen übereinstimmt, und deren Stickstoffgehalt in zwei Bestimmungen zu 14.4 und 14.35 pCt. gefunden wurde. Knorr fand 14.2 und 14.3 pCt. Stickstoff. Das normale Dioxim verlangt 9.7 pCt. — Auch das von Münchmeyer dargestellte Bleisalz wurde bei diesem Anlass neu dargestellt und analysirt. Bei verschiedenen Darstellungen wurden Präparate, die 71.7 und 74.2 pCt. Blei enthielten, gewonnen.

Wie man sieht, nimmt die Einwirkung von Hydroxylamin auf Diketone nicht unter allen Umständen einen so einfachen Verlauf, dass man hoffen dürfte, die Structur der Bidesyle sicher durch das Studium ihrer Oximierung entscheiden zu können.

Victor Meyer.



242. **Arnold Reissert: Condensationsproducte  
von  $\beta$ -Anilidosäuren.**

(III. Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

**Anilidobrenzweinsäure.**

In einer vor zwei Jahren von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Ferd. Tiemann<sup>1)</sup> veröffentlichten kurzen Notiz haben wir diejenigen Verbindungen besprochen, welche man aus der Anilidobrenzweinsäure erhält, wenn man dieselbe über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Das Auftreten der genannten Körper ist schon von Schiller-Wechsler<sup>2)</sup> beobachtet und in Kürze erwähnt worden. Wir konnten damals über die Constitution dieser Verbindungen, denen wir die Namen »Pyranilpyroinsäure« resp. »Pyranilpyroinsäureanhydrid« beilegte, nur Vermuthungen aussprechen, für deren Richtigkeit der experimentelle Beweis noch fehlte. Nachdem ich nunmehr die diesbezüglichen Versuche zum Abschluss gebracht habe, will ich im Folgenden die erhaltenen Resultate darlegen.

Was zunächst die Darstellung der Anilidobrenzweinsäure betrifft, so gestaltet sich dieselbe am Einfachsten folgendermassen: Je 50 g des nach Schiller-Wechsler's Methode erhaltenen Anilidobrenzweinsäureäthyläthers werden mit 75 g Kalihydrat, in 200 g Wasser gelöst, 4—5 Stunden am Rückflusskühler und dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde ohne Kühler gekocht.

Der Ammoniakgeruch ist dann vollständig verschwunden und die Umwandlung des Aminsäureäthers in die Säure eine vollständige. Die abgekühlte, mit Wasser verdünnte und mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung wird nunmehr mit einer Lösung von 50 g Kupfersulfat und einer solchen von 55 g Natriumacetat versetzt. Das ausfallende Kupfersalz wird in siedendem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten erhält man alsdann die Säure in blendend weissen, sehr harten, gut ausgebildeten, verwachsenen Prismen.

Die Mutterlauge liefert bei weiterem Einengen eine zweite Krystallisation und die dann noch in Lösung bleibende nicht unbedeutliche Menge der Säure gewinnt man leicht durch Ueberführen in das schwerlösliche salzsaure Salz, welches man absaugt, in

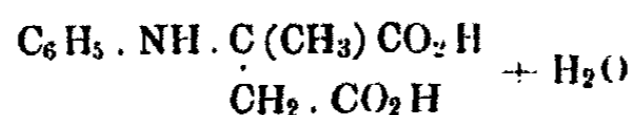
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 622.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1052.

Wasser löst und mittelst Kupfersulfatlösung in das Kupfersalz verwandelt, aus welchem die Säure wie oben gewonnen wird. In dieser Weise gelingt es die Anilidobrenzweinsäure aus ihrem Amidoäther in fast quantitativer Ausbeute und in sehr reinem Zustande zu gewinnen.

Grössere Krystalle der Säure schmelzen bei 111° im Krystallwasser, werden bei weiterem Erhitzen wieder fest und verflüssigen sich bei 171° von neuem unter Zersetzung. Nach vorherigem Pulvern dagegen bleibt die Säure bis 171° fest.

Die Verschiedenheit dieser Beobachtungen von den Angaben Schiller-Wechsler's, dessen Säure nur undeutlich krystallinisch war und bei 101—101° schmolz, veranlasste mich, eine erneute Analyse der von mir erhaltenen Substanz auszuführen. Es wurden dabei folgende auf die Formel der wasserhaltigen Anilidobrenzweinsäure



stimmende Werthe erhalten.

	Theorie		Versuch
C <sub>11</sub>	132	54.77	54.71 pCt.
H <sub>15</sub>	14	6.23	6.48
N	15	5.81	—
O <sub>5</sub>	80	33.19	—
	241	100.00	

Durch Trocknen der Anilidobrenzweinsäure auf 100° konnte keine vollständige Gewichtskonstanz erzielt werden, da nach dem Entweichen des Krystallwassers schon bei dieser Temperatur eine geringe Zersetzung der Substanz unter Bräunung eintrat. Wenn jedoch nur bis zur beginnenden Verfärbung erhitzt wurde, so entsprach der Gewichtsverlust genau dem für 1 Molekül Wasser berechneten Werthe und die Analyse der zurückbleibenden Substanz bewies, dass dieselbe aus reiner, wasserfreier Anilidobrenzweinsäure bestand.

Wasserbestimmung:

	Theorie	Versuch
H <sub>2</sub> O	7.47	7.41 pCt.

Analyse der entwässerten Säure:

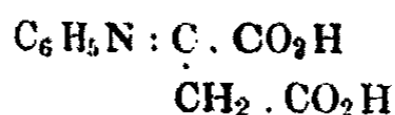
	Theorie		Versuch
C <sub>11</sub>	132	59.19	59.47 pCt.
H <sub>13</sub>	13	5.83	6.40
N	14	6.28	—
O <sub>4</sub>	64	28.70	—
	223	100.00	

Condensation der Anilidobrenzweinsäure.

Wenn man die Anilidobrenzweinsäure im offenen Gefäss im Oelbade auf 170—180° erhitzt, bis das anfangs auftretende Schäumen vorüber ist, so erhält man nach dem Erkalten eine schwach gelb gefärbte Masse, welche aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, deren Trennung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist; führt man dagegen die Condensation in der Weise aus, dass man je 15 g der Säure im geschlossenen Rohr 1 Stunde lang auf 180° erhitzt, so besteht der Röhreninhalt nach dem Erkalten aus langen gelben Krystallnadeln, welche mit einer syrupösen Flüssigkeit getränkt sind. Die Krystalle, welche die früher als Pyranilpyroönsäureanhydrid beschriebene Verbindung darstellen, werden abgepresst und durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten. Ueber die Constitution dieser Verbindung, sowie der aus ihr entstehenden um 1 Molekül Wasser reicheren Pyranilpyroönsäure hat die Oxydation der letzteren, welche mit einer zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung in der Kälte ausgeführt wurde, entscheidenden Aufschluss gegeben. Es werden bei dieser Reaction auf 1 Molekül Pyranilpyroönsäure vier Atome Sauerstoff verbraucht unter Bildung einer neuen Säure von der Formel  $C_{10}H_9NO_4$ , welche nach folgender Gleichung aus derselben entsteht:



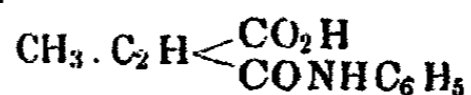
Die nähere Untersuchung dieser Säure hat ergeben, dass in ihr eine Anilbernsteinsäure von der Constitution:



vorliegt.

Da bei der Oxydation ausser dieser Säure nur deren Spaltungsproducte, dagegen keine Spur einer substituirten Anthranilsäure erhalten wurde, so erschien die ursprüngliche Auffassung der Pyranilpyroönsäure als Chinolinderivat<sup>1)</sup> unzulässig und die Bildung derselben aus der Anilidobrenzweinsäure musste auf andere Weise als durch ein Eingreifen einer der beiden Carboxylgruppen in den Benzolkern des Anilinrestes erklärt werden.

Die zweite in der ersten Publication in Erwägung gezogene Möglichkeit der intermediären Abspaltung von Anilin und Anlagerung desselben an eine Carboxylgruppe unter Bildung einer Methylfumaransäure von der Formel



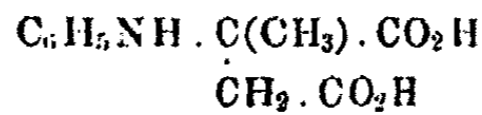
war gleichfalls ausgeschlossen, da die Bildung der Anilbernsteinsäure

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte XIX, 625. Im Tageblatt der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden S. 240 sind diese, sowie die weiter unten erwähnten Körper fälschlich als Abkömmlinge des Chinolins beschrieben worden.

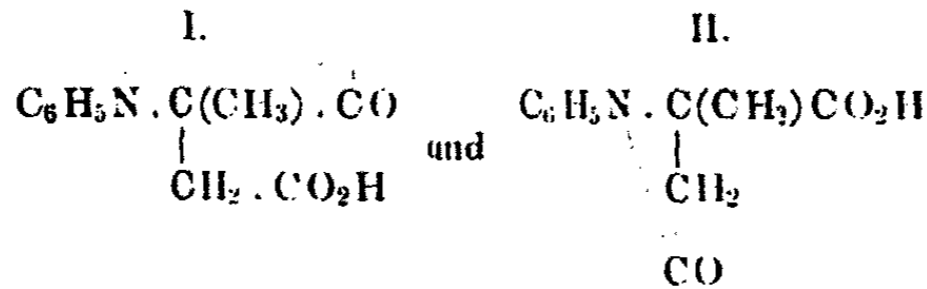
aus einer solchen Verbindung durch Oxydation undenkbar wäre, vielmehr durch die Entstehung der genannten Säure bewiesen ist, dass der Anilinrest in der Pyranilpyroinsäure mit einem Kohlenstoffatom in Bindung steht, dessen andere Affinitäten nicht durch Sauerstoff gesättigt sind.

Dass der Anilinrest in der Anilbersteinsäure thatsächlich nicht an eine der beiden aus der Anilidobrenzweinsäure stammenden Carboxylgruppen, sondern an eines der beiden anderen Kohlenstoffatome gebunden ist, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass die Anilbersteinsäure zwei freie Carboxylgruppen enthält.

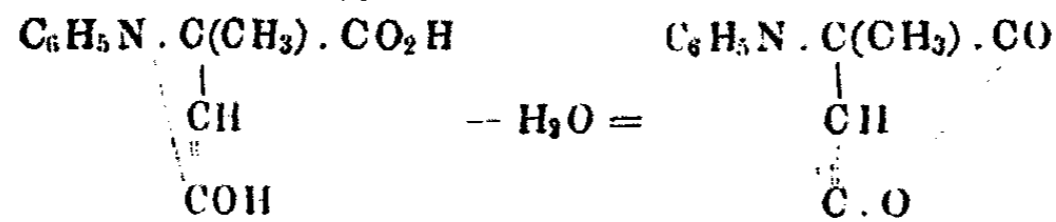
Ist also durch das Ergebniss der Oxydation der Pyranilpyroinsäure festgestellt worden, dass bei Bildung dieser Säure erstens kein Eingreifen einer der Carboxylgruppen der Anilidobrenzweinsäure in den Benzolkern des Anilinrestes und zweitens keine Wanderung des Anilinrestes stattgefunden hat, so ergeben sich bei Betrachtung der Formel der Anilidobrenzweinsäure



nur noch zwei Möglichkeiten für die Art des Austritts von einem Molekül Wasser aus derselben unter Bildung einer einbasischen Säure. Diese Wasserabspaltung kann nur in der Weise vor sich gehen, dass eine der beiden Carboxylgruppen mit der Imidgruppe in Reaction tritt. Es ergeben sich daher für die Pyranilpyroinsäure folgende zwei möglichen Formeln:

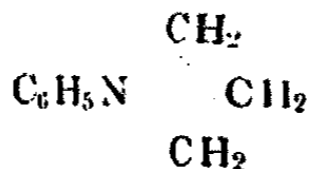


Nun spaltet die Pyranilpyroinsäure beim Erhitzen leicht ein Molekül Wasser ab unter Bildung eines inneren Anhydrides, weshalb man beim Erhitzen der Anilidobrenzweinsäure auch nicht direct Pyranilpyroinsäure, sondern deren Anhydrid erhält. Eine solche Wasserabgabe erscheint aber bei Annahme der Formel I unerklärlich, während sie sich aus Formel II in folgender Weise denken lässt. Diese Formel enthält die Atomgruppierung  $-\text{CH}_2:\text{CO}-$  deren leichter Uebergang in  $-\text{CH}:\text{COH}-$  oft beobachtet worden ist. Schreibt man nun die Formel II in der veränderten Weise, so wird die Abspaltung von Wasser aus der Pyranilpyroinsäure ohne weiteres verständlich:



Das Pyranilpyroönsäureanhydrid ist mithin das normale Lacton der Pyranilpyroönsäure und soll hinfort auch als solches bezeichnet werden.

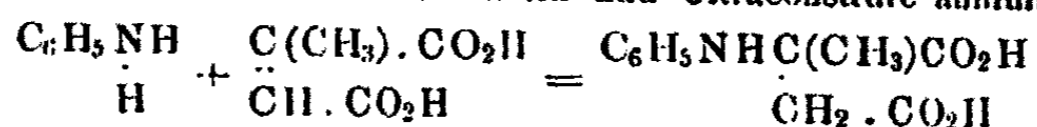
Die Bildung eines ringförmig gebundenen aus 3 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom bestehenden Complexes ist bisher nicht beobachtet worden, doch zwingen die obigen Betrachtungen dazu, denselben in der Pyranilpyroönsäure anzunehmen. Vielleicht wird es gelingen, aus Trimethylenbromid und Anilin die Muttersubstanz der Pyranilpyroönsäure, das Trimethylenphenylimin von der Formel



zu erhalten.

#### Darstellung des Pyranilpyroönlactons und der Pyranilpyroönsäure aus Citraconsäure und Anilin.

Im vorigen Jahre <sup>1)</sup> sprach Hr. Michael gelegentlich seiner Untersuchung über die Anilide der ungesättigten zweibasischen Säuren die Vermuthung aus, die von mir erhaltene Pyranilpyroönsäure möchte identisch sein mit der von Gottlieb <sup>2)</sup> aus Citraconsäure und Anilin dargestellten sogenannten Citraconanilsäure und das Pyranilpyroönlacton mit dem von demselben Forscher gewonnenen sogenannten Citraconanil <sup>3)</sup>. Diese Bemerkung des Hrn. Michael veranlasste mich, die genannten Verbindungen nach der Methode von Gottlieb darzustellen und mit den von mir erhaltenen Substanzen zu vergleichen, wobei sich ergeben hat, dass diese Körper in der That identisch sind. Da nun für die von mir erhaltenen Verbindungen die bezüglichen Formeln experimentell begründet waren, so ging daraus mit Sicherheit hervor, dass die Körper, welche beim Erhitzen von gleichen Molekülen Anilin und Citraconsäure nebeneinander entstehen, nicht die ihnen bisher zugeschriebenen Constitutionsformeln besitzen können, mithin nicht als Citraconanil resp. -anilsäure, sondern als Pyranilpyroönlacton und -säure aufzufassen sind. Die Entstehung dieser Verbindungen lässt sich leicht in der Weise erklären, dass man die intermediäre Bildung von Anilidobrenzweinsäure aus Anilin und Citraconsäure annimmt:



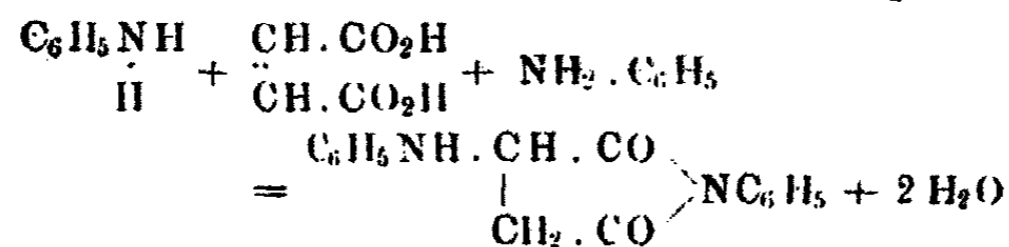
Die Anilidobrenzweinsäure zerfällt alsdann, wie oben beschrieben, in Pyranilpyroönsäure resp. deren Lacton und in Wasser.

<sup>1)</sup> Americ. Chem. Journ. IX, No. 3, S. 8.

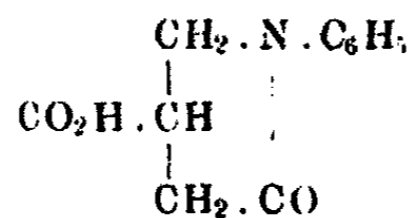
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 77, 280.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 77, 277.

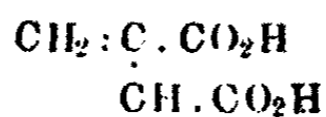
Die Anilidobrenzweinsäure konnte zwar nicht als solche nachgewiesen werden, auch ist mir ihre Darstellung aus Pyranilpyroinsäure nicht gelungen, doch steht die erwähnte Addition von Anilin an eine ungesättigte zweibasische Säure nicht ohne Analogie da. Anschütz und Wirtz<sup>1)</sup> wiesen nach, dass die von Michael<sup>2)</sup> aus Maleinsäureanhydrid und Anilin erhaltene und von ihm als Dianilid der Maleinsäure bezeichnete Verbindung in der That als das Anil der Phenylasparaginsäure aufzufassen ist. Die Reaction ist also folgende:



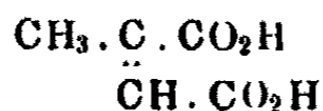
Ferner haben Anschütz und Reuter<sup>3)</sup> kürzlich gezeigt, dass die von ihnen durch Einwirkung von Anilin auf Itaconsäureanhydrid in ätherischer Lösung erhaltene Itaconanilsäure verschieden ist von der früher von Gottlieb<sup>4)</sup> und Michael<sup>5)</sup> erhaltenen sogenannten Itaconanilsäure. Anschütz und Reuter sprechen dieser letzteren die folgende Formel zu:



Sollte sich diese Auffassung der letztgenannten Forscher als richtig erweisen, worüber die Oxydation der fraglichen Verbindung wohl Aufschluss geben wird, so wäre damit für die Itaconsäure die Formel



endgültig erwiesen, während die Constitution der Pyranilpyroinsäure für die Citraconsäure schon jetzt die Formel



höchst wahrscheinlich macht.

Ich gehe nunmehr zur näheren Beschreibung der gewonnenen Substanzen über.

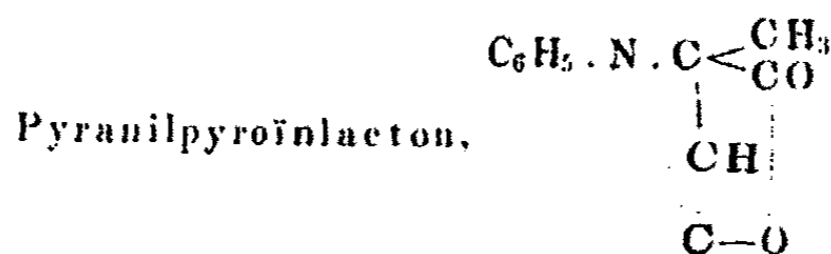
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 239, 137.

<sup>2)</sup> Americ. Chem. Journ. IX, No. 3, S. 4.

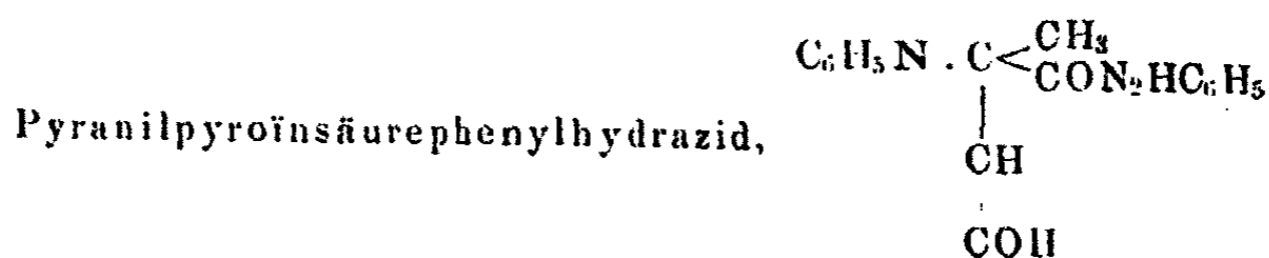
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 958.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 77, 284.

<sup>5)</sup> Americ. Chem. Journ. IX, No. 3, S. 20.



Die Darstellung dieser Verbindung aus Anilidobrenzweinsäure ist bereits früher <sup>1)</sup> beschrieben worden. Zu ihrer Gewinnung aus Citraconsäure verfährt man am zweckmässigsten folgendermassen. Gleiche Moleküle Citraconsäure und Anilin werden im offenen Gefässe im Oelbade so lange auf circa 170° erhitzt, bis das anfangs auftretende starke Schäumen vorüber ist. Die zuerst gebildete Pyranilpyroïnsäure ist alsdann vollständig in ihr Lacton übergegangen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol erhält man dasselbe in den wiederholt erwähnten schwach gelblichen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°. Den in den früheren Publicationen mitgetheilten Angaben über diese Substanz sei nur noch hinzugefügt, dass sie sich in Mineralsäuren beim Erwärmen löst und beim Erkalten unverändert daraus krystallisirt; mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig; in Alkalien löst sie sich bei gelindem Erwärmen zu dem Alkalisalz der Pyranilpyroïnsäure. Um das Pyranilpyroïn lacton als Lacton zu charakterisiren, wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe studirt. V. Meyer <sup>2)</sup> und W. Wislicenus <sup>3)</sup> haben gefunden, dass Phenylhydrazin leicht mit Lactonen in Reaction tritt, und Wislicenus zeigte, dass die dabei entstehenden Verbindungen directe Additionsproducte der in Reaction tretenden Körper, und zwar wahrscheinlich die Phenylhydrazide der den Lactonen entsprechenden Oxy-säuren sind.



Löst man Pyranilpyroïn lacton in verdünnter Essigsäure auf, setzt Phenylhydrazin im Ueberschuss zu und kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler, so setzt die Flüssigkeit beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser eine gelbe Masse ab, welche man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in rein weissen stark glänzenden kleinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 158—159° erhält, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen, in Wasser dagegen fast unlöslich

<sup>1)</sup> loc. cit.

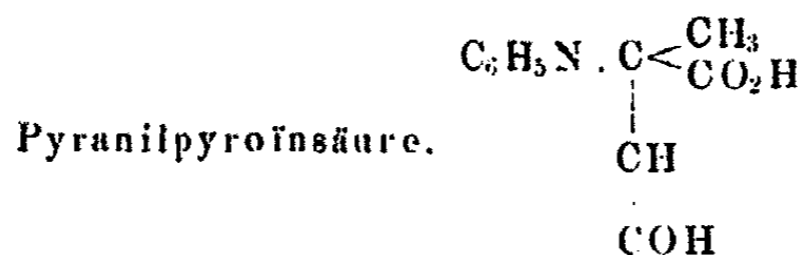
<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1706 u. 2132.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 401.

sind. Die Verbindung besitzt die Formel  $C_{17}H_{17}N_3O_2$  und ist mithin durch directe Addition von Pyranilpyroïnolacton und Phenylhydrazin entstanden.

Analyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C <sub>17</sub>	204	69.15	68.83	—	pCt.
H <sub>17</sub>	17	5.76	5.82	—	»
N <sub>3</sub>	42	14.24	—	14.50	»
O <sub>2</sub>	32	10.85	—	—	»
	295	100.00			



Wie früher schon mitgetheilt worden ist, entsteht die Säure beim gelinden Erwärmen ihres Lactons mit Natronlauge. Während die Säure gegen Alkalien eine gewisse Resistenzfähigkeit zeigt, wie ich entgegen den Angaben von Gottlieb fand, wird sie durch Mineralsäuren schon beim gelinden Erwärmen leicht in Citraconsäure und Anilin gespalten; man muss daher beim Abscheiden der Säure aus der Lösung ihres Alkalisalzes durch Schwefelsäure darauf achten, dass die Lösung sich nicht zu sehr erwärme, da in diesem Falle die Ausbeute sehr verringert wird. In überschüssigen Säuren löst sich die Pyranilpyroïnsäure in der Kälte nicht auf, ebensowenig in Wasser, dagegen erleidet sie beim Kochen mit Wasser dieselbe Spaltung wie beim Erwärmen mit Säuren. Den Schmelzpunkt der Substanz fand sich stets zu  $165^\circ$ , während Gottlieb  $175^\circ$  angiebt. Die Resultate der Analyse der Säure sind schon früher mitgetheilt worden. Hier seien nur noch die Salze derselben erwähnt: Die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle sind sämmtlich leicht löslich, mit den Salzen der Schwermetalle erhält man aus der neutralen Lösung des Natronsalzes schwer lösliche Niederschläge.

Das Silbersalz bildet weisse Flocken, welche bei raschem Trocknen im Vacuum sich nicht zersetzen.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
Ag	34.61		35.21	34.62 pCt.

Das Kupfersalz wird in blauen, nach dem Trocknen bläulich-weissen Flocken erhalten.

Das Bleisalz fällt als schwerlöslicher, kaum krystallinischer Niederschlag aus.



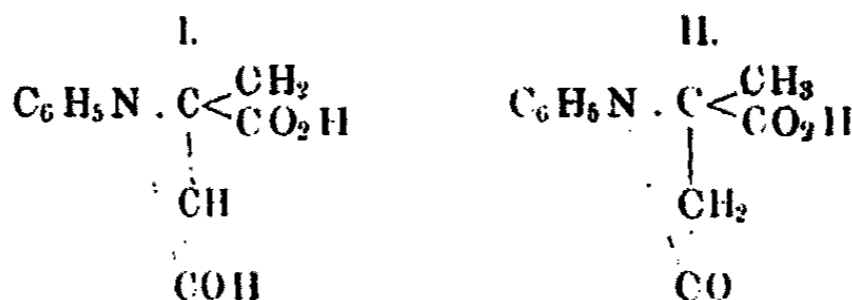
	Theorie	Versuch
Pb	33.66	33.54 pCt.

Zinn- und Quecksilbersalz bilden weisse krystallinische Niederschläge.

Das Eisenoxydsalz erhält man als gelblich-weiße Fällung, welche allmählich dunkelgrün wird.

Nach der von mir aufgestellten Formel für die Pyranilpyroönsäure sollte dieselbe eine Hydroxylgruppe enthalten, doch schlugen sämtliche Versuche, diese oder den Wasserstoff derselben durch andere Atome und Atomgruppen zu substituieren, fehl. Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Phosphoroxchlorid und Phosphorpentachlorid<sup>1)</sup> führten die Säure stets in ihr Lacton über, die Einwirkung von Jodäthyl und Natrium auf die Säure lieferte keine fassbaren Producte. Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, beim Bromiren in siedender Chloroformlösung konnte die Bildung eines bromhaltigen Körpers in sehr geringer Menge constatirt werden, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

Vielleicht erklärt sich das Fehlschlagen der angeführten Versuche dadurch, dass von den zwei möglichen Formeln für Pyranilpyroönsäure



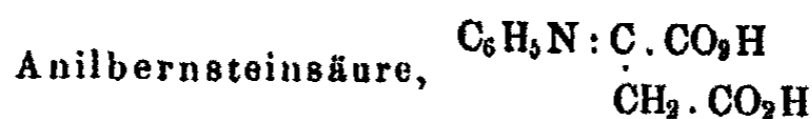
die Formel II die stabile ist und dass der Uebergang in die Formel I nur unter den Verhältnissen eintritt, welche die Bildung des Lactons zur Folge haben. Auch Versuche, die Carboxylgruppe durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure oder durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl zu ätherificiren, hatten keinen Erfolg.

#### Oxydation der Pyranilpyroönsäure.

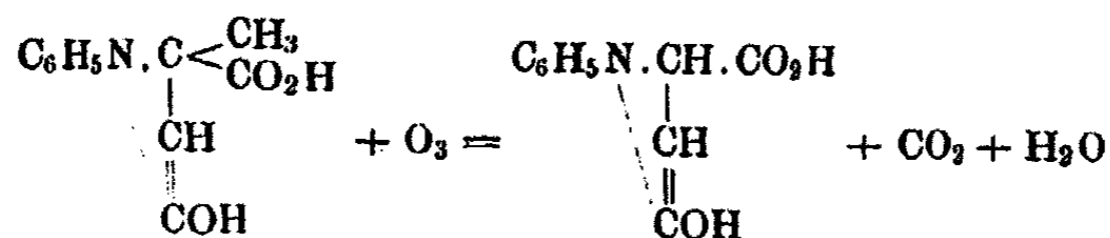
Wie bereits oben ausgeführt, hat die Oxydation der Pyranilpyroönsäure dazu geführt, ihr die oben mitgetheilte Constitution zuzuertheilen. Die Oxydation wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt: Je 10 g Pyranilpyroönsäure werden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, die Lösung auf 300 g verdünnt und darauf eine Lösung von 18 g (berechnet 20 g) Kaliumpermanganat in 2procentiger Lösung in dünnem Strahle unter lebhaftem Schütteln zufließen gelassen. Es tritt sofort Entfärbung des Permanganats ein. Aus der vom

<sup>1)</sup> Vergl. die Versuche von Anschütz, diese Berichte XXI, 957.

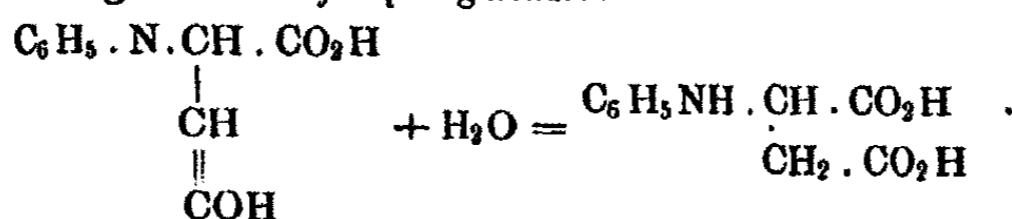
Manganniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Kupfersulfat und Natriumacetat das Kupfersalz der Anilbernsteinsäure in grünen, schwer löslichen Kryställchen aus.



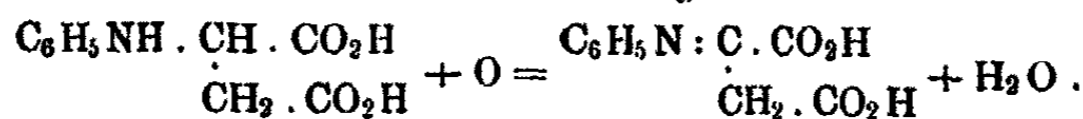
Die Bildung dieser Säure aus Pyranilpyroinsäure lässt sich am einfachsten in der Weise erklären, dass zunächst die Methylgruppe der letzteren in die Carboxylgruppe verwandelt und als solche abgespalten wird; es werden hierzu 3 Atome Sauerstoff verbraucht:



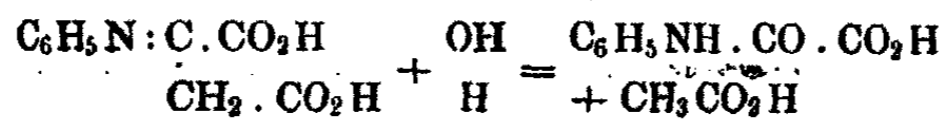
Hierauf wird der viergliedrige Ring durch Wasseraddition gelöst unter Bildung von Phenylasparaginsäure:



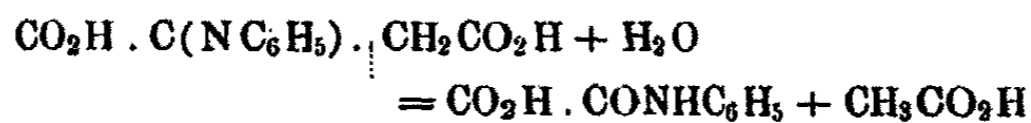
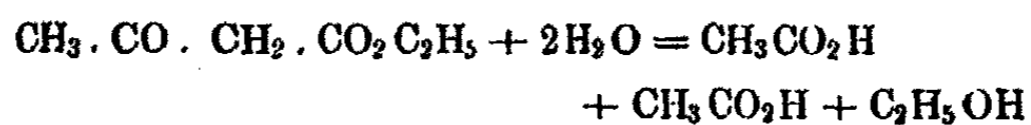
Und endlich wird die letztgenannte Verbindung durch ein viertes Sauerstoffatom in Anilbernsteinsäure übergeführt:



Dass der entstehenden Säure in der That diese Constitution zukommt, geht aus der Spaltung hervor, welche sie beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung erleidet. Sie wird dabei unter Wasseraufnahme glatt in Oxanilsäure und Essigsäure gespalten:



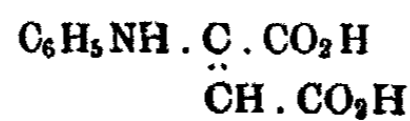
Dieser Zerfall des Moleküls der Anilbernsteinsäure findet ihr Analogon in der Säurespaltung, welche der Acetessigester unter dem Einfluss von Alkalien erleidet:



Die Oxanilsäure, welche die bekannten Eigenschaften besass, ergab bei der Analyse die folgenden Werthe:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>8</sub>	96	58.18	58.03	— pCt.
H <sub>7</sub>	7	4.24	4.58	— »
N	14	8.48	—	8.69 »
O <sub>3</sub>	48	29.10	—	— »
	165	100.00		

Die erwähnte Spaltung der Anilbernsteinsäure in Essigsäure und Oxanilsäure liesse sich auch mit der Formel einer Anilidomaleinsäure



in Einklang bringen, doch ist diese Auffassung durch die Ergebnisse früher von mir angestellter Versuche<sup>1)</sup> ausgeschlossen. Es zeigte sich damals, dass es nicht gelingt, die Anilidomaleinsäure in reinem Zustande zu erhalten, da dieselbe äusserst leicht in Kohlensäure und  $\beta$ -Anilidoacrylsäure zerfällt. Eine der Spaltung der Anilbernsteinsäure analoge Zersetzung erleidet jedoch die Anilidomaleinsäure unter keinen Umständen.

Aus dem soeben Gesagten geht hervor, dass man die Anilbernsteinsäure nicht in der üblichen Weise durch Zersetzen des in Wasser suspendirten Kupfersalzes und Eindampfen der wässrigen Lösung erhalten kann, das Kupfersalz wurde daher sorgfältig getrocknet, gepulvert, in Aether suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Niederschlag wurde darauf mit siedendem Aether wiederholt ausgezogen und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Als Rückstand erhält man alsdann glänzende Blättchen, welche sorgfältig getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt wurden. Die Säure ist so leicht zersetzlich, dass, als ich einmal eine noch feuchte Portion derselben mit Benzol kochte, ein grosser Theil in Oxanilsäure und Essigsäure zerfiel.

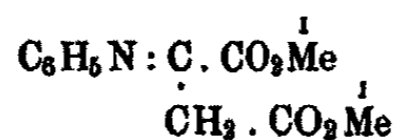
Die Anilbernsteinsäure bildet, aus Benzol umkrystallisirt, kleine, stark glänzende Blättchen vom Schmp. 151—152°, welche sich ziemlich leicht in Wasser und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin lösen. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3105.

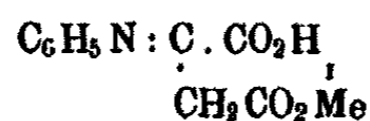
	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>10</sub>	120	57.97	58.25	58.33	58.21	58.09	— pCt.
H <sub>9</sub>	9	4.35	4.97	4.93	4.92	5.03	— „
N	14	6.76	—	—	—	—	7.50 „
O <sub>4</sub>	64	30.92	—	—	—	—	— „
	207	100.00					

Der etwas zu hohe Ausfall sämtlicher Analysenzahlen rührt daher, dass die Säure beim Trocknen stets geringe Zersetzung erleidet.

Die Anilbersteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen. Versetzt man die neutrale Lösung des Natronsalzes mit Metallsalzlösungen, so entstehen die secundären Salze von der Formel:



während die wässrige Lösung der freien Säure die primären Salze von der allgemeinen Formel:



entstehen lässt. Woraus hervorgeht, dass das Metall an die dem Anilinrest entferntere Carboxylgruppe tritt, wird weiter unten erörtert werden. Von den secundären Salzen seien die folgenden aufgeführt:

Das bereits oben erwähnte Kupfersalz bildet einen zeisiggrünen, schwer löslichen Niederschlag.

	Theorie	Versuch
Cu	23.63	23.77 pCt.

Das Bleisalz ist krystallinisch.

Das Silbersalz bildet einen schweren, weissen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst.

Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz stellen gelbe Kryställchen dar.

Kalk- und Baryumsalz bilden zarte, ziemlich schwer lösliche Krystalle.

	Theorie	Versuch
Ba	40.06	39.92 pCt.

Das Natronsalz erhält man durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit überschüssiger, alkoholischer Natronlauge. Es bildet kleine Blättchen.

	Theorie	Versuch
Na	18.32	17.78 pCt.

Während die soeben beschriebenen secundären Salze sehr beständig sind und bei 100° getrocknet werden können, ohne sich zu zersetzen, sind die primären anilbersteinsauren Salze sehr unbeständig, so dass

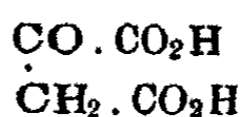
sie nur durch schnelles Trocknen im Vacuum in einen zur Analyse geeigneten Zustand gebracht werden können.

Das Kupfersalz bildet sehr hellgrüne, voluminöse Flocken, die sich in viel Wasser lösen.

	Theorie	Versuch
Cu	13.34	13.38 pCt.

Das Baryumsalz ist besonders charakteristisch. Dasselbe krystallisirt aus verdünnten Lösungen in äusserst stark glänzenden, schönen Blättchen.

Die übrigen primären anilbernsteinsauren Salze sind sämmtlich ziemlich leicht löslich. Einige Versuche, welche ich anstellte, um die Anilbernsteinsäure durch Ersatz des Anilinrestes in derselben durch Sauerstoff in die bisher vergeblich gesuchte und nur in ihren Estern bekannte Oxalesigsäure<sup>1)</sup>



überzuführen, scheiterten stets an der erwähnten leichten Zersetzlichkeit der Anilbernsteinsäure in Oxanilsäure und Essigsäure.

*β*-Anilpropionsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Wie bereits bemerkt, erleiden die primären anilbernsteinsauren Salze äusserst leicht Zersetzung. Wird ein solches exsiccatorrockenes Salz einige Zeit auf 100° erhitzt, so findet ein Gewichtsverlust statt, welcher dem Austritt einer Carboxylgruppe aus dem ursprünglichen Salze genau entspricht. Aus dem zurückbleibenden Salze lässt sich alsdann eine neue Säure isoliren, welche um eine Carboxylgruppe ärmer ist als die Anilbernsteinsäure und welche sich durch ihr Verhalten in der Hitze als *β*-Anilsäure zu erkennen gab, wie weiter unten näher ausgeführt werden wird.

Die erwähnte Zersetzung wurde bei dem primären anilbernsteinsauren Kupfer quantitativ studirt.

Gewichtsverlust bei 100°:

	Theorie	Versuch
CO <sub>2</sub>	18.50	18.67 pCt.

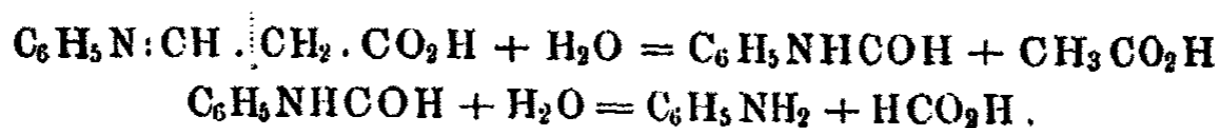
Analyse des zurückbleibenden *β*-anilpropionsauren Kupfers:  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{CO}_2)_2\text{Cu}$ .

	Theorie	Versuch
Cu	16.36	16.16 pCt.

Die *β*-Anilpropionsäure lässt sich aus ihrem Kupfersalz in der Weise gewinnen, dass man letzteres in heissem Wasser suspendirt,

<sup>1)</sup> Vergl. W. Wislicenus, diese Berichte XIX, 3225; XX, 3392.

mit Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt und die Lösung stark einengt. Beim Erkalten krystallisirt alsdann die neue Säure in weichen kleinen Nadelchen heraus, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht gereinigt werden können.  $\beta$ -Anilpropionsäure schmilzt bei  $153^{\circ}$ , ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Wasser, schwer in Ligroin. Sie ist nicht so leicht zersetzlich wie die Anilbernsteinsäure, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien wird sie jedoch in analoger Weise wie diese, d. h. in Formanilid und Essigsäure gespalten. Erstere Verbindung zerfällt gleichzeitig in Anilin und Ameisensäure:



Diese Spaltung der  $\beta$ -Anilpropionsäure ist offenbar analog dem Zerfall der Anilbernsteinsäure in Essigsäure und Oxanilsäure, nur ist die Trennung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms der Säure von dem in  $\beta$ -Stellung befindlichen Atom auffallender, weil in diesem Falle das letztere nicht mehr wie bei der Anilbernsteinsäure mit einer Carboxylgruppe beschwert ist. Es wäre allerdings auch denkbar, dass die Reaction in der Weise verläuft, dass sich zunächst neben Anilin der Halbaldehyd der Malonsäure,  $\text{COH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , bildet, welcher bekanntlich nicht beständig ist und daher im Momente seines Entstehens in Essigsäure und Ameisensäure zerfallen könnte.

Aus wässriger Lösung umkrystallisirt und bei  $100^{\circ}$  getrocknet enthält die  $\beta$ -Anilpropionsäure, wie die Analyse zeigte, noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser und entspricht mithin der Formel  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}:\text{CH}:\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} + \frac{1}{2}\text{aq.} = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2\frac{1}{2}$ .

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C <sub>9</sub>	108	62.79	62.49	—	
H <sub>10</sub>	10	5.81	5.92	8.44	»
N	14	8.14	—	—	»
O <sub>2½</sub>	40	23.26	—	—	»
	172	100.00			

Die Salze der  $\beta$ -Anilpropionsäure sind meist schön krystallisirende Substanzen. Beim Erhitzen der primären anilbernsteinsauren Salze erhält man sie wasserfrei, aus der wässrigen Lösung der  $\beta$ -Anilpropionsäure oder ihres Natronsalzes ausgefällt, enthalten sie sämtlich auf 1 Molekül Säure  $\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser, welches bei  $100^{\circ}$  entweicht.

Das Baryumsalz,  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , ist ein schwer löslicher Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt mikroskopisch kleine breite Prismen und Tafelchen bildet.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O	3.76	3.91	3.73 pCt.
Ba <sup>1)</sup>	29.72	29.63	29.51 ,

Das Kupfersalz,  $(C_9H_8NO_2)_2Cu + H_2O$ , ist ein rein weisser, flockigkrystallinischer Niederschlag.

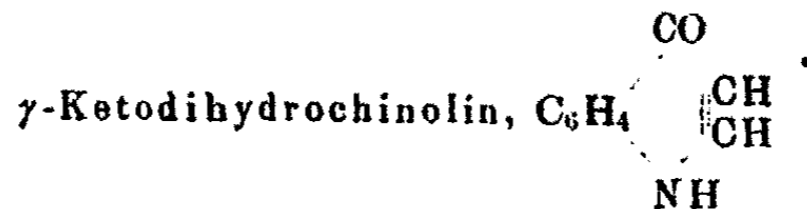
	Theorie	Versuch	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O	4.44	4.40	— pCt.
Cu <sup>1)</sup>	16.36	16.30	16.21 ,

Das Bleisalz,  $(C_9H_8NO_2)_2Pb + H_2O$ , zeigt unter dem Mikroskop betrachtet die Gestalt rhombischer Tüfelchen.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
H <sub>2</sub> O	3.28	3.25 pCt.	
Pb <sup>1)</sup>	38.98	38.64 ,	

Das Silbersalz bildet kleine schwerlösliche Kryställchen, die sehr beständig sind.

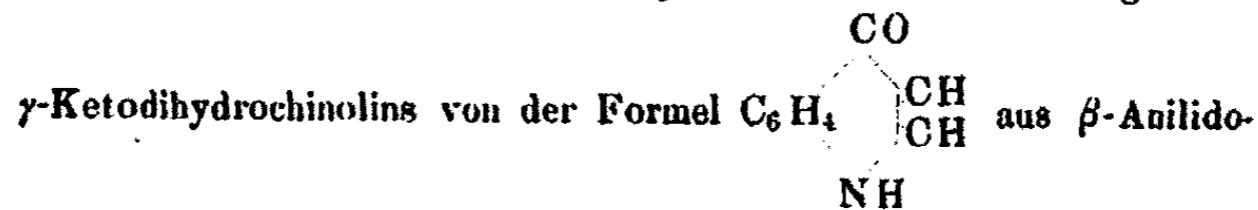
	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Ag	40.00	40.00	40.04 <sup>2)</sup> pCt.



Wenn man die Anilbersteinsäure oder die  $\beta$ -Anilpropionsäure einige Zeit auf 160–170° erhitzt, so findet starkes Aufschäumen statt, und wenn dasselbe nachlässt, erstarrt die vorher flüssige Masse zu einem gelbgefärbten harten Kuchen. Das entstehende Product ist in beiden Fällen das nämliche, da die Anilbersteinsäure bei der hohen Temperatur zunächst unter Kohlensäureabspaltung in die  $\beta$ -Anilpropionsäure übergeht. Letztere verliert alsdann Wasser und geht in ein Chinolinderivat von der Formel  $C_9H_7NO$  über. Die Reaction ist mithin die folgende:



In einer früheren Mittheilung<sup>3)</sup> habe ich die Bildung eines

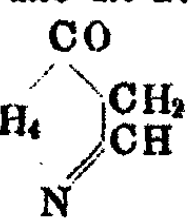


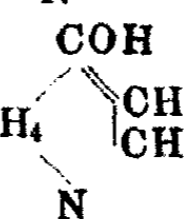
<sup>1)</sup> Im entwässerten Salz.

<sup>2)</sup> Aus primärem anilbersteinsaurem Silber.

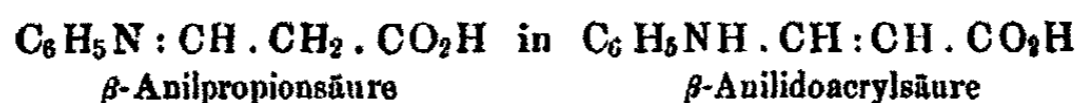
<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3109.

acrylsäure beschrieben; man sollte in diesem Falle die Bildung einer

isomeren Substanz von der Constitution  $C_6H_4$   erwarten,

welche spontan in die enantiomorphe Form  $C_6H_4$   übergehen müsste.

Eine solche Verbindung bildet sich jedoch nicht, sondern es entsteht, wie gesagt, das schon bekannte  $\gamma$ -Ketodihydrochinolin vom Schmelzpunkt  $235^\circ$ , und es ist mir gelungen, die Anwesenheit einer Imid- sowie einer Carbonylgruppe in demselben durch Darstellung eines Acetylderivats und eines Hydrazons nachzuweisen. Man ist daher gezwungen, eine der Condensation vorhergehende Umwandlung der Säure



anzunehmen.

Die Reaction ist eine sehr wenig glatte und die Ausbeute eine geringe, da sich Nebenproducte in grosser Menge bilden, von denen namentlich Carbanilid und Oxanilid nachgewiesen werden konnten. Die Reinigung des  $\gamma$ -Ketodihydrochinolins geschieht am besten in der Weise, dass man die gepulverte Reaktionsmasse nach einander mit Alkalien, Säuren und verdünntem Alkohol auskocht. Der rein weisse Rückstand wird alsdann in viel absolutem Alkohol gelöst, woraus das  $\gamma$ -Ketodihydrochinolin beim Erkalten der Lösung in langen, weissen, glänzenden Nadeln anschießt. Der Körper besitzt die schon früher<sup>1)</sup> beschriebenen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse. Beim Leiten seiner Dämpfe über erhitzten Zinkstaub konnte Chinolin erhalten werden.

Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>9</sub>	108	74.48	73.97	74.23	— pCt.
H <sub>7</sub>	7	4.83	5.43	5.09	— „
N	14	9.65	—	—	9.62 „
O	16	11.04	—	—	— „
	145	100.00			

<sup>1)</sup> loc. cit.



*N*-Acetyl- $\gamma$ -ketodihydrochinolin.

Wird  $\gamma$ -Ketodihydrochinolin einige Zeit mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt und die Lösung mit Wasser stark verdünnt, so scheidet sich eine rein weisse voluminöse Masse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig kleine weiche Nadelchen vom Schmelzpunkt  $228^{\circ}$  bildet, die sich leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in Benzol und Chloroform lösen und in Ligroin und Wasser unlöslich sind.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>11</sub>	132	70.59	70.25	70.34 pCt.
H <sub>9</sub>	9	4.81	5.22	5.12 »
N	14	7.49	—	— »
O <sub>2</sub>	32	17.11	—	— »
	187	100.00		

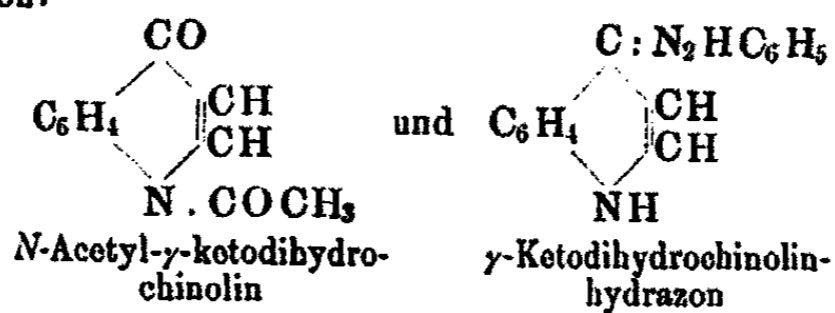
 $\gamma$ -Ketodihydrochinolinhydrason<sup>1)</sup>.

Erwärmt man moleculare Mengen von Phenylhydrazin und  $\gamma$ -Ketodihydrochinolin im Reagenzglas, so tritt, sobald die Temperatur eine gewisse Höhe erreicht hat, eine heftige Reaction ein; die Masse schäumt auf, erhitzt sich stark, Wasserdämpfe entweichen und das Ganze erstarrt zu einem spröden gelbgefärbten Glase. Man pulvert dasselbe, wäscht es zuerst mit Essigsäure und krystallisirt dann aus verdünntem Alkohol um. Auf diese Weise werden kleine hellgelbe Krystallnadelchen vom Schmelzpunkt  $168^{\circ}$  erhalten, welche sich leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol und nicht in Wasser lösen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab auf die Formel C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> stimmende Werthe.

	Theorie	Versuch
N	17.87	18.09 pCt.

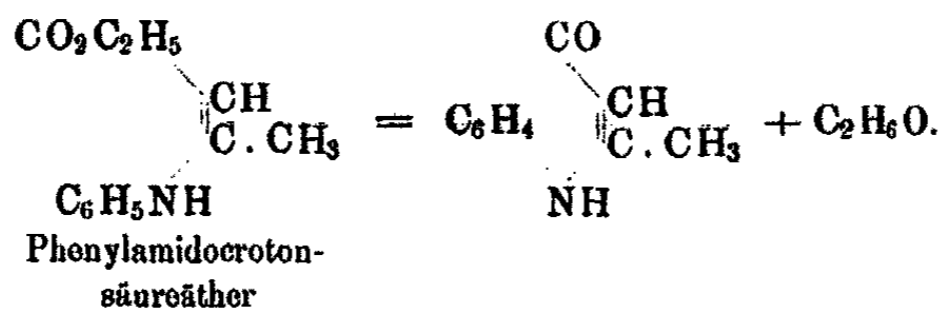
Zur Darstellung weiterer Derivate reichte die erhaltene geringe Menge des  $\gamma$ -Ketodihydrochinolins nicht aus, immerhin aber war durch den Nachweis der Existenz zweier Verbindungen von der resp. Constitution:



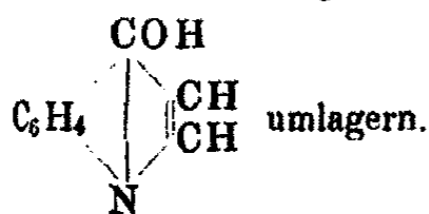
die Constitution des  $\gamma$ -Ketodihydrochinolins sichergestellt.

<sup>1)</sup> Vergl. E. Fischer: Ueber die Hydrazone, diese Berichte XXI, 984.

Es scheint mir von einigem Interesse zu sein, dass die in Parastellung befindlichen Atomgruppen NH und CO in dem genannten Körper sich nicht zu N.COH vereinigen, da sich daraus Schlüsse auf die Constitution gewisser anderer Chinolinabkömmlinge ziehen lassen. So müsste z. B. dem  $\gamma$ -Oxychinaldin von Conrad und Limpach<sup>1)</sup>, falls dasselbe aus einem Phenylamidocrotonsäureäther entstanden wäre, die folgende Constitution zukommen:



Eine solche Verbindung könnte sich aber nach den von mir gemachten Erfahrungen nicht in die Form eines  $\gamma$ -Oxychinaldins



Mithin muss das aus Acetessigester und Anilin entstehende Product nicht die Formel eines Phenylamidocrotonsäureäthers, sondern eines  $\beta$ -Anilbuttersäureäthers,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  besitzen, resp. bei der Bildung eines Chinolinderivates sich in einen solchen umlagern,

und dem  $\gamma$ -Oxychinaldin kommt alsdann die Pseudoform  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$

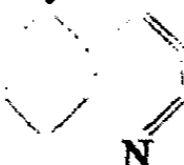
zu, deren Uebergang in die Modification  $\text{C}_6\text{H}_4$   $\begin{array}{c} \text{COH} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$  selbst-


verständlich wäre.

Es scheint mir durch diese Betrachtungen erwiesen zu sein, dass in  $\gamma$ -Oxychinaldin, einem normalen Chinolinderivat, die Vertheilung der doppelten Bindungen des Pyridinkernes dieselbe ist wie im Benzol. In dem von mir dargestellten  $\gamma$ -Ketodihydrochinolin dagegen ist die Existenz einer zu der gemeinsamen Bindungsstelle des Pyridin- und Benzolkerns in Parastellung sich befindenden doppelten Bindung be-


<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 944.

wiesen. Das  $\gamma$ -Oxychinaldin leitet sich mithin von einem Chinolin

von der Formel  ab, während dem dem  $\gamma$ -Ketodihydro-

chinolin zu Grunde liegenden Dihydrochinolin die Formel  NH

zukäme. Diese Verhältnisse sprechen einigermaßen für die von *Lellmann* zur Erklärung der Existenz einer achten Chinolincarbonsäure ins Feld geführten Hypothese, nämlich dass der Pyridinring im

Chinolin, resp. dessen Derivaten bald in der Form , bald

in der Form  existire<sup>1)</sup>.

#### 243. Arnold Reissert: Condensationsproducte von $\beta$ -Anilidosäuren.

[IV. Mittheilung.]

Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No DCCX; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

##### Reduction der Pyranilpyroinsäure.

Obgleich, wie in der vorigen Abhandlung mitgetheilt, die Oxydation der Pyranilpyroinsäure über die Constitution derselben sicheren Aufschluss gegeben hatte, so habe ich dennoch versucht, noch weitere Derivate dieser Substanz zu erhalten. Da die Bemühungen, durch Substitution zu Abkömmlingen der Pyranilpyroinsäure zu gelangen, fehlschlagen, so habe ich die Säure der Reduction unterworfen und dabei einige weitere mit der der Pyranilpyroinsäure zuertheilten Constitution in Einklang stehende Resultate gewonnen.

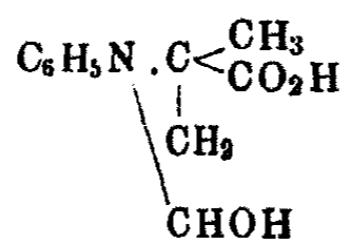
Da die Pyranilpyroinsäure beim Erwärmen mit Mineralsäuren Zersetzung erleidet, so wurde die Reduction in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub ausgeführt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 237, 318.

Man löst trockene Pyranilpyroönsäure in Eisessig und erhält die Lösung unter fortwährendem Zusatz kleiner Portionen Zinkstaub so lange im Sieden, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag, sondern nur noch schwache Trübung zeigt. Dieser Zeitpunkt tritt nach wenigen Minuten ein. Die Lösung wird nun stark mit Wasser verdünnt, die Essigsäure fast vollständig neutralisirt und die abgekühlte Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten einen nur theilweise erstarrenden Rückstand. Man löst denselben in Ammoniak, filtrirt und säuert mit Schwefelsäure an. Auf diese Weise erhält man einen anfangs öligen, allmählich aber krystallinisch werdenden Niederschlag. Derselbe wird noch einige Male in Ammoniak gelöst und mit Säure abgeschieden. Bei jeder weiteren Reinigung wächst die Krystallisationsfähigkeit der Substanz, bis man sie schliesslich in rein weissen kleinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 143° erhält. Die Analyse der Verbindung, welche eine Säure darstellt, zeigte, dass die Pyranilpyroönsäure bei der Reduction 2 Atome Wasserstoff aufgenommen hatte, weshalb ich die neue Säure als

#### Dihydropyranilpyroönsäure

bezeichne. Die Addition der Wasserstoffatome hat offenbar an der Stelle der in der Pyranilpyroönsäure vorhandenen doppelten Bindung stattgefunden, und der Dihydropyranilpyroönsäure kommt daher die folgende Formel zu:



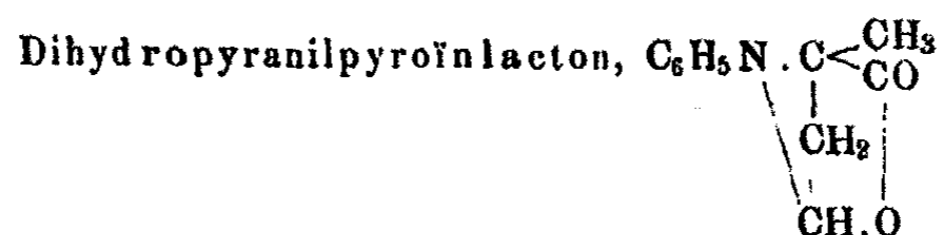
Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C <sub>11</sub>	132	63.77	63.23	63.52	—	
H <sub>13</sub>	13	6.28	6.59	6.77	—	»
N	14	6.76	—	—	7.01	»
O <sub>3</sub>	48	23.19	—	—	—	»
	207	100.00				

Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Ihre Salze sind sämmtlich leicht löslich. Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Beständigkeit, welche der in der Pyranilpyroönsäure ent-

haltene viergliedrige Ring  $\begin{array}{c} \text{N}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$  durch den Eintritt der beiden Wasser-

stoffatome erlangt hat. Während die Pyranilpyroinsäure bei der Behandlung mit Säuren äusserst leicht Anilin abspaltet, kann man ihr Dihydroderivat mit Säuren und Alkalien kochen, ohne dass eine Spur von Anilin auftritt. Gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid verhält sich die Dihydropyranilpyroinsäure analog wie die Pyranilpyroinsäure selbst, d. h. sie geht in ihr Lacton über. Das



entsteht auch, wenn man die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Man reinigt die Verbindung leicht, indem man sie in concentrirter Salzsäure löst und die Lösung unter möglichstem Vermeiden von Erwärmung mit Ammoniak übersättigt. Das Lacton fällt alsdann in kleinen Kryställchen aus der Lösung aus und kann durch mehrmaliges Wiederholen der angeführten Operation gereinigt werden. Es schmilzt bei  $103^\circ$ , ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroïn. Das Dihydropyranilpyroïn lacton stellt eine schwache Base dar, deren Salze schon durch Wasser gespalten werden. Beim Kochen mit Kalilauge geht es in die entsprechende Säure über, Anilinabspaltung tritt dabei nicht auf.

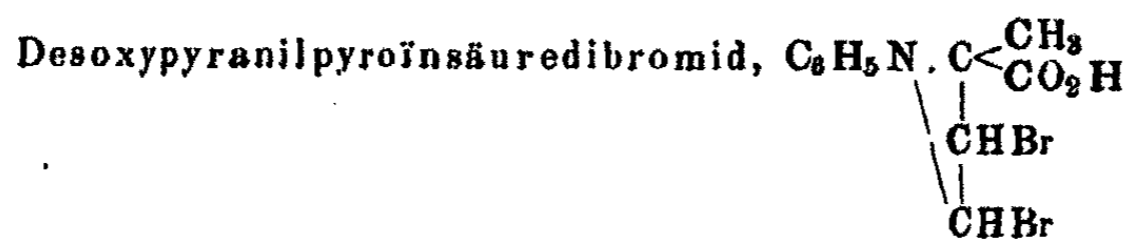
Die Analyse ergab die folgenden auf die Formel  $C_{11}H_{11}NO_2$  berechneten Werthe:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
$C_{11}$	132	69.84	69.76	—	69.56	— pCt.
$H_{11}$	11	5.82	5.82	—	6.40	— »
N	14	7.41	—	7.58	—	7.82 »
$O_2$	32	16.93	—	—	—	— »
	189	100.00				

Derselbe Körper kann direct aus Pyranilpyroinsäure erhalten werden, wenn dieselbe mit Zinkstaub gemischt im Kohlensäurestrom destillirt wird. Die oben angeführten Analysen III und IV wurden mit auf diesem Wege gewonnener Substanz ausgeführt.

Der Schmelzpunkt des Dihydropyranilpyroïn lactons stimmt überein mit demjenigen des damit isomeren Brenzweinsäureanils, welches sich bei  $104^\circ$  verflüssigt<sup>1)</sup>, doch ist die Identität dieser Verbindungen durch die sonstigen Eigenschaften des Dihydropyranilpyroïn lactons, sowie durch seine Bildungsweise ausgeschlossen.

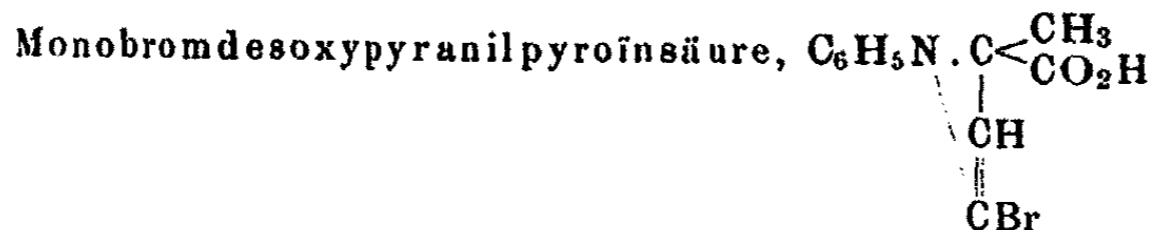
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 90, 139; 91, 105.



Gegen Brom verhält sich die Dihydropyranilpyroönsäure ganz abweichend von der Pyranilpyroönsäure. Bromwasser wirkt auf eine kalte oder siedende wässrige Lösung der ersteren in der Weise ein, dass auf 1 Molekül der Säure 2 Atome Brom verbraucht werden, ohne dass dabei Bromwasserstoff auftritt. Es fällt eine in Wasser unlösliche rein weisse bromhaltige Verbindung aus, deren Bromgehalt nach dem Trocknen auf die Formel  $C_{11}H_{11}NO_2Br_2$  stimmte.

	Theorie	Versuch
Br	45.85	46.22 pCt.

Da die Verbindung bei der Reinigung und namentlich beim Lösen in Natronlauge leicht Bromwasserstoff abspaltet, so wurde sie mit Natronlauge kurze Zeit erwärmt, mit Schwefelsäure gefüllt und so in Gestalt mikroskopisch kleiner weisser Kryställchen erhalten.



Wie die Analyse zeigte, kommt der durch Erwärmen des Desoxypyranilpyroönsäuredibromids mit Natronlauge erhaltenen Säure in der That diese Benennung und die Formel  $C_{11}H_{10}NO_2Br$  zu.

Analyse:

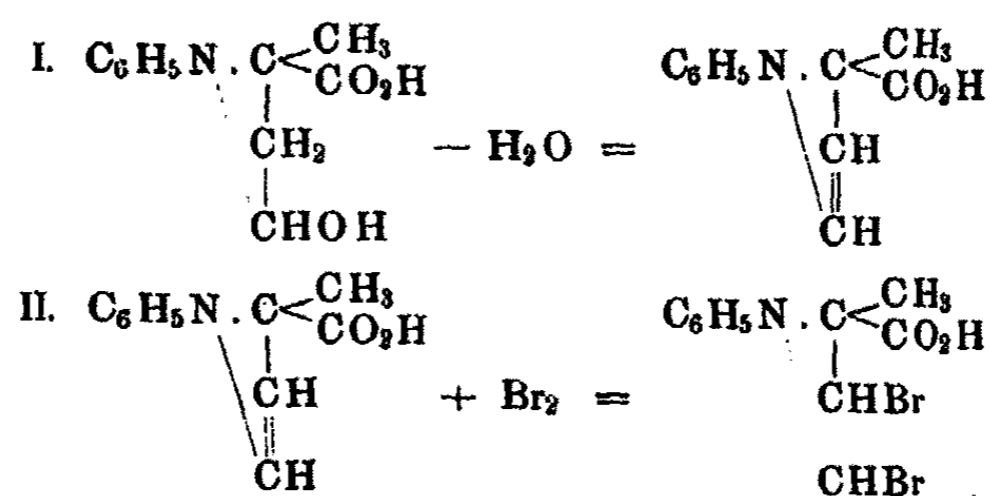
	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
$C_{11}$	132	49.25	49.44	—	—	
$H_{10}$	10	3.73	4.16	—	—	»
N	14	5.23	—	5.51	—	»
$O_2$	32	11.94	—	—	—	»
Br	80	29.85	—	—	29.78	»
	268	100.00				

Die Säure schmilzt bei  $165^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Sie löst sich nicht in überschüssigen Mineralsäuren und zeigt überhaupt keine basischen Eigenschaften. Letzterer Umstand hat mich veranlasst, dem Desoxypyranilpyroönsäuredibromid die oben mitgetheilte Formel und diese Benennung zuzuertheilen, obgleich die leichte Bromwasserstoffabspaltung aus derselben unter dem Einfluss von Alkalien es nahe legte, diese Substanz

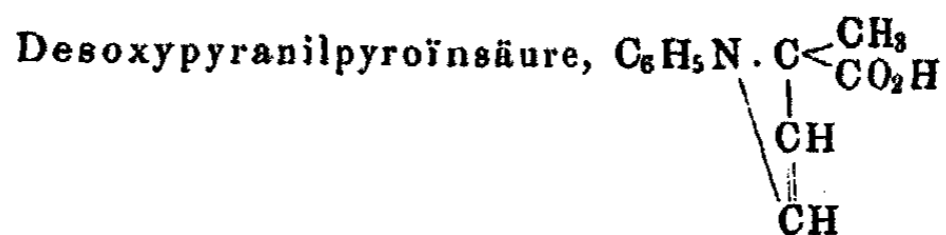
als das bromwasserstoffsaure Salz der Monobromdesoxypyranilpyroinsäure aufzufassen.

Die Salze der Monobromdesoxypyranilpyroinsäure sind wenig charakteristisch, mit Ausnahme des Silbersalzes, welches in schönen kleinen glänzenden Kryställchen ausfällt, die sich jedoch sehr rasch unter Bräunung zersetzen.

Die Bildung des Desoxypyranilpyroinsäuredibromids lässt sich in der Weise erklären, dass die Dihydropyranilpyroinsäure zunächst unter Wasserabspaltung in die weiter unten beschriebene Desoxypyranilpyroinsäure übergeht, welche ihrerseits leicht ein Molekül Brom fixirt unter Bildung ihres Dibromids:



Das Dibromid spaltet alsdann, wie schon erwähnt, Bromwasserstoff ab, unter Bildung der Monobromdesoxypyranilpyroinsäure.



Wird Monobromdesoxypyranilpyroinsäure mit Natriumamalgam und Wasser in gelinder Wärme einige Zeit stehen gelassen, so löst sich die Säure allmählich in dem freiwerdenden Natronhydrat auf. Wenn man dann die Lösung ansäuert, so fällt ein Theil der angewandten bromhaltigen Säure unverändert aus, während eine neue in Wasser leicht lösliche Säure in Lösung bleibt. Man filtrirt daher ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels die Säure in grösstentheils flüssiger Form. Man löst dieselbe in möglichst wenig starkem Ammoniak und fällt mit Schwefelsäure. Auf diese Weise erhält man kleine zarte Kryställchen vom Schmelzpunkt 136°, welche sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Aether, schwer in Benzol und Ligroin lösen. Ihre Salze sind sehr leicht löslich.

Wie die Analyse zeigte, ist bei dieser Reaction das Bromatom der Bromdesoxypyranilpyroinsäure durch Wasserstoff ersetzt worden, ein weiterer Eintritt von Wasserstoff hat jedoch nicht stattgefunden. Das Reactionsproduct ist mithin die Desoxypyranilpyroinsäure von der oben mitgetheilten Constitution.

Die Analyse ergab, dass die Säure noch  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthält, es kommt ihr mithin die folgende zusammengezogene Formel zu:



	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>11</sub>	132	61.11	60.88	61.02	— pCt.
H <sub>14</sub>	14	6.48	6.73	6.65	— „
N	14	6.48	—	—	6.90 „
O <sub>3½</sub>	56	25.93	—	—	— „
	216	100.00			

Die a priori möglich erscheinende Auffassung der wasserhaltigen Desoxypyranilpyroinsäure als Dihydropyranilpyroinsäure +  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser ist dadurch ausgeschlossen, dass letztere Säure, welche wasserfrei krystallisirt, bekannt ist, die Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Desoxypyranilpyroinsäure in dem Sinne, dass eine isomere Dihydropyranilpyroinsäure entsteht, erscheint aber sehr unwahrscheinlich.

#### 244. Arnold Reissert: Condensationsprodukte von $\beta$ -Anilidosäuren.

(V. Mittheilung.)

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

##### Pyridinabkömmlinge aus Anilidobrenzweinsäure.

In einer meiner früheren Mittheilungen habe ich erwähnt, dass beim Erhitzen der Anilidobrenzweinsäure im offenen Gefässe auf 170 bis 180° sich zwei Körper nebeneinander bilden. Die eine dieser Verbindungen ist das bereits früher eingehend beschriebene Pyranilpyroinlacton, für die zweite ergab die Analyse die Formel C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

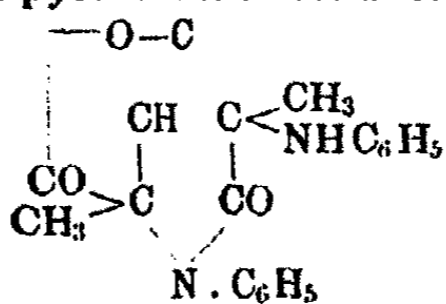
Die Trennung und Reinigung der beiden entstandenen Producte geschieht am besten in folgender Weise: Die Reactionsmasse wird zunächst mit Aether aufgenommen und das Lösungsmittel verdunstet.



Es hinterbleibt alsdann ein Gemenge der gelblichen Nadeln des Pyranilpyroïn lactons mit kleinen, weissen Krystalltäfeln. Man wäscht die Masse mit Aether so lange aus, bis das Lacton vollständig in Lösung gegangen und die zurückbleibende Masse rein weiss geworden ist. Da mit dem Pyranilpyroïn lacton gleichzeitig eine beträchtliche Menge des zweiten Condensationsproductes in Lösung geht, so trennt man zweckmässig die beiden Verbindungen nach dem Verdunsten des Aethers in der Weise, dass man die Masse mit verdünnter Natronlauge in gelinder Wärme einige Zeit digerirt. Es geht dabei fast nur das Pyranilpyroïn lacton als Natronsalz in Lösung. Man filtrirt, vereinigt den Rückstand mit dem bei dem Waschen mit Aether vorher ungelöst gebliebenen Theil und krystallisirt aus absolutem Alkohol um, wobei die stets noch beigemengten geringen Quantitäten von Pyranilpyroïn lacton in Lösung bleiben.

Ueber die Constitution dieses aus der Anilidobrenzweinsäure erhaltenen, complicirt zusammengesetzten Condensationsproductes sowie seiner Derivate haben die von mir angestellten Versuche einen definitiven Aufschluss nicht gegeben; wenn ich daher im folgenden den genannten Verbindungen bestimmte Formeln und Namen beilege, so geschieht das mit allem Vorbehalte. Die Gründe, welche mich veranlasst haben, den hier beschriebenen Körpern die von mir gewählten Formeln zuzuertheilen, werden weiter unten in Kürze aufgeführt werden.

*N*-Phenyl- $\alpha$ -keto- $\gamma$ -oxy- $\beta$ - $\alpha_1$ -dimethyl- $\beta$ -anilido- $\beta_1$ -tetrahydro-pyridincarbonsäurelacton.



Diese Verbindung, welche direct neben Pyranilpyroïn lacton aus Anilidobrenzweinsäure entsteht, und deren Trennung von letzterem bereits oben beschrieben worden ist, krystallisirt aus absolutem Alkohol in weissen, glänzenden, harten Prismen, vom Schmp. 135°, bei langsamem Verdunsten ihrer ätherischen Lösung hinterbleibt sie in Gestalt farbloser Täfelchen, deren krystallographische Bestimmung Hr. Dr. Fock die Güte hatte auszuführen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Hr. Dr. Fock theilt mir über seinen Befund das Folgende mit:

Krystallsystem monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0.5109 : 1 : 0.8069.$$

$$\beta = 89^\circ 22'.$$

## Beobachtete Formen:

$$b = (010), \quad p = (111), \quad o = (\bar{1}11), \\ s = (101) \text{ und } \omega = (\bar{1}\bar{2}1).$$

Kleine glänzende, fast farblose Krystalle, meist tafelförmig nach der Symmetrieebene. Scheinbar rhombisch, da die Winkel der hinteren und vorderen Pyramide innerhalb der Fehlergrenzen der Messung übereinstimmen. Erst die optische Untersuchung lehrte die Zugehörigkeit der Substanz zum monosymmetrischen System. Das Hemidoma  $s$  trat nur als kaum merkbare Abstumpfung der Pyramide  $p$  auf.

	Beobachtet	Beobachtet
$p : p = 111 : \bar{1}\bar{1}1 = 46^\circ 46'$	—	—
$o : o = \bar{1}\bar{1}1 : \bar{1}\bar{1}1 = 47^\circ 8'$	—	—
$p : o = 111 : \bar{1}\bar{1}1 = 101^\circ 8'$	—	—
$p : o = 111 : 11\bar{1} = 59^\circ 8'$	—	$59^\circ 17'$
$o : s = \bar{1}\bar{1}1 : 101 = 67^\circ 3'$	—	$67^\circ 25'$
$\omega : \omega = \bar{1}\bar{2}1 : \bar{1}\bar{2}1 = 82^\circ 8'$	—	$82^\circ 20'$
$\omega : s = \bar{1}\bar{2}1 : 101 = \text{circa } 71'$	—	$71^\circ 37'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht durchführbar.

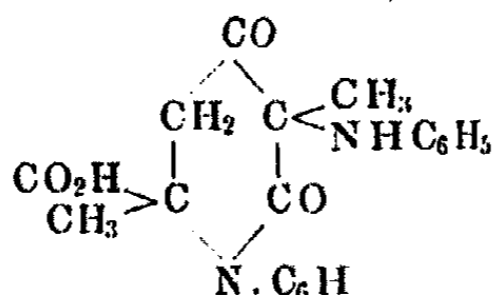
Das Lacton ist ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in Aether, unlöslich in Ligroin und Wasser.

Die Analyse ergab die folgenden auf die Formel  $C_{20}H_{18}N_2O_3$  stimmenden Werthe:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
$C_{20}$	240	71.86	71.33	71.86	— pCt.
$H_{18}$	18	5.39	5.96	5.84	— "
$N_2$	28	8.38	—	—	8.80 "
$O_3$	48	14.37	—	—	— "
	334	100.00.			

Kocht man das Lacton mit Natronlauge, so geht es allmählich in Lösung unter Bildung des Natronsalzes der

*N*-Phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diketo- $\beta$ - $\alpha_1$ -dimethyl- $\beta$ -anilido- $\alpha_1$ -piperidin-carbonsäure,



welche man durch genaues Neutralisiren der Lösung mit Schwefelsäure als rein weisse käsige Masse erhält; durch wiederholtes Lösen in Alkali und Füllen mit Schwefelsäure wird sie schliesslich in ein rein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver umgewandelt. Die Säure schmilzt bei 150°, sie löst sich sehr leicht in überschüssigen Mineralsäuren, ist ferner leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, schwerer in Wasser und Chloroform und unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse ergab die von einer Substanz der Formel  $C_{20}H_{20}N_2O_4$  zu erwartenden Werthe:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
$C_{20}$	240	68.18	68.15	68.16	67.97	— pCt.
$H_{20}$	20	5.68	6.01	6.11	5.74	— „
$N_2$	28	7.96	—	—	—	8.26 „
$O_4$	64	18.18	—	—	—	— „
	352	100.00.				

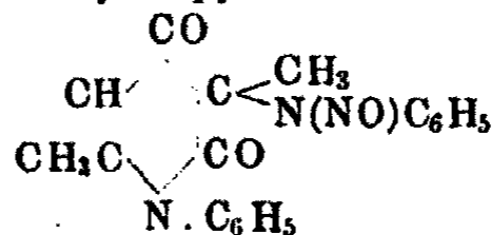
Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure geht die Säure unter Wasserabspaltung in ihr Lacton über.

Die Salze sind grösstentheils zu zersetzlich, um zur Analyse gebracht werden zu können, mit Ausnahme des Natronsalzes, welches aus einer stark alkalischen Lösung der Säure in Natronlauge auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in seidenglänzenden Blättchen erhalten wird. Das Salz besitzt die Formel  $C_{20}H_{19}N_2O_4Na$ .

Na	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
	6.15		6.14	6.13	6.06 pCt.

Das Silbersalz fällt in schönen, weissen Krystallflocken aus, welche sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung eines Silberspiegels zersetzen.

*N*-Phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diketo- $\beta$ - $\alpha_1$ -dimethyl- $\beta$ -nitrosanilidotetrahydropyridin



Diese Verbindung bildet sich leicht in quantitativer Menge, wenn man die vorher beschriebene Säure in verdünnter Schwefelsäure löst und unter häufigem Umschütteln langsam eine Lösung von Kaliumnitrit zufließen lässt. Es fällt alsdann eine gelbe in Säuren unlösliche Masse aus, welche abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt

glänzende, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt  $204^{\circ}$  bildet. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Ligroin und Aether, leicht in Benzol und Chloroform.

Die Analyse ergab mit der oben angegebenen Formel übereinstimmende Werthe:

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C <sub>19</sub>	228	68.06	67.76	—	
H <sub>17</sub>	17	5.07	5.10	—	>
N <sub>3</sub>	42	12.54	—	12.90	>
O <sub>3</sub>	48	14.33	—	—	>
	335	100.00			

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Säure  $C_{20}H_{20}N_2O_4$  ist dreifacher Art:

1. Eine Nitrosogruppe tritt in die Imidgruppe des Anilinrestes ein.
2. Die Carboxylgruppe wird abgespalten.
3. Das an Stelle der Carboxylgruppe getretene Wasserstoffatom wird mit einem Wasserstoffatom der benachbarten  $CH_2$ -Gruppe aboxydirt.

Diese Einwirkung der salpetrigen Säure auf die beschriebene Verbindung war es hauptsächlich, welche mich zu der mitgetheilten Auffassung derselben als Pyridinabkömmling veranlasste. Denn diese Reaction zeigt, dass von den beiden in ihr enthaltenen Anilinresten nur der eine noch eine Imidgruppe enthält, während der andere doppelt gebunden ist, mithin sein Stickstoffatom aller Wahrscheinlichkeit nach einem ringförmig angeordneten Atomcomplex angehört. Ferner erinnert die Aboxydation der beiden Wasserstoffatome durch salpetrige Säure an die ganz analoge Reaction, welche Hantzsch <sup>1)</sup> beim Dihydrocollidindicarbonsäureäther beobachtete.

Um die beschriebenen Verbindungen als Abkömmlinge des Pyridins zu kennzeichnen, habe ich versucht die Säure in siedender alkoholischer Lösung mit Natrium zu reduciren, um zu einem sauerstofffreien Piperidinderivat zu gelangen. Wenngleich hierbei die erwartete Elimination des Sauerstoffs nicht eintrat, so ergaben sich immerhin einige Thatsachen, welche für meine Auffassung der genannten Verbindungen als Pyridinderivate sprechen. Zunächst trat bei der Reduction ein sehr deutlicher lebhaft an Piperidinbasen erinnernder Geruch auf; ferner wurde Anilin abgespalten und das entstehende Reactionsproduct war noch stickstoffhaltig, ein Anzeichen für die verschieden feste Bindungsform der beiden im Ausgangsmaterial enthaltenen Anilinreste.

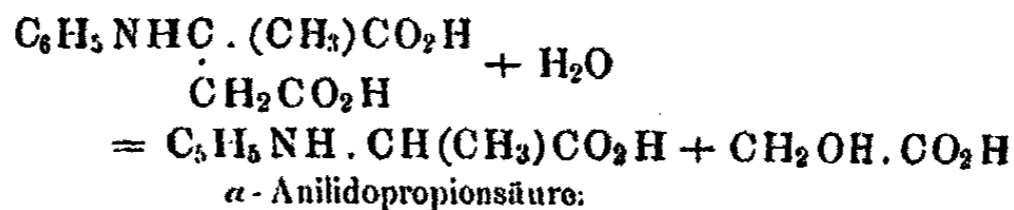
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 215, 40.

Die Entstehung von Pyridinderivaten der angeführten Constitution aus Anilidobrenzweinsäure lässt sich in folgender Weise veranschaulichen:

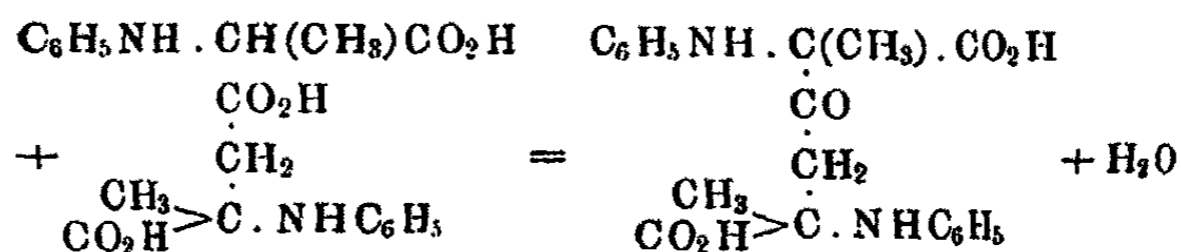
Ich habe beobachtet, dass bei der Condensation der Anilidobrenzweinsäure stets Glykolsäure gebildet ist; dieselbe wurde isolirt und in Gestalt ihres Kupfersalzes analysirt:

	Theorie	Versuch
Cu	29.71	29.48 pCl.

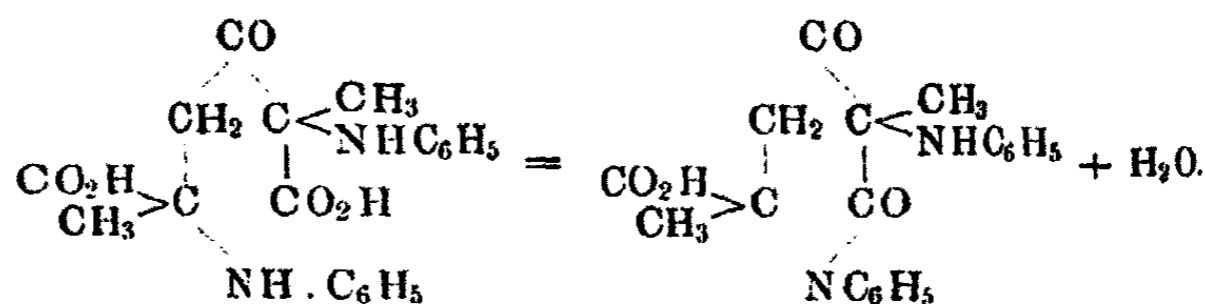
Die Entstehung dieser Säure deutet auf eine Spaltung des Moleküls der Anilidobrenzweinsäure in folgendem Sinne hin:



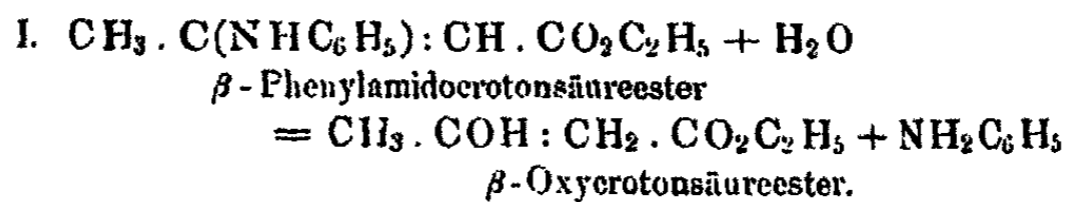
Man könnte nun annehmen, dass ein Molekül der so gebildeten  $\alpha$ -Anilidopropionsäure mit einem weiteren Molekül Anilidobrenzweinsäure in der Weise sich vereinigte, dass eine Carboxylgruppe der letzteren an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der ersteren heranträte:

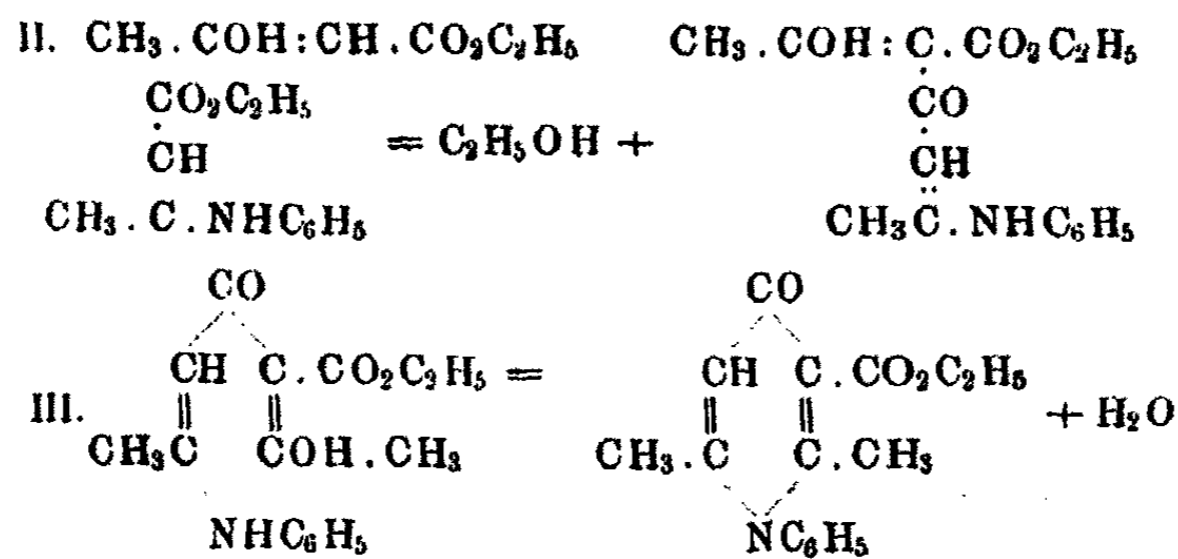


Ein solches Condensationsproduct aus gleichen Molekülen Anilidobrenzweinsäure und  $\alpha$ -Anilidopropionsäure könnte aber beim Erhitzen eine Säure von der oben angeführten Constitution und der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  in folgender Weise liefern:



In ganz ähnlicher Weise erklärten Conrad und Limpach die Bildung des Phenyllutidonmonocarbonsäureesters aus  $\beta$ -Phenylamidocrotonsäureester, nur dass in diesem Falle an Stelle der Glykolsäure Anilin abgespalten wird. Die Reaction verläuft in folgenden Phasen:





Der definitive Beweis für die Richtigkeit meiner Anschauung muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

245. Augusto Piccini: Ueber die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf die Titansäure. (Zur Wahrung der Priorität.)

(Eingegangen am 3. April.)

Es sei mir gestattet, bezüglich der neulich erschienenen Abhandlung des Hrn. Professor A. Classen<sup>1)</sup>, daran zu erinnern, dass ich schon im Jahre 1882 mittelst einer strengen und exacten Methode den Nachweis geliefert habe, dass die Titansäure (TiO<sub>2</sub>) in schwefelsaurer Lösung durch Baryumsperoxyd in TiO<sub>3</sub> verwandelt wird<sup>2)</sup>. Bei jener Gelegenheit habe ich auch einige Zwischenproducte beschrieben, die bei der mehr oder weniger vollständigen Oxydation der Titansäure entstehen, und dieser allein that Hr. Professor Classen Erwähnung, indem er sie ohne weiteres als Gemische betrachtet. Beim Arbeiten nach der von mir angegebenen Weise erhält man tatsächlich immer Niederschläge von jener bestimmten Zusammensetzung. Da ich jedoch wohl wusste, welche Vorsichtsmaassregeln in solchen Fällen geboten seien, habe ich die entsprechenden Formeln zum einfachen Zwecke, die Analysenresultate besser hervortreten zu lassen, mitgeteilt, und bin zu dem Schlusse gelangt, dass: »aus dieser Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 370.

<sup>2)</sup> Atti della R. Accademia dei Lincei zu Rom XIII. — Gazz. Chim. XIII, 57.

( $\text{TiO}_3$  enthaltend) je nach der Menge des zugesetzten Alkalis, Substanzen erhalten werden können, die fest und gefärbt sind, und in welchen, obwohl sie sich nur schwierig untersuchen liessen, die Gegenwart einer mit der Titansäure in irgend einer Weise verbundenen grösseren oder geringeren Menge Sauerstoff nachgewiesen wurde.« Es war mir damals daran gelegen, bewiesen zu haben, dass »Wasserstoffsperoxyd nur dann in Titansäurelösungen nachweisbar ist, wenn die von der Formel  $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  geforderte Menge schon zugegeben wurde«, oder dass unter solchen Bedingungen, die Titansäure ein Sauerstoffatom zu addiren im Stande ist.

Hr. Professor Classen giebt an,  $\text{TiO}_3$  als Hydrat in festem Zustande erhalten zu haben, und setzt weiter hinzu: »die Unbeständigkeit der Verbindung selbst, wie ihrer Salze, sind Ursache, dass die wirkliche Natur derselben nicht mit voller Gewissheit zu ergründen ist.« Es ist nun nicht zu bezweifeln, dass Hr. Professor Classen dieser Bemerkung eine andere Form gegeben hätte, wenn ihm meine Arbeiten über diesen Gegenstand bekannt gewesen wären.<sup>1)</sup> Aus denselben geht hervor, dass man mehrere Fluorverbindungen erhalten kann:  $\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ ,  $2\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{Fl}$ ,  $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{KFl}$ ,  $\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot \text{BaFl}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{Fl}_2 \cdot 2\text{HFl}$ <sup>2)</sup>, die eine vom  $\text{TiO}_3$  sich ableitende Reihe bilden, welche nach der Zusammensetzung ihrer Glieder an die von anderen Metallsäuren der Formel  $\text{RO}_3$  sich ableitenden Reihen erinnert, und die, wenn sie krystallisirt sind, Analogie der Krystallform mit einigen Reihen isomorpher Fluor- und Fluooxy-Verbindungen darbieten.

Diese Verbindungen, die ich Fluooxypertitanate genannt habe, in welchen das Titan in der Form  $\text{RX}_6$  sich befindet, sind auch das erste Beispiel von Fluooxyverbindungen, die den Sauerstoff in dem Zustande, in dem er sich im Wasserstoffsperoxyde befindet, enthalten, und beweisen, dass die diesem Letzteren entsprechenden Superoxyde zuweilen Verbindungsreihen bilden können, deren ziemlich zahlreiche Glieder Analogien mit einigen Grenzverbindungen anderer Elemente darbieten. In Folge solcher Beobachtungen ist es mir sogar möglich gewesen, einige Vorstellungen über die Beziehungen zwischen den Verbindungsgrenzen und der Classification der Elemente zu entwickeln<sup>2)</sup>, worauf ich, nach Darstellung einiger neuen Fluooxypertitanate, in Bälde zurückzukommen mir vorbehalte. Dabei werde ich auch über einige Versuche berichten, die ich gegenwärtig mit dem Körper, dem

<sup>1)</sup> Transunti della R. Accademia dei Lincei 1835 86, 91. — ibid 682 bis 686. — Diese Berichte XVIII, 257. — ibid. 697 R. — Gazz. Chim. XVIII, 479.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 255 R. — »Sul limite delle combinazioni e sul sistema periodico degli elementi. Torino 1835.

Hr. Professor Classen die Formel  $TiO_3$  zugeschrieben hat, anstelle, welche sich auf dessen Existenz im freien Zustande beziehen, die aber nichts mit der eleganten Trennungsmethode des Titans vom Eisen zu thun haben, die in der Abhandlung, gegen welche diese Bemerkungen gerichtet sind, vorgeschlagen wurde.

Es genügt mir, vorläufig hervorgehoben zu haben, dass aus meinen Arbeiten über diesen Gegenstand nicht nur hervorgeht, dass dem Titansuperoxyd die Formel  $TiO_3$  zukommt, sondern dass durch dieselben auch dessen wahres Verhalten bis zu einem gewissen Grade festgestellt wird.

Roma. Istituto Chimico, den 23. März 1888.

246. Edgar von Boyen: Ueber Derivate des Bromeugenols.

(Eingegangen am 14. März.)

Das von Hell und Chasanowitz<sup>1)</sup> zuerst dargestellte Dibrom-eugenoldibromid,  $C_6HBr_2$   $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2 \end{matrix}$ , zeigt mit seinen Derivaten Eigen-

thümlichkeiten, welche möglicherweise Schlüsse auf die Reactionsfähigkeit anderer höher constituirter Phenole ziehen lassen. In diesem gut krystallisirenden Körper, von dem man über 100 pCt. des angewandten Eugenols erhält, lässt sich nicht wie in anderen Phenolen der Hydroxylwasserstoff durch Metalle ersetzen. Kaustische Alkalien wirken leicht ein, bilden aber keine Salze, sondern Producte, deren Constitution bis jetzt nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Lässt man Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Dibromeugenoldibromids einwirken, so bildet sich ein sehr schwer löslicher, flockiger, gelblich gefärbter Niederschlag, der, aus Phenol mit Alkohol gefällt, auf ein durch Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff entstandenes Lacton schliessen lässt. Mit Kalilauge bilden sich dagegen zwei Producte, von denen das eine dem durch Ammoniak erhaltenen entspricht, das andere dagegen durch Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff aus dem zuerst gebildeten Lacton entstanden zu sein scheint. Beide Producte sind nur sehr schwierig von einander zu trennen. Die Analyse des letzteren ergab einen um 3.2 pCt. höheren Bromgehalt als der Formel entspräche, weil es mir nur annähernd gelang, beide sich kaum

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 823.



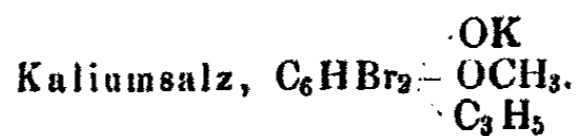
unterscheidende Körper von einander zu trennen, auch zeigte die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nur annähernde Werthe.

Schafft man im Dibromeugenoldibromid die zwei addirten Bromatome, die höchst wahrscheinlich an der Allylgruppe gelagert sind, durch Reduction der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub fort, so erhält man das ebenfalls von C. Hell und Chasanowitz dargestellte

Dibromeugenol  $C_6HBr_2 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ C_3H_5 \end{cases}$ . Dieser Körper bildet mit kaustischen

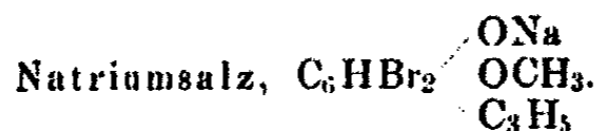
Alkalien, in denen er sich glatt auflöst, Salze, welche in glänzenden Schüppchen krystallisiren.

Dargestellt wurden das



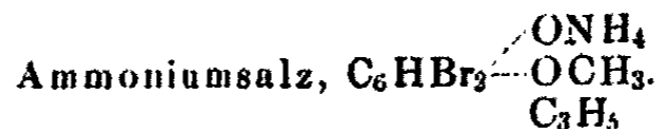
Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	44.4	44.4 pCt.
K	11.0	10.8 »



Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	46.3	46.5 pCt.
Na	6.5	6.6 »



Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	47.2	47.3 pCt.
N	4.3	4.1 »

Ueber concentrirte Schwefelsäure gestellt, wurde das Ammoniumsalz unter Ammoniakabspaltung in das Dibromeugenol zurückgeführt.

Basisches Bleisalz:  $(C_{10}H_9Br_2O_2)_2Pb(C_{10}H_9Br_2O_2)PbOH$ .

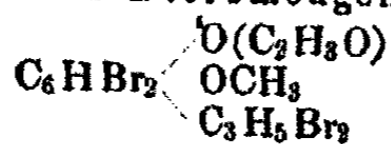
Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	34.3	34.4 pCt.
Pb	29.6	29.7 »

Es ist unlöslich und färbt sich beim Aufbewahren citronengelb.

Durch Säurechloride lässt sich der Hydroxylwasserstoff sowohl im Dibromeugenoldibromid wie im Dibromeugenol leicht ersetzen.

## Acetylcster des Dibromengenoldibromids,

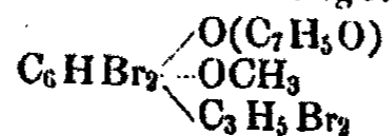


krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen, aus Aether in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 91°. Löslich in Benzol und Eisessig, sehr leicht in Aether. Mit kaustischen Alkalien wird er zerlegt.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	61.0	61.0 pCt.
C	27.4	27.5 »
N	2.5	2.3 »

## Benzoylcster des Dibromengenoldibromids,

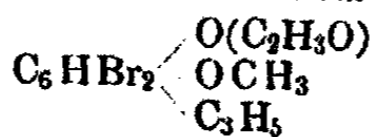


in Alkohol und Aether schwer löslich, leichter in Eisessig und Benzol, Aus Ligroin vom Siedepunkt 90° krystallisirt er in büschelförmig gruppirten Nadeln. Schmelzpunkt 113°.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	54.6	54.8 pCt.
C	34.7	34.8 »
H	2.5	2.4 »

## Acetylcster des Dibromengenols,



krystallisirt aus Aether in grossen, wasserhellen Prismen des hexagonalen Systems, aus Alkohol in seidenglänzenden, gruppirten Prismen. Schmelzpunkt 66°.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	43.8	43.9 pCt.
C	39.3	39.5 »
H	3.6	3.3 »

Die Versuche, aus dem Dibromengenol sowie aus dessen Dibromid und ihren Estern fassbare Nitroproducte darzustellen, schlugen sämmtlich fehl. Trotz Anwendung der verschiedensten Nitrirungs- und Reinigungsmethoden erhielt ich immer nur röthlich gefärbte, harzige Massen, deren Bromgehalt niemals auf einheitliche Körper schliessen liess. Dasselbe gilt von den Oxydationsversuchen mit sehr ver-

dünnter Salpetersäure, Chromsäuregemisch und Kaliumpermanganat. Die Reactionsproducte waren schwer definirbar, mehr oder minder gefärbte, harzige Massen.

Zu günstigeren Resultaten gelangte ich bei der Aetherificirung der Hydroxylgruppe durch Alkyle. Sehr leicht liess sich aus dem Kalium-

salz des Dibromeugenols der Methylester,  $C_6HBr_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_5 \end{matrix}$ , durch

Kochen mit Methyljodid darstellen. Das Product erstarrte erst nach zweitägigem Stehen zu strahlenförmigen Krystallgebilden. Der Schmelzpunkt des Esters muss sehr niedrig liegen, da die Krystalle schon in der warmen Hand zusammenflossen. Oxydirte ich den Dibromeugenolmethylester mit Chromsäuregemisch oder besser mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung, so wurde die Allylgruppe in die Carboxylgruppe verwandelt und es resultirte eine Dibromprotocatechu-

dimethyläthersäure,  $C_6HBr_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ COOH \end{matrix}$ . Dieselbe ist in Wasser schwer

löslich, krystallisirt daraus in silberglänzenden Schüppchen. In Alkohol, Eisessig, hochsiedendem Ligroïn leicht löslich, etwas schwerer in Aether. Aus Eisessig krystallisirt sie in kleinen Wäzchen, aus hochsiedendem Ligroïn in feinen glänzenden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $182^\circ$ , ihr Erstarrungspunkt 3—4 Grade unterhalb dieser Temperatur. Charakteristisch ist die Eigenschaft der Säure, mit salpetersaurem Silberoxyd beim Erhitzen zu verpuffen, wobei rothbraune Bromdämpfe sichtbar werden. Da bei der Oxydation des Esters noch ein anderer, nicht näher untersuchter Körper zu entstehen scheint, so bot die absolute Reindarstellung der Säure anfangs einige Schwierigkeiten. Die Salze der Alkalien sind sehr leicht löslich in Wasser; die der Erdalkalien wurden ohne Erfolg dargestellt. Blei giebt ein aus heissem Wasser krystallisirendes Salz. Das Silbersalz ist unter dem Mikroskop betrachtet ebenfalls krystallinisch, doch wenig beständig und wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Ein selten schönes Salz bildet Zink mit der Säure, welches die Eigenthümlichkeit zeigt, in kaltem wie in heissem Wasser gleich löslich zu sein. Beim allmählichen Abdampfen seiner wässrigen Lösung krystallisirt es aus derselben in der Siedhitze in silberglänzenden strahligen Krystallcomplexen.

Analyse der Säure:

	Gefunden	Berechnet
Br	46.8	47.0 pCt.
C	31.8	31.7 >
H	2.4	2.3 >

## Analyse des Silbersalzes:

	Gefunden	Berechnet
Ag	23.2	24.2 pCt.

## Analyse des Zinksalzes:

	Gefunden	Berechnet
Zn	8.6	8.7 pCt.

Die aus den angeführten Daten sich ergebenden Thatsachen will ich zum Schluss einer Kritik unterwerfen:

Das im Kern gebromte Eugenol ist nur darstellbar, wenn gleichzeitig die Seitenketten Brom addiren. Alle Versuche, auf directem Wege durch Bromirung zu einem Dibromeugenol zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Das Dibromeugenoldibromid besitzt wie das Dibromeugenol die Hydroxylgruppe als Seitenkette, ist also ein Phenol. Dasselbe bildet indessen keine Salze wie das Dibromeugenol, sondern wird durch Alkalien in amorphe Producte übergeführt, die ich vorläufig als Ketone auffasse. Entzieht man nun dem Dibromeugenoldibromid die beiden addirten Bromatome der Seitenkette, so wird dadurch das entstehende Dibromeugenol befähigt Salze zu bilden. Das Brom in der Seitenkette ist es also, welches die Salzbildung des Eugenols durch kaustische Alkalien verhindert, indem es durch Abspaltung von Bromwasserstoff zuerst den Wasserstoff der Hydroxylgruppe und dann bei weiterer Einwirkung des Alkalis den Wasserstoff der Allylgruppe entnimmt.

Die Hydroxylgruppe, die bekanntermaassen in den Phenolen die Oxydationsfähigkeit verhindert, bietet dasselbe Hinderniss auch bei dem gebromten Eugenol. Selbst eine Befestigung der Hydroxylgruppe durch Säureradicale leistet der Oxydation keinen genügenden Widerstand. Sowie aber Esterificirungen durch Alkyle stattfinden, wird die Substanz widerstandsfähiger und verträgt die Oxydation gut.

Was die Bedingungen zur Nitrirung des gebromten Eugenols anbetrifft, so fehlt es mir bis jetzt noch an den erforderlichen Daten, um Schlussfolgerungen zu ziehen.

Stuttgart, Laboratorium der Technischen Hochschule.

Erlangen, Universitätslaboratorium.

247. W. Marokwald: Zur Kenntniss der Furfuran-  
verbindungen. II.

(Mitgetheilt in der Sitzung vom Verfasser.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> hatte ich eine eigenartige Reaction besprochen, die sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Furfurakrylsäure vollzieht. Diese Reaction führte zur Bildung des Diäthylesters einer Säure, welcher nach den analytischen Ergebnissen die Zusammensetzung  $C_7H_{10}O_5$  und, wie sich aus einer Reihe von Gründen schliessen liess, die folgende Structurformel zukam:



Für die Annahme dieser Constitution konnte ich damals anführen, dass die Verbindung, deren Charakter als Dicarbonsäure erwiesen war, das fünfte Sauerstoffatom weder in Form einer Hydroxylgruppe noch in der einer Aldehydgruppe enthielt. Das letztere schloss ich aus der Unfähigkeit der Verbindung, ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, und aus ihrer Beständigkeit Reductionsmitteln gegenüber. Ich habe inzwischen den ersteren Versuch mit sorgfältig vorbereitetem Tollens'schem Reagens unter mannigfachen Bedingungen wiederholt ohne zu einem anderen Resultate zu gelangen.

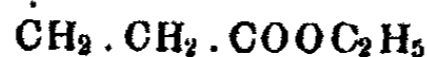
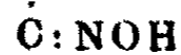
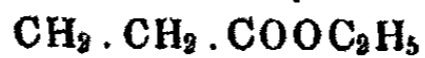
Das Vorhandensein der Ketongruppe hatte ich damals nur aus der Bildung eines Condensationsproductes des Aethers mit Phenylhydrazin geschlossen, ohne dass mir die Reindarstellung dieser Verbindung zur Analyse infolge ihrer leichten Zersetzbarkeit gelungen war. Da die Verbindung (loc. cit.) bereits beschrieben ist, so will ich mich hier auf die Mittheilung beschränken, dass es gelingt, das Hydrazon in einem Strome trockner Kohlensäure unzersetzt zu trocknen. Die so behandelte Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die gut auf die erwartete Verbindung  $C_{11}H_{18}O_4N_2HC_6H_5$  stimmten.

Analyse:

	Ber. für $C_{11}H_{18}O_4N_2$	Gefunden
C	64.85	64.64 pCt.
H	7.27	7.38 »
N	8.48	8.57 »
O	19.39	— »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2811 ff. Es sei hier bemerkt, dass in dieser Abhandlung der Siedepunkt der Furfurakrylsäure statt zu 286°, zu 226° angegeben ist.

## Oxim des Diäthylesters,

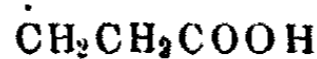


Wird der Aether in alkoholischer Lösung mit einer eben solchen Lösung von Hydroxylamin einige Minuten gekocht, so fällt Wasser aus der alkoholischen Lösung ein über Schwefelsäure im Exiccator zu einem Krystallkuchen erstarrendes Oel. Die Verbindung, die in Wasser und Ligroin sehr wenig, in den meisten anderen Lösungsmitteln leicht löslich ist, wurde zur Reinigung in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Man erhält sie in langen, dünnen, weissen, bei 38° schmelzenden Nadeln, die sich in Salzsäure und Alkalien in der Kälte leicht lösen, beim Kochen mit diesen Reagentien aber Zersetzung erleiden. Die Analyse bewies, dass das erwartete Oxim  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NOH}$  vorlag.

## Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}$	Gefunden
C	53.88	53.66 pCt.
H	7.76	7.79 »
N	5.71	5.96 »
O	32.65	— »

## Hydrazon der Säure,



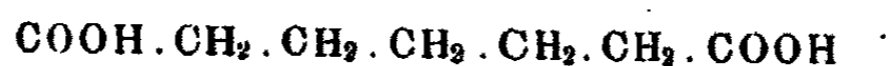
Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit der äquimolekularen Menge einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazinacetat, so fällt alsbald ein Oel aus, das beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht, in Aether ziemlich leicht, in Benzol, Chloroform und Ligroin gar nicht löslich. In siedendem Wasser löst sie sich auf, erleidet aber gleichzeitig Zersetzung, wie sie auch bei längerem Erhitzen im Wasserbade in ein zähflüssiges Zersetzungsproduct übergeht. Aus der heissen, concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung nach dem Erkalten und, nachdem durch längeres Reiben mit einem Glasstabe die Krystallisation angeregt ist, in mikroskopischen, schwach gelb gefärbten Kryställchen aus, die bei 114.5° schmelzen, um beim Erkalten zu einer harten, durchsichtigen, glasartigen Masse zu erstarren. In Alkalien löst die Verbindung sich leicht auf, fällt aber beim Ansäuern

nicht unzersetzt wieder aus. Die Analyse bewies, dass das erwartete Hydraxon der neuen Säure vorlag.

Analyse:

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_2N_2$	Gefunden
C	59.09	58.93 pCt.
H	6.06	6.22 »
N	10.61	10.77 »
O	24.24	— »

Ich habe bereits in meiner früheren Abhandlung über diesen Gegenstand darauf hingewiesen, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_7H_{10}O_2$ , wenn sie im Moleküle zwei Carboxyl- und eine Carbonylgruppe enthält, was von der vorliegenden Verbindung nunmehr feststeht, im Uebrigen nur mit Wasserstoffatomen gesättigte, unter sich einfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten kann. Damit war indessen die von mir angenommene normale Constitution der Säure noch nicht erwiesen, da dieselbe sehr wohl auch einen Atomcomplex von der Form  $(CH_2)_2CH-$  enthalten konnte. Hiergegen sprach allerdings vor allem der Verlauf der Oxydation der Säure, welche als einziges nicht auf dem Wasserbade flüchtiges Product Bernsteinsäure lieferte. Indessen durfte der Beweis für meine Annahme erst dann als geführt gelten, wenn es gelang, die neue Säure durch Reduction in die normale Pimelinsäure



überzuführen. In der That gelingt es, unter geeigneten Bedingungen, diese Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor durchzuführen.

#### Reduction der Säure.

Es wurde die Säure mit einem reichlichen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure (1.70 spec. Gew.) und nicht mehr als der theoretischen Menge rothen Phosphors bei 200—220° mehrere Stunden lang digerirt. Der flüssige Röhreninhalt wurde vom ausgeschiedenen Jod abfiltrirt, mit Natriumbisulfit entfärbt und mit Aether erschöpft. Es ging in den Aether in reichlichen Mengen eine Säure ein, die beim Verdunsten des Lösungsmittels in weissen Nadeln krystallisirte. Dieselbe stimmte in allen Eigenschaften mit der normalen Pimelinsäure überein. Sie schmilzt bei 103°, ist nach roher Bestimmung in ca. 25 Theilen kalten Wassers löslich, leichter in Alkohol und Aether, sowie in heissem Benzol, aus dem sie beim Erkalten, in langen, feinen, weissen Nadeln anschießt. Ebenfalls ist sie unzersetzt sublimirbar und ihr Calciumsalz zeigt die charakteristische Eigenschaft, sich aus der kalten, gesättigten Lösung beim Kochen flockig auszuscheiden.

Analyse:

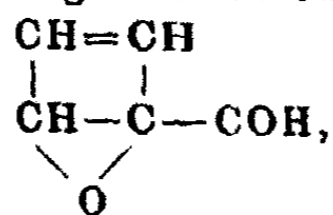
	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C	52.50	52.18 pCt.
H	7.50	7.43 „
O	40.00	— „

Es ist hiernach unzweifelhaft, dass der neuen Säure die von mir vermuthete Constitution



zukommt, und dass dieselbe demnach als Propionondicarbonsäure anzusprechen ist.

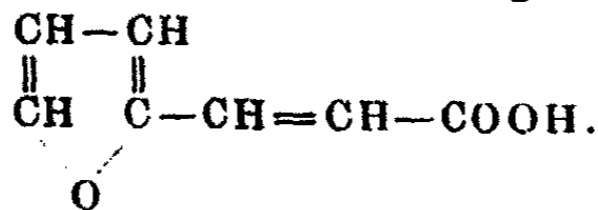
Die Bildung dieser Verbindung auf dem beschriebenen Wege aus der Furfuracrylsäure wäre völlig unverständlich, wenn man die von Baeyer für das Furfurol angenommene Constitution



welche auch in die Lehrbücher<sup>1)</sup> Eingang gefunden hat, als richtig annehmen wollte. Denn es ist nicht einzusehen, weshalb sich die

Bindung der Kohlenstoffatome in dem Complexe  $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{CH}-\text{C}- \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$  lösen

sollte, da eine so radicale Einwirkung bei der in Rede stehenden Reaction völlig ausgeschlossen erscheint. Wohl aber wird die Umwandlung der Furfuracrylsäure verständlich, wenn man, einer schon mehrfach ausgesprochenen Annahme folgend, die Furfurangruppe der Pyrrol- und Thiophengruppe analog constituirt annimmt. Die Structurformel der Furfuracrylsäure ist alsdann die folgende:



Diese geht nun unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser, indem sich der Furfurankern öffnet, in die Propionondicarbonsäure



über. Da nun keine Thatsache bekannt ist, die der hier angenommenen Constitution der Furfurangruppe entgegensteht, die von Baeyer angenommene dagegen mit der im Vorstehenden besprochenen

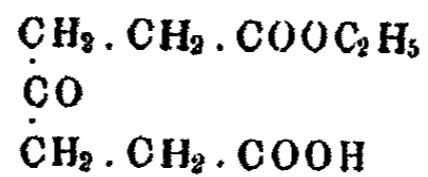
<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Beilstein, Handbuch der organ. Chem. II. Aufl.



Reaction nicht in Einklang zu bringen ist, so scheint es mir, dass man der ersteren endgültig den Vorzug zu geben hat.

Es seien noch einige Derivate der Propionondicarbonsäure im folgenden kurz beschrieben.

Propionondicarbonsäuremonoäthylester,



Wird der Diäthylester der neuen Säure mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge kurze Zeit gekocht, so bildet sich das Kalisalz des Monoäthylesters, aus dem auf Zusatz von Wasser und einer Mineralsäure die freie Säure gewonnen wird. Sie scheidet sich als leicht krystallinisch erstarrendes Oel ab, bleibt aber theilweise in Wasser gelöst und kann demselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Beim Verdunsten des Aethers bleibt die Säure in gelblich gefärbten Nadeln zurück, die in Wasser ziemlich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Ligroin gar nicht löslich sind. Zur völligen Reindarstellung wurden sie aus Benzolligroin umkrystallisirt und so in weissen, bei 67—68° schmelzenden Nadeln erhalten.

Analyse:

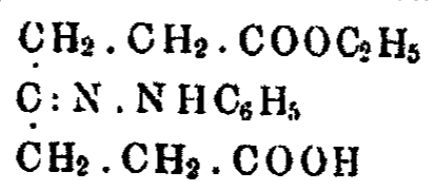
	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	Gefunden
C	53.46	53.15 pCt.
H	6.93	7.02 >
O	39.61	— >

In der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes ruft Eisenchlorid einen schmutzig braunen, Kupfersulfat einen grünen, krystallinischen, Silbernitrat einen weissen, käsigen, sehr zersetzlichen Niederschlag hervor. Das Silbersalz ergab bei der Analyse:

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> Ag	Gefunden
Ag	34.95	35.08 pCt.

Der Monoäthylester wird auch bei der Darstellung des Diäthylesters aus der Furfuracrylsäure, besonders bei Anwendung grösserer Mengen, als Nebenproduct gewonnen.

Hydrazonverbindung,



Versetzt man die Lösung des Monoäthylesters in Eisessig mit der äquimolecularen Menge Phenylhydrazin, so krystallisirt die Hydrazonverbindung in schwach gelblichen, mikroskopischen Kryställchen aus,

die nach dem Auswaschen mit Eisessig und Wasser und Trocknen bei 100° völlig rein sind. Die Verbindung, die in Wasser und Ligroin nicht, in Aether, sowie in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich ist, schmilzt bei 112°. Sie löst sich leicht in Alkalien und fällt auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren unverändert aus. Bei längerem Erhitzen auf 100° geht sie, analog den entsprechenden Verbindungen aus dem Diäthylester und aus der Säure, in eine zähflüssige Masse von schwach basischem Charakter über, deren Untersuchung ebenfalls an der Schwierigkeit der Reindarstellung scheiterte. Die Hydrazoneverbindung ergab bei der Analyse:

Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
N 9.59	9.32 pCt.

#### Ammoniakderivate.

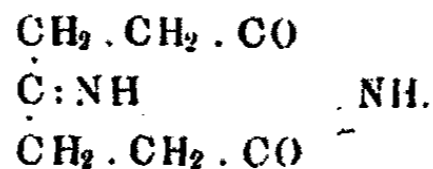
Wird der Diäthylester mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak einige Stunden bei 100° oder kürzere Zeit bei 150° digerirt, so scheiden sich aus der alkoholischen Lösung lange, derbe, weisse Nadeln ab, die nach dem Waschen mit Alkohol und Aether rein sind. Sie lösen sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig oder gar nicht auf. Nur Wasser löst sie in der Hitze auf, um sie beim Erkalten in mehreren Centimeter langen, dicken Prismen wieder abzusetzen.

Die Substanz schmilzt bei 292°, beginnt aber bereits bei 250—260° stark und ohne Zersetzung zu sublimiren. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich.

#### Analyse:

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
C 54.54	54.73 pCt.
H 6.49	6.69 "
N 18.18	18.30 "
O 20.79	— "

Durch die Analyse ist zwar die Strukturformel der Verbindung nicht völlig aufgeklärt, doch kann ihr mit grösster Wahrscheinlichkeit die folgende Formel zugeschrieben werden:



Danach wäre die Verbindung als symmetrisches Imidonormalpimelinsäureimid zu bezeichnen. Die Verbindung löst sich leicht bereits in der Kälte in der äquivalenten Menge Salzsäure auf. Beim Verdunsten der Lösung indessen, sowie auf Zusatz von viel absolutem Alkohol krystallisirt nur die unveränderte Substanz, nicht

die wahrscheinlich in der Lösung enthaltene Chlorwasserstoffverbindung aus. Wird die Substanz mit Salzsäure oder Alkali gekocht, so zerfällt sie unter Aufnahme von Wasser glatt in Ammoniak und Propionondicarbonsäure.

Die Einwirkung des wässerigen Ammoniaks auf den Propiondicarbonsäureester verläuft nicht so glatt, wie die des alkoholischen. Der Aether löst sich in jenem schon in der Kälte innerhalb einiger Tage vollständig auf und man erhält, wenn man nun die Lösung auf dem Wasserbade eindampft, einen Syrup, der im *Exsiccator* Krystalle absetzt, die sich nach dem Reinigen als die vorbeschriebene Verbindung erwiesen. Das davon getrennte Oel besteht aus einem Gemenge verschiedener Ammoniakderivate der Propionondicarbonsäure, von deren weiterer Untersuchung ich Abstand nahm.

Schliesslich sei an dieser Stelle der zufällig erhaltene, bisher nicht dargestellte

Furfurakrylsäureäthylester,  $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot COOC_2H_5$

beschrieben. Derselbe wurde nämlich bei einem Versuche erhalten, der dahin zielte, die Reaction, die zur Bildung des Propionondicarbonsäureesters führt, statt durch Salzsäuregas durch Schwefelsäure zu vermitteln. Wird die Furfurpropionsäure mit etwa der gleichen Menge Alkohol und dem vierten Theil an concentrirter Schwefelsäure vier Stunden auf dem Wasserbade digerirt, so bildet sich neben viel harzigem Nebenproduct ein Oel, das der Masse nach Zusatz von Wasser und Neutralisiren mit Soda durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt ein Oel, das bei  $228-230^{\circ}$  unzersetzt destillirt und fast völlig farblos übergeht. Dasselbe besitzt einen lieblichen Geruch und scharf bitteren Geschmack. Es ist schwerer als Wasser und in demselben unlöslich, dagegen mit Alkohol und Aether mischbar. Die Analyse zeigte, dass der Furfurpropionsäureäthylester vorlag.

Analyse:

	Ber. für $C_9H_{10}O_3$	Gefunden
C	65.06	64.85 pCt.
H	6.02	6.20 „
O	28.92	— „

Beim Verseifen konnte aus dem Aether die freie Säure leicht regenerirt werden.

Ich beabsichtige, das Studium der Propionondicarbonsäure nach verschiedenen Richtungen hin fortzusetzen.

Wittenberge, im März 1888.

248. Ch. de la Harpe und Frédéric Revordin:  
Ueber das Nitrosonitroresorcin.

(Eingegangen am 7. April.)

Trägt man allmählich ein kaltes Gemisch von 1 Mol. Nitroresorcin, Schmp. 85° (flüchtiges Nitroresorcin von Weselsky und Benedikt<sup>1)</sup>), 1 Mol. 10procentiger Natronlauge und 1 Mol. Natriumnitrit, in Wasser gelöst, in einen Ueberschuss kalter, verdünnter Schwefelsäure ein, so bildet sich alsbald ein Niederschlag gelber Flocken, aus dem Mononitrosoderivat des Nitroresorcins,  $C_6H_2NONO_2(OH)_2$ , bestehend. Man filtrirt, wäscht mit wenig Wasser, trocknet den Niederschlag über Schwefelsäure und entfernt schliesslich die letzten Spuren unangegriffenen Nitroresorcins durch Waschen mit Aether.

Das so erhaltene Nitrosonitroresorcin ist leicht löslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwieriger löslich in Alkohol, aus welchem es in Nadeln krystallisirt, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Salzwasser lässt aus der wässerigen Lösung nach einiger Zeit den Körper in hübschen bräunlichen Nadeln absetzen. Er erleidet eine Temperatur von 200° ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen, oberhalb dieser Grenze verpufft der Körper mit Heftigkeit.

Die Reduction mittelst Zinn und Salzsäure lieferte uns ein Diamidoresorcin, welches identisch ist mit dem Reductionsproducte des Dinitrosoresorcins<sup>2)</sup>, und erlaubte uns infolge dessen den Körper mit Sicherheit zu charakterisiren. Nach der Fitz'schen Methode bereitetes Diamidoresorcinsulfat ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 1\frac{1}{2} aq$
H <sub>2</sub> O	10.38	10.20 pCt.
S	13.09	12.10 »

Der beobachtete, zu hohe Schwefelgehalt lässt uns vermuthen, dass das Diamidoresorcin die Neigung hat, ein saures Sulfat zu bilden. Ein ähnliches Verhalten bemerkten nämlich einer von uns und B. Dietsch an Metaphenyldiaminsalzen; wir beabsichtigen übrigens, die Sache näher zu prüfen.

Das Reductionsproduct unseres Nitrosonitroresorcins zeigt übrigens alle charakteristischen Eigenschaften des Diamidoresorcins.

Die wässerige Lösung des Nitrosonitroresorcins giebt mit Ferrosulfat eine intensiv grüne Färbung, ähnlich derjenigen, welche von Fèvre<sup>3)</sup> für das Mononitrosoresorcin angegeben wurde. Der so ge-

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. 1, 887.

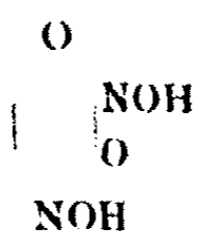
<sup>2)</sup> A. Fitz, diese Berichte VIII, 631.

<sup>3)</sup> A. Fèvre, Bull. soc. chim. 39, 585.

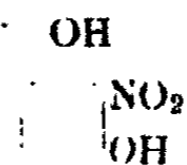
bildete Farbstoff kann mit Kochsalz ausgefällt werden und färbt Wolle in saurem Bade sehr lichtecht grün; Eisenfeilspähne rufen dasselbe Grün hervor. Dieser Farbstoff ist nicht demjenigen analog, welcher sich bildet, wenn man mit Eisenmordant gebeizte Fasern mit Dinitrosoresorcin anfärbt; dieser letztere Farbstoff ist nichts anderes als das in Wasser unlösliche Eisensalz des Dinitrosoresorcins. Nitrosinitrosoresorcin färbt die mit Eisenbeize präparierten Gewebe nicht unter denselben Bedingungen.

Ein Gemisch von Nitrosinitrosoresorcin mit Resorcin giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv grüne Färbung, welche allmählich durch Blau in Schmutzviolett übergeht; Wasser fällt aus dieser Lösung braune Flocken, welche sich in Alkalien mit grünbrauner Farbe lösen, während das Mononitrosoresorcin unter denselben Bedingungen das in Wasser mit zimmerrother Fluorescenz lösliche Diazoresorufin liefert.

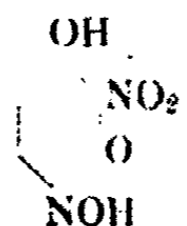
Da nach einer unlängst erschienenen Arbeit von v. Kostanecki<sup>1)</sup> das Dinitrosoresorcin die Constitutionsformel:



besitzt, so muss das Nitrosinitrosoresorcin, vom Nitrosoresorcin



(Schmp. 85°) abstammend, durch folgendes Schema erläutert werden:

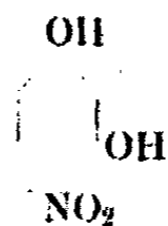


Eine neue Stütze für die Formel Kostanecki's ist der Umstand, dass, wenn man beim Nitrosiren des Nitrosoresorcins 2 Mol. Natriumnitrit anwendet, doch nur ein Mononitroso- und kein Dinitrosoderivat entsteht.

Endlich heben wir noch hervor, dass unter denselben Bedingungen das nicht flüchtige Nitrosoresorcin, Schmp. 115°, welches wir der Güte

<sup>1)</sup> St. v. Kostanecki, diese Berichte XX, 3133.

Benedikt's verdanken, kein Nitrosoderivat liefert. Da vorliegendes Nitroresorcin die Constitution:



hat, so sollte sowohl nach der Goldschmidt-Strauss'schen als nach der Kostanecki'schen Dinitrosoresorcinformel ein Nitrosonitroresorcin entstehen, welches mit dem oben beschriebenen isomer wäre. Vielleicht erhält man diese Nitrosoverbindung, wenn man unter anderen Bedingungen arbeitet; jedenfalls scheint uns der Unterschied, welchen die beiden Nitroresorcine dem Natriumnitrit gegenüber zeigen, erwähnenswerth.

Genf, den 4. April 1888.

#### 249. Th. Weyl: Zur Kenntniss der Seide. I.

(Eingegangen am 7. April.)

Mulder<sup>1)</sup> fand, dass Seide durch rauchende Salzsäure in der Kälte gelöst wird, und Müller<sup>2)</sup> empfahl diese Lösung, um mittelst derselben hindurchgezogener Baumwolle Seidenappret zu verleihen. Hr. Prof. Liebermann machte mich auf diese Beobachtung Mulder's aufmerksam und schlug mir vor zu untersuchen, ob in der salzsauren Lösung noch unveränderte Seide enthalten sei.

Die folgende Mittheilung wird zeigen, dass sich aus dieser salzsauren Lösung durch geeignete Behandlung ein Körper von constanter Zusammensetzung isoliren lässt, welcher den Charakter einer einheitlichen chemischen Verbindung besitzt, der Seide noch sehr nahe steht und wie diese zu den Albuminoiden (Proteïden) gehört.

Zu seiner Darstellung verfährt man folgendermaassen:

Weisse, bereits technisch degommirte Seide wird zuerst nach dem Verfahren von Staedler<sup>3)</sup> durch Digestion mit kalter 5 pCt. Natronlauge, Auspressen, Waschen mit 5 pCt. Salzsäure und erneutes Waschen mit Wasser gereinigt.

<sup>1)</sup> Berzelius' Jahresber. XVII, 381.

<sup>2)</sup> Deutsche Industriezeitung 1873, S. 9.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 111, 12. Beim Degommiren nach Staedler verloren in einem Versuche 20 g Seide 5.4 g = 27 pCt.

Man trocknet zuerst auf dem Wasserbade, dann bei 100° und erhält eine weisse, etwas brüchige Fasermasse von schwachem Seidenglanz. Dieselbe übergiesst man mit soviel rauchender Salzsäure von 1.2 spec. Gewicht, dass die Seide darin bei anhaltendem Rühren mit dem Glasstab binnen wenigen Minuten zerfliesst. Die fast farblose, schwach gelblichgraue Lösung filtrirt man durch Glaswolle und giesst das klare Filtrat nach kurzem Stehen von etwa mitgerissenen Glaslitterchen ab. Darauf wird das Filtrat unter gutem Umrühren und starker Kühlung in viel 90 pCt. Alkohol (für je 5 g angewandter Seide 400 cem Alkohol) eingetragen. Die im ersten Momente unbedeutende weissliche Trübung verwandelt sich innerhalb weniger Minuten in einen starken, sehr voluminösen, flockigen Niederschlag. Bald gesteht das Ganze zu einer durchscheinenden Gallerte. Nach Verlauf von 24 Stunden lässt man auf dem Filter abtropfen, wäscht nochmals mit Alkohol nach und verdampft diesen dann allmählig durch Wasser. Die Masse wird chlorfrei gewaschen, vom Filter noch feucht heruntergenommen, in viel Alkohol vertheilt, zuletzt in absolutem Alkohol völlig entwässert, mit absolutem Aether behandelt und im Vacuum über Schwefelsäure in dünner Schicht getrocknet. Der Körper zerfällt alsdann zu einem weissen Pulver, das sich leicht weiter sehr fein zerreiben lässt. Für die Analyse wurde es bei 120° getrocknet. Präparate verschiedener Darstellung (als I, II und III bezeichnet) ergaben annähernd die gleichen Zahlenwerthe. Der Aschengehalt (0.25—0.59 pCt.) ist bei der Berechnung in Abzug gebracht.

	I.	II.	III.			
C	48.05	48.00	—	—	—	pCt.
H	6.61	6.72	—	—	—	;
N	16.20	—	16.50	16.12	16.53	>

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt vorstehender Analysen stimmt fast ganz mit denjenigen Werthen überein, welche Mulder<sup>1)</sup> und Cramer bei der Verbrennung des Fibroïns gereinigter Seide erhielten. Dieselben fanden im Mittel:

C	48.4 pCt.
H	6.5 >

Dagegen ergaben die Analysen der gereinigten Seide von Mulder, Staedler und Cramer einen höheren Stickstoffgehalt: 17.3 pCt. (Mulder<sup>2)</sup>, 18.3 pCt. (Cramer<sup>3)</sup>, 18.9 pCt. (Mulder<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Die technisch degommirte Seide löst sich in rauchender, kalter Salzsäure langsamer als die nach Staedler mit Natronlauge gereinigte. Letztere hinterlässt hierbei einen kaum bemerkbaren Rückstand.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 96, 81.

<sup>3)</sup> a. a. O. 96, 86.

<sup>4)</sup> a. a. O. 96, 86.

Um nun zu ermitteln, ob die aus Seide durch Salzsäure und nachfolgende Alkoholfällung erhaltene Substanz von dem Fibroïn verschieden sei, von welchem sie abstammt, wurde die nach Staedler degommirte Seide (s. o.) der Analyse unterworfen.

Nach Abzug von 0.56 pCt Asche wurde gefunden:

C	48.24	—	pCt.
H	6.27	—	"
N	17.63	17.87	"

Die Analysen stimmen also mit den eben erwähnten Mittelwerthen Mulder's und Cramer's fast vollkommen überein. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, dass aus Seide durch rauchende Salzsäure ein neuer, dem sogenannten Fibroïn noch immer nahe stehender, aber von diesem zunächst durch einen um ein Procent niedrigeren Stickstoffgehalt verschiedener Körper entsteht. Derselbe mag Sericoïn heissen.

Ob diese Substanz aus dem Fibroïn dadurch entsteht, dass aus diesem durch Salzsäure Ammoniak abgespalten wird, musste sich durch Untersuchung der vom Sericoïn abfiltrirten salzsauren Lösung entscheiden lassen. Die salzsaure Lauge wurde deshalb bei mässiger Temperatur auf dem Wasserbade eingedampft und mit sehr verdünntem Spiritus aufgenommen. Die filtrirte alkoholische Lösung ergab nach dem Verdampfen einen Rückstand, in dessen wässriger Lösung Salmiak mit Sicherheit nachweisbar war.

Eine frisch bereitete, sehr concentrirte Lösung des Sericoïns in rauchender Salzsäure war im 1 Decimeterrohr optisch inactiv.

Pepsin und Salzsäure waren bei 40° auf Fibroïn und Sericoïn gleich unwirksam. Dagegen entsteht aus beiden Körpern beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) eine Substanz, welche die sogenannte Biuretprobe zeigt. Dieselbe Reaction erhält man mit Fibroïn und Sericoïn auf folgende Weise. Die genannten Körper werden einige Minuten mit verdünnter Kupfersulfatlösung erwärmt. Man lässt die Flüssigkeit abtropfen und bringt die Substanzen in verdünnte Natronlauge. Nach kurzer Zeit färbt sich die Natronlauge roth, und zwar zunächst nur in der Umgebung des Fibroïns (resp. Sericoïns). Allmählich, namentlich beim Umschütteln nimmt die gesammte Flüssigkeit denjenigen Farbenton an, welcher für »Biuret« charakteristisch ist. Die Färbung hielt sich im verschlossenen Kolben mehrere Monate unverändert <sup>1)</sup>. Ein Ueberschuss von Kupfer bewirkt bei Gegenwart von Natronlauge Blaufärbung. Eine Reduction der alkalischen Kupferlösung tritt auch beim Kochen nicht ein.

<sup>1)</sup> Eine ähnliche Reaction geben bereits Vogel und Reischauer für das Fibroïn an. Siehe Gmelin-Kraut, Handb. 7, 2308, (1870).



Die Lösung der Seide in rauchender Salzsäure färbt sich bei längerem Stehen erst violett, dann schmutzig braun.

Beim Kochen mit Millon's Reagens färben sich Fibroïn und Sericoïn roth.

In Kupferoxydammoniak (Schweizer's Reagens) löst sich Fibroïn etwas leichter als Sericoïn.

Sericoïn färbt sich mit Fuchsin und Pikrinsäure, wie mir Hrn. Prof. Liebermann mittheilte, schwach oder garnicht.

Vielleicht ist diese Verschiedenheit weniger durch chemische als durch physikalische Differenz bedingt. Der Farbstoff haftet offenbar leichter an den Fibroïnfäden als an den Sericoïnschollen. Es wäre auch denkbar, dass eine besondere »Cuticularsubstanz« die Aufspeicherung des Farbstoffs begünstigt. Eine derartige Schicht wäre dann selbstverständlich nur dem Fibroïn eigen.

Hierüber dürften mikroskopische Untersuchungen an den Querschnitten gefärbter Seidenfäden Aufschluss geben.

Das Fibroïn, wie es bisher dargestellt wurde, kann nur geringe Garantien chemischer Reinheit darbieten. Ist es doch nichts anderes als ein Rest, welcher nach Anwendung der zur Extraction der Seide benutzten Lösungsmittel (Wasser, verdünnte Säuren und Alkalien, Alkohol und Aether) ungelöst zurückbleibt. Ob das aus Fibroïn durch rauchende Salzsäure in nahezu quantitativer Ausbeute entstehende Sericoïn — die amorphe Seide — ein im chemischen Sinne reinerer Körper ist als das Fibroïn, oder ob es nur als ein Zersetzungsproduct des Fibroïns angesehen werden darf, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden.

Die nächste Mittheilung wird über die Zersetzungsproducte des Fibroïns und Sericoïns handeln.

Organ. Laborat. der techn. Hochschule zu Charlottenburg.

250. H. von Pechmann: Studien über 1. 2-Diketone<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 27. März.)

Die Beobachtungen über die directe Spaltungsfähigkeit der fetten Nitrosoketone in Diketone und Hydroxylamin<sup>2)</sup> und die Erfahrungen, welche bei der mehrfachen Darstellung des Diacetyls und seiner Homologen gemacht worden sind, haben dazu geführt, die Bisulfitmethode<sup>3)</sup> ganz aufzugeben und folgende einfachere, wenn auch etwas weniger ergiebige Darstellungsmethoden der 1. 2-Diketone zu wählen.

1. Das Nitrosoketon wird in Portionen von nicht über 30 g mit der 20fachen Menge 15procentiger Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so lange mit den Wasserdämpfen noch etwas übergeht, und das Aufgefängene unter nochmaligem Zusatze von Schwefelsäure zur Hälfte abdestillirt. Nach 2—3mal wiederholter Destillation lässt sich das Diacetyl im Scheidetrichter isoliren.

2. 50 g Methylacetessigäther werden durch Stehenlassen mit ungefähr 3procentigem Alkali verseift, die berechnete Menge festes Natriumnitrit zugegeben und durch Ansäuern mit Schwefelsäure in bekannter Weise nitrosirt. Das Product wird neutralisirt, mit einem grossen Ueberschuss von Natriumcarbonat versehen und zur Entfernung des durch Verseifung des Aethers gebildeten Alkohols zur Hälfte abdestillirt. Der alkoholfreie Rückstand wird nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit Wasser bis zum ursprünglichen Volumen aufgefüllt und nach Zugabe von 250 g concentrirter Schwefelsäure einer abermaligen Destillation unterworfen. Aus dem Uebergegangenen kann das Diacetyl in bekannter Weise isolirt werden.

Die Ausbeuten an Diacetyl und seinem nächst höheren, aus Aethylacetessigäther gewinnbaren Homologen betragen bei beiden Methoden 40—45 pCt. der auf den Aether berechneten theoretischen Menge, während bei dem Bisulfitverfahren der Ertrag auf 50 pCt. stieg. In der Regel ist das Diketon von geringen Mengen höher siedender Nebenproducte begleitet, welche nicht untersucht worden sind.

<sup>1)</sup> In Anlehnung an eine von Hrn. Prof. v. Baeyer vorgeschlagene Nomenclatur, nach welcher in offenen Ketten die relative Stellung der Kohlenstoffatome, resp. der Substituenten, durch Zahlen bezeichnet wird, nenne ich die Doppelketone der Fettsreihe mit benachbarten Carbonylen 1. 2-Diketone. Die weiter unten angeführten, die Gruppe  $\text{CO}-\text{CO}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}$  enthaltenden Ketone werden demnach als 1. 2. 5- oder 1. 4. 5-Triketone bezeichnet werden müssen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3213.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3162.

Wenn man bei dem 2. Verfahren das Abtreiben des Alkohols aus alkalischer Lösung unterlässt, so gewinnt man nach mehrmals wiederholter Destillation reichliche Mengen einer hellgelben Flüssigkeit, welche bei  $74-75^{\circ}$  siedet. Nach annähernd stimmenden Analysen liegt in derselben eine lose Verbindung von 1 Molekül Diacetyl mit 2 Molekülen Alkohol vor, welche auch durch Mischung der beiden Componenten in dem angegebenen Molecularverhältniss gewonnen werden kann. Die Substanz giebt die Reactionen des Diketons. Trotz der Bequemlichkeit ihrer Darstellung ist sie für die weitere Verarbeitung im Allgemeinen ungeeignet; ebensowenig kann sie zur Darstellung reinen Diacetyls dienen, da dessen Isolirung daraus mit grossen Verlusten verbunden ist.

Wie mit Alkohol so scheint das Diacetyl sich auch mit Wasser zu verbinden. Aus einer in feuchtem Zustande längere Zeit aufbewahrten Portion des Diketons schieden sich einmal allmählich farblose Krystalle ab, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich waren und beim Erhitzen im Reagenrohr Diacetyl lieferten. Nach einer vorläufigen Analyse enthielt die Substanz 48.7 pCt. Kohlenstoff und 7.4 pCt. Wasserstoff, während eine Verbindung von der Zusammensetzung  $3C_4H_6O_2 + 2H_2O$  48.9 und 7.4 pCt. verlangt.

Nachdem das Diacetyl und seine Homologen leicht zugängliche Körper geworden waren, erschien es vor Allem wichtig, die Klasseneigenschaften der neuen 1.2-Diketone zu erforschen. Nachdem Hr. Professor Fittig, welcher gleichzeitig mit mir auf einem ganz anderen Wege zur Entdeckung des Diacetyls<sup>1)</sup> gelangt ist, die Absicht geäußert hat, dasselbe einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, habe ich mich darauf beschränkt, die Natur derjenigen Reactionen des Diacetyls, welche früher<sup>2)</sup> schon kurz angedeutet wurden, soweit zu studiren, als es zur Charakterisirung der ganzen Gruppe nothwendig erschien. Die bisher gewonnenen Ergebnisse sind im Folgenden zusammengestellt. Da neben dem Diacetyl auch das homologe Acetylpropionyl in den Kreis der Untersuchung gezogen werden musste, so sei dessen Beschreibung vorangestellt.

Acetylpropionyl, Methyläthyl-diketon,  $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot C_2H_5$ .

Für die Darstellung dieser Verbindung aus Aethylacetessigäther resp. Aethylnitrosoaceton, gilt das für Diacetyl Angeführte. Sie bildet ein dunkelgelbes Liquidum, welches bei  $108^{\circ}$  siedet und gelbe Dämpfe bildet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3183.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3164.

	Ber. für $C_5H_8O_2$	Gefunden
C	60.0	59.8 pCt.
H	8.0	8.0 „

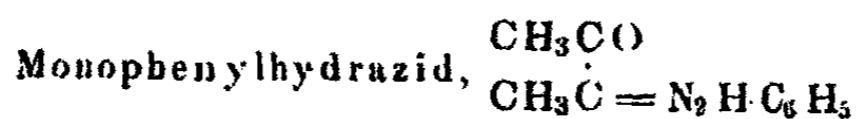
Die Dampfdichte beträgt:

	Berechnet	Gefunden im Anilindampf
Dichte $H = 1$	50	47

Das Acetylpropionyl besitzt einen chinonartig stechenden, gleichzeitig süßlichen Geruch, wodurch es sich vom Diacetyl unterscheidet. Mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar, wird es von 15 Theilen Wasser von  $15^{\circ}$  zu einer gelben Flüssigkeit gelöst und ist demnach ungefähr viermal so schwer in Wasser löslich als Diacetyl. Wie letzteres bildet es mit Alkohol eine lose, constant siedende Verbindung. Im Uebrigen zeigt es grosse Aehnlichkeit mit dem Diacetyl.

#### Diacetyl und Phenylhydrazin.

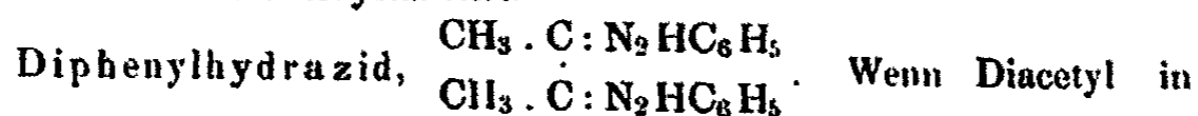
Diacetyl vereinigt sich als Diketon successive mit 2 Molekülen Phenylhydrazin.



Dieses scheidet sich als gelber, flockiger Niederschlag ab, wenn man eine Lösung von Diacetyl in 5–6 Th. Wasser mit der molecularen Menge essigsauren Phenylhydrazins versetzt. Aus verdünnter Essigsäure oder verdünntem Alkohol gewinnt man gelbliche, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $133^{\circ}$ .

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	68.2	68.2 pCt.
H	6.8	6.8 „
N	15.9	16.1 „

Löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, Benzol, aus welchem letzterem sie besonders schön krystallisirt.



einer genügenden Menge Wasser mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wird, so scheidet sich ein schweres, gelbliches Krystallpulver ab, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei  $242^{\circ}$  schmelzende, traubenförmig gruppirte Kryställchen bildet.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_4$	Gefunden
N	21.05	21.2 pCt.

Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am leichtesten in Benzol, woraus er in gelblichen Nadeln krystallisirt.

## Acetylpropionyl und Phenylhydrazin.

Monophenylhydrazid,  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}_2 \text{HC}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \end{array}$  Bringt man mole-

culare Mengen Acetylpropionyl und Phenylhydrazinacetat in wässerig-alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich ein gelbes, allmählig erstarrendes Oel ab, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelbliche, prismatische Nadelchen verwandelt wird, die bei 96—98° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 14.7	14.9 pCt.

Japp<sup>1)</sup> hat kürzlich ein von dem hier beschriebenen verschiedenes Monophenylhydrazid des Acetylpropionyls durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Aethylacetessigäther erhalten. Da in demselben der Hydrazinrest an das der Aethylgruppe zunächst stehende Kohlenstoffatom gebunden ist, so muss dem aus dem Diketon dargestellten Monohydrazid die obige Constitution zukommen.

Diphenylhydrazid,  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}_2 \text{HC}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N}_2 \text{HC}_6\text{H}_5 \end{array}$  Auf dieselbe Weise,

wie das entsprechende Diacetylderivat dargestellt und aus Alkohol und wenig Wasser umkrystallisirt, bildet dieser Körper kurze, stark lichtbrechende Prismen vom Schmelzpunkt 161—162.5°. Er ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich als die Diacetylverbindung.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4$	Gefunden
N 20.0	20.2 pCt.

## Diacetyl und Toluylendiamin.

Aromatische Orthodiamine vereinigen sich mit Diacetyl zu Chinoxalinen, woraus sich die benachbarte Stellung der beiden Carbonyle des Diketons ergibt.

Dimethyltoluchinoxalin,  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \end{array}$   $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$ . Zur Dar-

stellung desselben lässt man Diacetyl und etwas weniger als die äquimolekulare Menge von essigsaurem Toluylendiamin in wässriger Lösung so lange in gelinder Wärme auf einander einwirken, bis sich mittels der Eisenchloridreaction kein Diamin mehr nachweisen lässt. Das ausgeschiedene Oel, dessen Menge sich auf Zusatz von starker Alkalilauge noch vermehrt, wird in Aether aufgenommen, mit Aetzkali getrocknet und nach der Entfernung des Aethers destillirt. Das Chin-

Diese Berichte XXI, 550.

oxalin geht unzersetzt bei 270—271° über und erstarrt zu einer nach wiederholter Destillation farblosen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 91° liegt.

	Ber. für $C_{11}H_{13}N_2$	Gefunden
C	76.7	76.4 pCt.
H	7.0	7.0 „

Die Verbindung theilt mit den meisten Chinoxalinen die Eigenschaft, in kaltem Wasser leichter löslich zu sein als in heissem. In allen anderen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, aus heissem Ligroin scheidet sie sich in schönen, scheinbar hexagonalen Krystallen ab.

#### Einwirkung von Anilin.

Diacetyldianil,  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C : NC_6H_5 \\ | \\ CH_3 \cdot C : NC_6H_5 \end{matrix}$ . Wenn man ein Molekül Diacetyl und 2 Moleküle Anilin in alkoholischer Lösung zusammenbringt, so tritt eine merkliche Temperaturerhöhung ein, während gleichzeitig ein charakteristischer, geraniumartiger Geruch auftritt. Erhitzt man das Gemenge 1—2 Stunden auf dem Wasserbad und überlässt es dann einige Zeit sich selbst, so erstarrt es zu einer blättrig-krystallinischen Masse, welche mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die so gewonnenen, schwefelgelben, glimmerartig glänzenden Blättchen sind geruchlos, schmelzen bei 139° und sind im Reagenzrohr bei sehr hoher Temperatur unzersetzt flüchtig.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$	Gefunden
C	81.4	81.6 pCt.
H	6.6	6.8 „

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol und Ligroin, woraus sie am schönsten krystallisirt; unlöslich in Wasser. Während sie gegen Alkalien sehr beständig ist, wird sie von Säuren leicht in ihre Componenten, Diacetyl und Anilin, gespalten.

Acetylpropionyl giebt bei analoger Behandlung mit Anilin ein in Nadeln krystallisirendes, bei 136—137° schmelzendes Product.

#### Einwirkung von Ammoniak.

Diacetyl wird von Ammoniak unter Erwärmung momentan entfärbt. Aus dem unter den eingehaltenen Bedingungen entstehenden, stark basisch riechenden Basengemenge lässt sich als Hauptproduct ein dreifach äthylirtes Glyoxalin isoliren.

Trimethylglyoxalin,  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C : N \\ | \\ CH \cdot CH_3 \\ | \\ CH_3 \cdot C : N \end{matrix}$ . Die in einem Stöpselglas befindliche Lösung des Diacetyls in der 4—5fachen Menge Wasser wird unter mässiger Abkühlung mit gewöhnlichem, concen-

trirten Ammoniak vermischt und die dadurch farblos gewordene, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen in der Kälte eine Stunde lang unter Verschluss in's heisse Wasserbad gesetzt. Sättigt man nach dem Erkalten mit trockenem Kaliumcarbonat, so steigt ein braunes Oel auf die Oberfläche, welches leicht in Aether geht und darin durch längeres Stehen mit Aetzkali getrocknet und gereinigt wird. Aus dieser Lösung wird durch alkoholische Salzsäure ein krystallinisches Salz gefällt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Alkohol-Aether in schneeweisse, häufig zu charakteristisch geformten Büscheln vereinigte Nadeln verwandelt wird. Die daraus in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus Aether und Ligroin in schneeweissen, bitter schmeckenden Nadeln, die bei 132.5—133° schmelzen und bei 271° unzersetzt sieden.

Ber. für $C_8H_{10}N_2$		Gefunden	
C	65.1	65.2	65.4 pCt.
H	9.1	9.7	9.1 9.2 >

Die Dampfdichte beträgt:

Ber. für H:1	Gef. im Phenanthrendampf	im Diphenylamindampf
Dichte 55	58	53.5 pCt.

Die Base wird von Wasser und den meisten Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Die wässrige Lösung reagirt stark basisch und verhält sich gegen die meisten Metallsalze wie ein Alkali. Mit Silbernitrat giebt sie einen weissen, krystallinischen Niederschlag. Ihre Salze sind sehr leicht löslich; sie ist einsäurig. Das salzsaure Salz besitzt folgende Zusammensetzung:

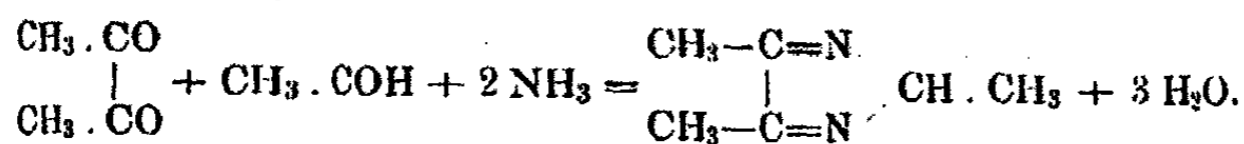
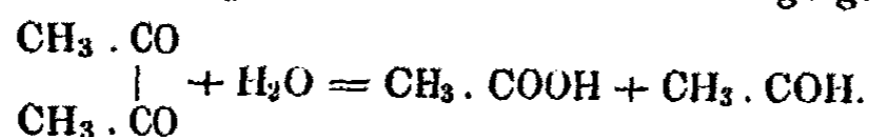
Ber. für $C_8H_{10}N_2, HCl$		Gefunden
C	49.2	49.3 pCt.
H	7.5	7.5 >
N	19.1	19.4 >
Cl	24.2	24.5 >

Die Base wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Mit Benzylchlorid vereinigt sie sich beim Erwärmen ohne Entwicklung von Salzsäure, ebenso leicht reagirt sie mit Jodmethyl. Bromwasser wirkt unmittelbar darauf ein. Bei der Oxydation, die aus Materialmangel nicht genügend studirt werden konnte, entsteht u. A. Acetamid.

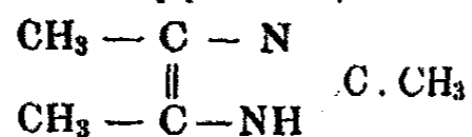
Diese Angaben berechtigen zweifellos dazu, die Base als ein trimethylirtes Glyoxalin anzusprechen. Daraus geht hervor, dass das Diacetyl in seinem Verhalten gegen Ammoniak sich vollständig an Glyoxal und Benzil anschliesst. Wie bei der Bildung des Glyoxalins resp. Lophins aus diesen Verbindungen wird man auch hier annehmen müssen, dass zuerst eine partielle, unter Wasseraufnahme verlaufende Spaltung des Diketons in Säure und Aldehyd stattfindet und dann

letzterer mit noch unverändertem Diketon und Ammoniak zum Glyoxalin zusammentritt. Mit dieser Annahme steht im Einklang, dass sich der Glyoxalin auch bei der Einwirkung von Diacetyl auf Aldehydammoniak bildet.

Folgende Gleichungen veranschaulichen diese Vorgänge:



Der von Radziszewsky<sup>1)</sup> vertheidigten symmetrischen Glyoxalinformel wird vor der Japp'schen<sup>2)</sup> Amidinformel



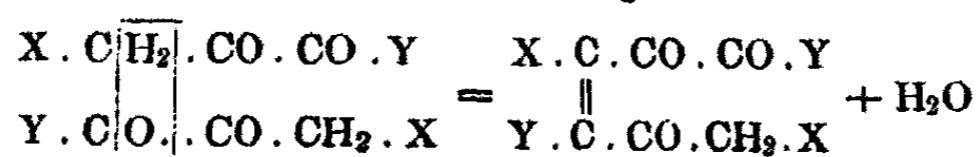
namentlich deshalb der Vorzug gegeben, weil sie das negative Verhalten der Basen gegen salpetrige Säure erklärt. Zu einer Entscheidung zwischen den beiden Formeln, welche sich wesentlich dadurch unterscheiden, dass die Amidinformel im Gegensatz zur symmetrischen Formel eine Imidogruppe enthält, und damit zur definitiven Feststellung der Constitution der Glyoxaline, wird vielleicht das Studium des Trimethylglyoxalins und seines Verhaltens gegen Alkylhalogene führen.

Das durch Einwirkung von Ammoniak aus Acetylpropionyl entstehende Glyoxalin wurde wegen der grösseren Schwierigkeit seiner Reindarstellung nicht untersucht.

#### Verhalten gegen Alkalien.

Während das Diacetyl und seine Homologen in den vorstehend beschriebenen Reactionen entschieden den chemischen Charakter der bekannten 1. 2-Diketone, wie Glyoxal, Benzil u. a. zeigen, erscheinen sie in einem anderen Lichte, wenn man die Veränderungen, welche sie unter dem Einflusse von Alkalien erleiden, studirt.

Wenn man Alkalilaugen auf ein Diketon von der allgemeinen Formel  $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{Y}$  einwirken lässt, so condensiren sich je 2 Moleküle desselben, indem successive 2 Moleküle Wasser austreten. Zuerst findet im Sinne folgender Gleichung:

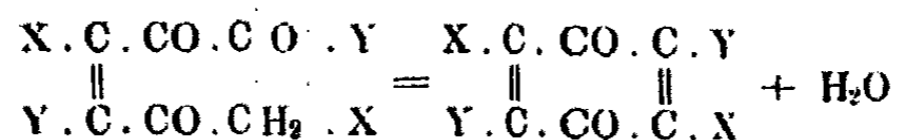


<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1493, 2709.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2410; XVI, 284.



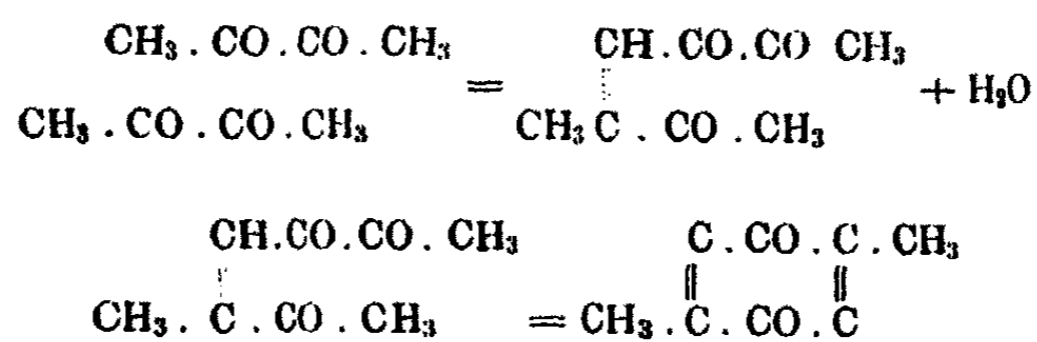
die Bildung eines ungesättigten 1.2.5-Triketons statt, welches weiter unter Wasserverlust



in ein aromatisches Chinon übergeht. Die in der 1. Phase der Reaction entstehenden Triketone bezeichne ich als Chinogene, und zwar nenne ich deren einfachsten Vertreter  $\begin{array}{c} \text{CH.CO.COH} \\ \parallel \\ \text{CH.CO.CH}_3 \end{array}$  Chinogen ohne weiteres, die Homologen heissen dann Dimethylchinogen, Diäthylchinogen u. s. w.

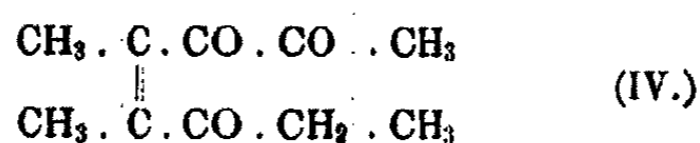
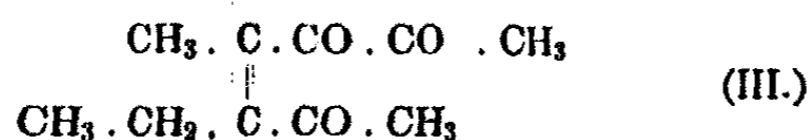
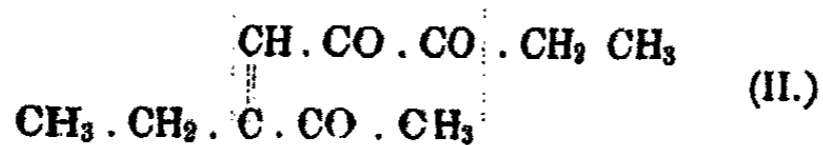
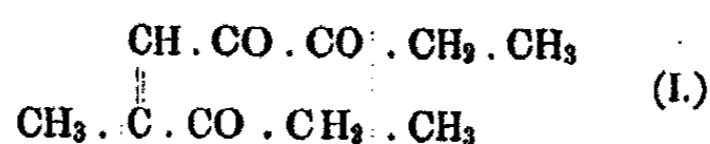
Die geschilderte Reaction, das Analogon der Aldehyd- und Ketoncondensationen, muss indessen, wie eine Betrachtung der obigen Formeln ergibt, auf diejenigen Diketone beschränkt bleiben, welche eine der Diketogruppe benachbarte Methylengruppe enthalten. Alle 1.2-Diketone, welche diese Bedingung nicht erfüllen, werden unter dem Einfluss von Alkalien dieselbe Erschütterung ihres Gleichgewichtszustandes, wie Glyoxal, Benzil, Benzoylformaldehyd u. a., nämlich Umlagerung in eine Glycolsäure erleiden müssen — eine Reaction, welche bei Diacetyl und Acetylpropionyl ganz zurücktritt.

Die Untersuchung hat ergeben, dass den obigen Betrachtungen gemäss das Diacetyl durch Alkalien zuerst in Dimethylchinogen und dann in *p*-Xylochinon verwandelt wird, wie durch folgende Gleichungen, worin die Chinogengruppe durch punktirte Linien abgegrenzt ist, veranschaulicht wird:



So eindeutig die Reaction bei dem Diacetyl verläuft, ebenso mannigfaltig sind die Vorgänge, welche bei den Homologen desselben stattfinden können. Betrachtet man z. B. die bei dem Acetylpropionyl vorhandenen Möglichkeiten, so sieht man, dass die 1. Phase der Condensation, die Chinogenbildung, sich in vier verschiedenen Weisen vollziehen kann, je nachdem einerseits eine Methyl- oder eine Methylengruppe und andererseits das dem Methyl oder dem Aethyl

benachbarte Carbonyl daran betheiligt ist. Die vier möglichen Chinogene, welche die folgenden Formeln besitzen:



liefern drei verschiedene Chinone, und zwar (I) und (III) ein Dimethyl-äthyl, (II) *p*-Diäthyl- und (IV) Tetramethylchinon, d. i. Durochinon. Von diesen Körpern sind einstweilen Tetramethylchinogen (IV) und Durochinon rein gewonnen worden, die Isolirung der beiden anderen möglichen Chinone steht in Aussicht.

Dimethylchinogen,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  Während Di-

acetyl gegen Säuren eine grosse Beständigkeit an den Tag legt, wird es durch Alkalien mit ausserordentlicher Leichtigkeit verändert<sup>1)</sup>. Versetzt man eine wässrige Diacetylösung vorsichtig mit verdünnter Natronlauge oder kohlen-saurem Natrium, so entfärbt sich die Flüssigkeit unter Temperaturerhöhung, bis plötzlich ein Punkt eintritt, wo sie vorübergehend farblos wird, um sich sofort wieder braun zu färben. Unterbricht man in diesem Augenblicke die zweckmässig unter Kühlung vorzunehmende Operation, indem man mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, so lässt sich durch Aether ein gelbliches, syrupförmiges Condensationsproduct extrahiren, in welchem das Dimethylchinogen (oder ein um 1 Molekül Wasser reicheres Aldol) vorliegt. Es erstarrt in der Kälte nicht und wird beim Erwärmen dünnflüssig. Es löst sich in den meisten Lösungsmitteln und schmeckt bitter.

<sup>1)</sup> Versetzt man eine alkoholische Diacetylösung mit etwas Alkali, so tritt eine rothe Färbung ein, die allmählich schmutzig-braun wird. Die Bamberger'sche Reaction (diese Berichte XVIII, 865) geben diese 1.2-Diketone nicht.

Der Körper selbst wurde nicht weiter untersucht, dagegen wurde zur Feststellung seiner Identität seine Verbindung mit Phenylhydrazin dargestellt und analysirt.

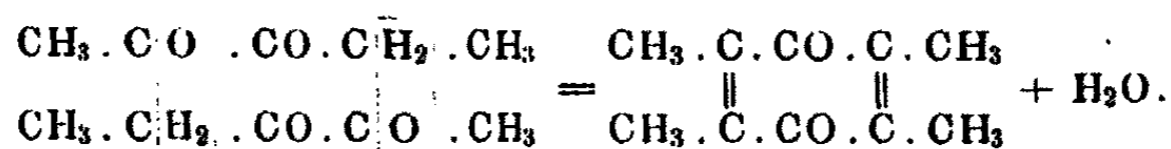
**Triphenylhydrazid.** Dieses wird als gelber, flockiger Niederschlag erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Triketons mit essigsaurem Phenylhydrazin längere Zeit zusammenstellt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren, zuerst aus Eisessig, dann aus Alkohol, gereinigt, bildet es schliesslich ein orangegelbes, aus meistens federförmig verwachsenen, viereckigen Blättchen bestehendes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 204—205°.

Ber. für $C_8H_{10}(N_2HC_6H_5)_3$		Gefunden
C	73.6	73.5 pCt.
H	6.6	6.9 »
N	19.8	19.5 »

Dass die Verbindung  $C_8H_{10}O_3$ , deren Hydrazid hier vorliegt, thatsächlich das erwartete 1.2.5-Triketon ist, folgt aus ihrem Verhalten gegen Alkalien.

**p-Xylochinon.** Wenn man das Chinogen, dessen vorherige Isolirung selbstverständlich überflüssig ist, mit überschüssigem Alkali kurze Zeit erwärmt, das Reactionsproduct mit Benzol extrahirt, den nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibenden Rückstand mit Wasserdampf übertreibt und endlich das dem Destillat durch Aether entzogene Product sublimirt, so erhält man gelbe Nadeln, welche bei 123° schmelzen und alle Eigenschaften des p-Xylochinons besitzen. Die Identität des Körpers wird ferner durch die analoge, der Untersuchung leichter zugängliche Bildungsweise des Durochinons aus Acetylpropionyl bestätigt.

**Durochinon.** Diese schöne, von Nef<sup>1)</sup> entdeckte Verbindung entsteht durch die Einwirkung von verdünntem Alkali auf Acetylpropionyl. In kleinen Mengen erhält man sie mit der grössten Leichtigkeit in Form leicht mit Wasserdämpfen flüchtiger Nadeln, wenn man eine Lösung des Diketons mit einigen Tropfen Alkali im Reagenrohr erwärmt. Das als Zwischenproduct auftretende Chinogen des Acetylpropionyls (oder ein Gemenge verschiedener Chinogene), welches ein in Wasser schwer lösliches Oel bildet, kann durch rechtzeitiges Ansäuern leicht isolirt werden, wurde aber bis jetzt nicht weiter untersucht. Die Bildung des Durochinons aus dem Diketon, ohne Berücksichtigung des Zwischenproductes, erfolgt im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 137, 5.

Zur Darstellung der Verbindung wird Acetylpropionyl in Portionen von 5–10 g mit der 20fachen Menge Wasser und etwas mehr Natronlauge, als zur Entfärbung erforderlich ist, versetzt. Die sich rasch braunfärbende Flüssigkeit wird mit dem halben Volumen Benzol überschichtet und, nachdem der Kolben mit einem Kühler verbunden ist, unter stetem Schütteln 5–10 Minuten lang auf 70–80° erwärmt. Das stark gelbgefärbte, noch heiss abgehobene Benzol wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium auf dem Wasserbade möglichst abdestillirt und der Rückstand in einem Schälchen mit Alkohol und etwas Wasser versetzt. Man gewinnt so eine bräunliche Krystallmasse, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge aus Holzgeist umkrystallisirt wird und dadurch in lange, goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 111–112° übergeht. Die Ausbeute beläuft sich auf etwa 10 pCt. des Diketons.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	73.2	73.2 pCt.
H	7.3	7.3 "

Die Dampfdichte beträgt:

	Berechnet für H = 1	Gefunden im Phenanthrendampf	
		I.	II.
Dichte	81	83	85.5

Das so gewonnene Durochinon besitzt den charakteristischen Geruch der Chinone und gleicht in allen Eigenschaften, auch seiner Beständigkeit gegen concentrirter Schwefel- und Salpetersäure und seinem Verhalten gegen Natronlauge und Zinkstaub auf Vollständigste dem von Nef aus Durol dargestellten Product. Das Hydrochinon ist ein aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirender Körper, der leicht sublimirt und mit Eisenchlorid glatt wieder in Chinon übergeht.

Der Schmelzpunkt 220° lag um 10 Grade höher als Nef angiebt. Das Chinon liefert mit Phenylhydrazin eine aus Alkohol in weissen Spiessen krystallisirende Verbindung, die bei 223–225° schmilzt.

Verhalten gegen Zink und Schwefelsäure.

Pinakon des Diacetyls,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  Durch saure

Reductionsmittel wird das Diacetyl ausserordentlich lebhaft angegriffen. In eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte wässrige Diacetyl-lösung wird unter mässiger Abkühlung so lange Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist und eine Gasentwicklung sich einstellt. Dann wird das Ganze direct einige Male mit Aether extrahirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterbleiben farblose, von einer Flüssigkeit durchtränkte Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Ligroin lange, wasserhelle Nadeln bilden, die bei 96° schmelzen.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	55.2	55.0	55.0 pCt.
H	8.0	8.0	8.0 »

Die Substanz ist, auch in einer indifferenten Atmosphäre, nicht ohne theilweise Zersetzung flüchtig. Eine nach Victor Meyer ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte konnte daher kein entscheidendes Resultat liefern. Auf meine Bitte hatte Hr. Dr. Auwers die grosse Güte, nach dem von ihm vereinfachten Raoult'schen Verfahren eine Bestimmung der Moleculargrösse vorzunehmen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Er fand als »Depressionscoëfficienten« der Substanz im Mittel 0.209, woraus sich ableitet:

	Berechnet	Gefunden
Moleculargewicht	174	187

Die Substanz ist demnach nicht, wie früher vermuthet, das »Benzoin« des Diacetyls, sondern dessen Pinakon. Sie ist in allen Lösungsmitteln löslich. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit der sie oxydirt wird. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reducirt.

Verdünnte Lösungen von Eisenchlorid und Sublimat verwandeln sie beim Erwärmen fast vollständig in Diacetyl, ja schon beim Kochen seiner wässrigen Lösung an der Luft bilden sich allmählich gelbe Dämpfe. Beim Erwärmen mit Anilin findet gleichfalls Oxydation statt, indem sich das oben beschriebene Diacetyldianil bildet.

Ich darf nicht schliessen, ohne die Verdienste des Hrn. Dr. M. Philip um das Gelingen der vorstehend beschriebenen Versuche hervorzuheben und demselben auch an dieser Stelle für seine eifrige und sachkundige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

#### 251. Heinrich Kiliani: Ueber Metazuckersäure.

(Eingegangen am 7. April.)

In einer kürzlich publicirten Abhandlung Maquenne's<sup>1)</sup> findet sich die Angabe, dass man beim Erhitzen von gewöhnlicher Zuckersäure mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf 100° ein Diphenylhydrazid erhält, welches den gleichen Schmelzpunkt und ganz ähnliche Eigenschaften besitzt wie das von mir beschriebene<sup>2)</sup> ent-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 48, 721.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2710.

sprechende Derivat der Metazuckersäure, so dass eine Identität beider Körper möglich erscheint. Diese Beobachtung veranlasst mich, schon jetzt über einige Versuche zu berichten, welche ich im Anschlusse an eine ausgedehntere Untersuchung der Metazuckersäure angestellt habe, um deren Beziehungen zur gewöhnlichen Zuckersäure aufzuklären. Nachdem ich nämlich gefunden hatte, dass bei der Reduction des Doppellactons der sog. Metazuckersäure Mannit entsteht, lag die Vermuthung sehr nahe, jene Substanz möchte einfach das bisher unbekannt gewesene Doppellacton der gewöhnlichen Zuckersäure sein, in welchem Falle natürlich das Diamid, die Salze und die Hydrazide beider Verbindungen identisch sein müssten. Das Experiment hat jedoch diese Vermuthung durchaus nicht bestätigt.

Bezüglich des Diamids habe ich schon in meiner ersten Publication hervorgehoben, dass die Beschreibung des Saccharamids von Heintz mit den Eigenschaften meines Präparates nicht harmonirt. Aber auch die Salze beider Säuren sind nicht identisch. Vermischt man nämlich die stark concentrirte Lösung des nach früheren Angaben bereiteten neutralen Kalisalzes der Metazuckersäure mit Essigsäure, bis der Geruch der letzteren deutlich zu erkennen ist, so erhält man selbst innerhalb 24 Stunden keine Spur einer krystallinischen Ausscheidung, während bekanntlich aus dem neutralen Kalisalz der gewöhnlichen Zuckersäure unter gleichen Bedingungen fast momentan ein Krystallbrei des charakteristischen sauren Salzes entsteht. Zersetzt man dagegen das zuerst erwähnte Kalisalz durch die äquivalente Menge Salzsäure, verdunstet im Vacuum und trennt die organische Substanz vom Chlorkalium mittelst Alkohol, so gewinnt man ohne Schwierigkeit das Doppellacton mit allen charakteristischen Eigenschaften wieder.

Es wurde ferner vergeblich versucht, durch Oxydation der Dextrose oder der Gluconsäure unter genauer Einhaltung der Verhältnisse, wie sie bei der Oxydation der Arabinosecarbonsäure zur Anwendung gekommen waren, zum Doppellacton der Metazuckersäure zu gelangen. Endlich war ich noch bestrebt, das letztere durch Erhitzen mit Wasser in gewöhnliche Zuckersäure überzuführen. Hierbei erfolgt aber völlige Zerstörung: Es entsteht viel Kohlensäure, sehr viel dunkel gefärbte, vorläufig undefinirbare Substanz und eine sehr geringe Menge einer in Aether löslichen, krystallinischen Säure.

Demnach sind beide Säuren ganz bestimmt von einander verschieden, was natürlich nicht ausschliesst, dass einzelne, namentlich unter dem Einflusse höherer Temperatur erhaltene Derivate identisch sein mögen. Ganz besonders dürfte es jetzt von Interesse sein, das Diacetylderivat des Doppellactons darzustellen und dasselbe mit dem von Maquenne bezw. Baltzer<sup>1)</sup> gewonnenen Lacton der Diacetylzucker

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 149, 241.

säure zu vergleichen. Mit den bezüglichen Versuchen bin ich eben beschäftigt.

Am Schlusse seiner Abhandlung spricht Maquenne noch die Vermuthung aus, der Unterschied zwischen Mannit und Dulcit, sowie ihren Abkömmlingen könnte vielleicht darauf beruhen, dass der letztere die Constitution



besässe, also zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom enthielte. Die von Maquenne selbst als Beispiele aufgeführten Verbindungen Mesoxalsäure und Dioxyweinsäure, und alle anderen Substanzen, welchen wir eine analoge Constitution zuzuschreiben pflegen, unterscheiden sich aber in ihrem ganzen Verhalten, insbesondere gegen Fehling's Lösung, Phenylhydrazin, Hydroxylamin u. s. w., so wesentlich von Dulcit und Schleimsäure, dass nach meiner Ansicht wenigstens obige Vermuthung der thatsächlichen Grundlage entbehrt.

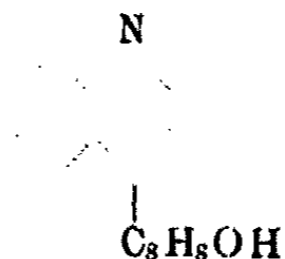
München, den 5. April 1886.

**252. Bernhard Heymann und Wilhelm Koenigs:  
Ueber einige Lepidinverbindungen.**

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

(Eingegangen am 10. April.)

Aus dem Cinchonin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ , haben Comstock und Koenigs<sup>1)</sup> ein Chinolinderivat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NOH}$ , erhalten das sogenannte Homapocinchen, welches den einwerthigen Rest  $\text{C}_8\text{H}_5\text{OH}$  eines Homologen des Phenols mit dem Chinolinrest in der Py-3-Stellung verbunden enthält, also die Formel



besitzt.

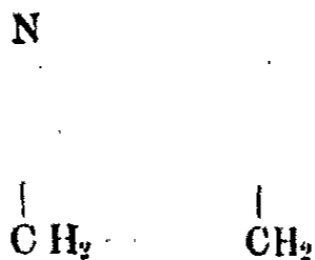
Versuche der Umwandlung von Homapocinchen und einem der synthetisch dargestellten Py-3-Phenolchinoline<sup>2)</sup>,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2682.

<sup>2)</sup> Koenigs und Nef, diese Berichte XX, 623.

in einander, stiessen bis jetzt auf unerwartete Schwierigkeiten. Dieselben konnten möglicherweise ihren Grund darin haben, dass das Homapocinchen nicht, wie früher vermuthet, vom Py-3-Phenylchinolin,  $C_9H_6N \cdot C_6H_5$ , sich ableitet, sondern von einer Base, welche zwischen Chinolin- und Phenylrest entweder noch eine, oder zwei  $CH_2$ -Gruppen enthält, welcher also entweder die Formel,  $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  oder  $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  zukommen würde.

Wir haben im Einverständniss mit Hrn. Comstock zunächst die letztere Annahme einer experimentellen Prüfung unterzogen und daher die Darstellung der Base



welche man als Benzyllepidin bezeichnen kann, sowie die der drei möglichen Oxybenzyllepidine,  $C_9H_6N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OH$ , in Angriff genommen.

Wir erlauben uns, schon jetzt über die noch keineswegs abgeschlossenen Versuche zu berichten, weil das von uns dargestellte *p*-Oxybenzyllepidin eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Homapocinchen zeigt, und weil wir uns die ungestörte Fortführung unserer Versuche sichern möchten.

Im Py-3-Methylchinolin oder Lepidin, welches neben Chinolin durch Schmelzen von Cinchonin mit Alkalien entsteht, besitzen die Wasserstoffatome der Methylgruppe bekanntlich<sup>1)</sup> eine ähnliche Reactionsfähigkeit, wie sie zuerst von Jacobsen und Reimer<sup>2)</sup> bei den in der  $\alpha$ -Stellung methylirten Pyridinen und Chinolinen beobachtet worden ist. Durch Einwirkung von Benzaldehyd und Chlorzink entsteht mit Leichtigkeit das Benzylidenchinaldin resp. -Lepidin,  $C_9H_6N \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ . Ebenso leicht bilden sich Nitro- und Oxybenzylidenverbindungen, und zwar gelingt dies beim Lepidin ebenso wie beim Chinaldin nach den Beobachtungen von Wallach und Wüsten<sup>3)</sup> — am besten durch Erhitzen der Base mit dem betreffenden Nitro- resp. Oxybenzaldehyd und Kaliumbisulfat.

<sup>1)</sup> Doebner und v. Miller, diese Berichte XVIII, 1646. Vergl. auch Traub: Chinophtalon, welches durch Condensation von Cinchoninchinolin mit Phtalsäureanhydrid dargestellt wurde, und welches wahrscheinlich dem Lepidinhalt seine Entstehung verdankt.

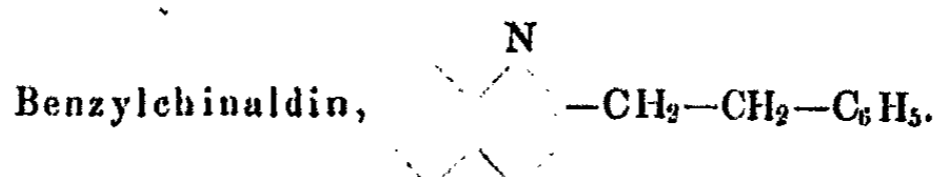
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1082 und 2602.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 2007.



Diese dem Stilben entsprechenden Benzylidenverbindungen lassen sich nun durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und Phosphor in die dem Dibenzyl correspondirenden Benzylchinaldin- resp. Benzyllepidinderivate überführen<sup>1)</sup>. Chinolin wird unter diesen Bedingungen nicht hydriert. Wir verfahren bei diesen Reductionen so, dass wir 1 g der betreffenden Benzylidenverbindungen mit 7 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, 4 ccm Eisessig und 0.2 g amorphem Phosphor circa 10 Stunden unter Rückfluss kochten.

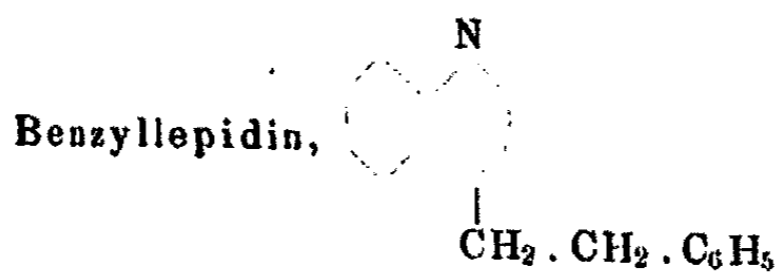
Wir erhielten so das Benzylchinaldin und -lepidin und das *p*-Oxybenzyllepidin. Ferner sind im Folgenden kurz beschrieben das zur Gewinnung des letzteren und seiner Isomeren von uns dargestellte *p*- und *o*-Oxybenzylidenlepidin und das *m*-Nitrobenzylidenlepidin.



Wir hatten dasselbe zuerst erhalten durch mehrstündiges Erhitzen von Benzylidenchinaldin mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig auf 150° im geschlossenen Rohr. Dabei hatte sich ein gut krystallisirtes Perjodid ausgeschieden, welches durch Bisulfidlösung leicht zersetzt wurde, worauf sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak die Base ölig abschied. Später stellten wir die Verbindung in der oben angegebenen Weise durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Phosphor und Eisessig dar.

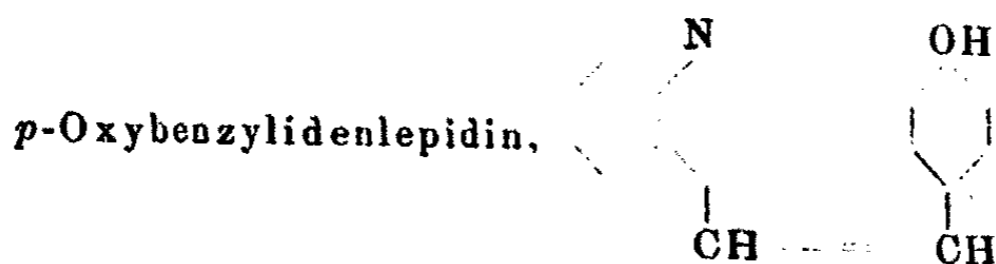
Das Benzylchinaldin erstarrt in der Kälte zu farblosen Krystallen, die gegen 30° schmelzen. Es löst sich leicht in den meisten indifferenten Lösungsmitteln und krystallisirt gut aus Benzol oder Ligroin. Es ist mit Wasserdämpfen von 100° nur wenig flüchtig. Die Salze der Mineralsäuren sind in der Kälte meist schwer löslich und scheiden sich aus der heissen Lösung meist ölig oder harzig aus. Gut krystallisirt das neutrale weinsaure Salz, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer, in überschüssiger Weinsäurelösung leicht löslich ist. Besonders schön krystallisirt das Pikrat beim Erkalten der heiss gemischten, verdünnten Lösungen von Pikrinsäure und Base. Die so erhaltenen prächtigen, hellgelben Prismen schmelzen gegen 130° und lösen sich auch in heissem Alkohol nur schwierig auf.

<sup>1)</sup> Wie H. Baurath (diese Berichte XXI, 821) inzwischen mitgetheilt hat, lässt sich das  $\alpha$ -Stilbazol (Benzylidenpicolin) in ähnlicher Weise zu Dihydrostilbazol (Benzylpicolin) reduciren.



Wenn man die saure Lösung des Reductionsproductes des Benzylidenlepidins mit Ammoniak übersättigt, so fällt die freie Base krystallinisch aus. Sie krystallisirt sehr schön aus heissem Alkohol auf Zusatz von Wasser bis zur deutlichen Trübung. Die wiederholt aus Weingeist und schliesslich aus Ligroin umkrystallisirte Base schmolz bei 100–101°. Die im Vacuum getrocknete Substanz zeigte nach dem Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust. Sie wurde ebenso, wie die folgenden Verbindungen mittelst Bleichromat im offenen Rohr verbraunt.

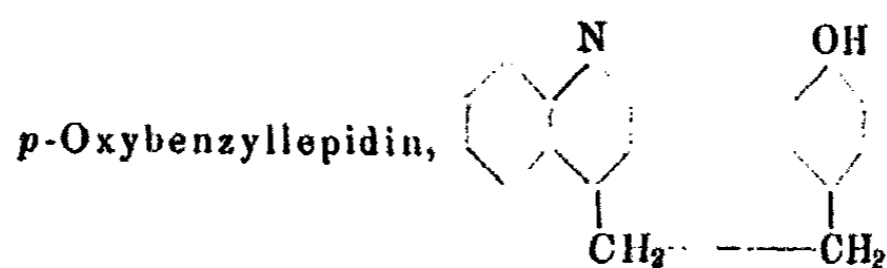
Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N.		Gefunden
C	87.55	87.73 pCt.
H	6.44	6.46 »



2 g Lepidin wurden mit 1.7 g *p*-Oxybenzaldehyd und 5 g feingepulvertem Kaliumbisulfat circa 8 Stunden auf 150–160° erhitzt, und die resultirende, harte, rothe Masse, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Das zurückbleibende in Wasser und in Alkohol schwer lösliche salzsaure *p*-Oxybenzylidenlepidin wurde durch Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Alkohol in schönen, feurigrothen Nadelchen erhalten. Die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus absolutem Alkohol, in welchem sie auch in der Wärme schwer löslich ist, in gelben, krystallwasserfreien Nadelchen oder Prismen, die bei 252–253° schmelzen.

Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO		Gefunden
C	82.59	82.59 pCt.
H	5.26	5.43 »

Die Base ist in verdünnter Natroulauge schwer löslich; beim Erkalten der heissen, gelben Lösung, scheidet sich das gelbe Natriumsalz krystallinisch aus. Das Baryumsalz ist noch schwerer löslich.



Dasselbe wurde durch Reduktion der vorigen Verbindung gewonnen. Die durch Ammoniak gefällte, farblose Base wurde in verdünnter, kalter Natronlauge gelöst und aus der gelb gefärbten Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt. Nach weiterer Reinigung mittelst des gut krystallisirenden, in der Kälte ziemlich schwer löslichen Baryumsalzes und Umkrystallisiren der Base aus Alkohol schmolz dieselbe bei 179—180°. Die bei 130° getrocknete Substanz wurde analysirt.

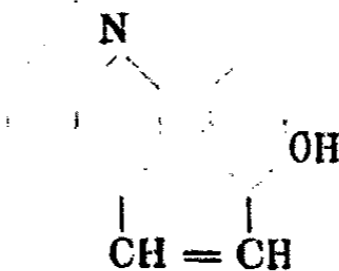
Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO		Gefunden
C	81.93	82.14 pCt.
H	6.02	6.19 „

Die Base zeigt eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Homapocinchen, dem ja die gleiche empirische Formel zukommt. Wie dieses ist sie in verdünntem Alkohol, in Aether, Ligroin schwer, in Essigäther leicht löslich. Aus letzterem krystallisiren beide Körper bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in farblosen, durchsichtigen, an beiden Enden zugespitzten, anscheinend rhombischen Prismen, die in beiden Fällen dieselbe schiefe Auslöschungsrichtung (c. 30°) zeigen. Auch im Schmelzpunkte stehen die Basen einander ziemlich nahe, die vorliegende Substanz schmilzt bei 179—180°, Homapocinchen bei 184—185°. Wie letzteres löst sich die Base bereits in der Kälte mit gelber Farbe in verdünnter Natronlauge und lässt sich aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure in farblosen Nadelchen wieder abscheiden. Auch das bromwasserstoffsäure Salz krystallisirt, wie die entsprechende Verbindung des Homapocinchens, in langen, gelben, glänzenden Nadeln von anscheinend gleicher Ausbildung. Beide Salze zeigen gerade Auslöschungsrichtung, und sind beide in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Während indessen der Schmelzpunkt des bromwasserstoffsäuren Homapocinchens bei 220—222° liegt, wurde der Schmelzpunkt des bromwasserstoffsäuren *p*-Oxybenzyl-Lepidins gegen 250° beobachtet. Ein weiterer Unterschied liegt in dem Verhalten der Baryumsalze; das Homapocinchen ist in verdünnter Barytlösung leichter löslich, als der vorliegende Körper.

Leider ist es uns noch nicht gelungen, messbare Krystalle der beiden Basen zu erhalten, wodurch eine krystallographische Vergleichung derselben ermöglicht würde. Wir hoffen indessen nach einem ein-

gehenderen Studium der fraglichen Körper in urzem Kdarüber berichten zu können, ob die angeführten Differenzen in den Eigenschaften dieser Substanzen durch etwaige Verunreinigungen hervorgerufen sind, oder ob wir es hier mit zwei verschiedenen Verbindungen zu thun haben.

*o*-Oxybenzyliden-Lepidin,



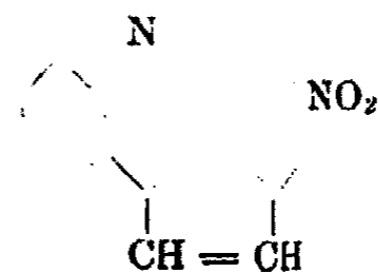
Das salzsaure Salz der Base wurde auf dieselbe Weise gewonnen, wie die entsprechende *p*-Verbindung. Das rothgelbe Salz ist in Wasser und in Alkohol schwer löslich. Die freie Base gewinnt man am besten auf die Weise, dass man zur heissen, mit etwas Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Salzes Sodalösung hinzufügt und hierauf mit Wasser verdünnt. Die Base scheidet sich hierbei in feinen, gelben Kryställchen aus und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, indem sie leichter löslich ist, als die *p*-Verbindung, leicht rein erhalten werden. Sie schmilzt alsdann bei 219°.

Die bei 130° getrocknete Substanz wurde analysirt.

Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO		Gefunden
C	82.59	82.74 pCt.
H	5.26	5.26 »

Auch in Natronlauge ist die Base leichter löslich, als die isomere *p*-Verbindung. Versetzt man die verdünnte, alkalische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich sofort das salzsaure Salz aus.

*m*-Nitrobenzyliden-Lepidin,



2 g Lepidin wurden mit 2.1 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 5 g Kaliumbisulfat ca. 8 Stunden auf 150—160° erhitzt. Die resultirende steinharte, bräunliche Masse wurde zerrieben, mit Salzsäure ausgekocht und der Rückstand zur Entfernung etwa unangegriffenen Nitrobenzaldehydes mit heissem Alkohol ausgezogen. Das zurückgebliebene, sehr schwer lösliche salzsaure Salz des Condensationsproductes wurde in Wasser suspendirt und unter Zusatz von überschüssiger Sodalösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die freie Base in wenig gefärbten, feinen Nadelchen absetzte.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle wurde sie in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln oder Spiessen gewonnen, die je nach der Dicke der Krystalle mehr oder minder grünlich gelb gefärbt erschienen und bei 135 — 136° schmolzen.

Die bei 110° getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_2N_2$	Gefunden
C	73.91	73.88 pCt.
H	4.35	4.52 »

Die Base ist in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich. Das salzsaure Salz ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in gelben Flocken ab.

Ueber das aus dieser Verbindung gewonnene *m*-Oxzbenzyliden-Lepidin und dessen Reductionsproduct, sowie über das Reductionsproduct des *o*-Oxybenzyliden-Lepidins werden wir in kurzem berichten.

253. G. Ciamician und G. Magnanini: Ueber die Bildung der beiden isomeren Tetrabromide des Pyrrolylens.

(Eingegangen am 10. April.)

In einer im verflossenen November der Gesellschaft vorgelegten Mittheilung<sup>1)</sup> hat der Eine von uns gezeigt, dass, entgegen den Aeusserungen der HHrn. Grimaux<sup>2)</sup> und Cloëz, aus den Beobachtungen von Ciamician und Magnaghi<sup>3)</sup> mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, dass das Pyrrolylen (oder Erythren) bei Behandlung mit Brom direct zwei isomere Tetrabromide zu geben im Stande ist.

Zur endgiltigen Entscheidung der Frage über die Entstehung der beiden Pyrrolylentetrabromide bei der Absorption des aus dem Erythrit erhaltenen Kohlenwasserstoffs durch Brom haben wir die Versuche von Ciamician und Magnaghi wiederholt, und zwar unter Vermeidung jeder Erwärmung des Gemenges der beiden Bromide, da Grimaux und Cloëz nachgewiesen haben, dass bei der Destillation das höher schmelzende Pyrrolylentetrabromid sich in das niedriger schmelzende verwandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3061.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 48, 31.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2079 und XIX, 569.

Die erhaltenen Bromide wurden daher mittelst eines Luftstromes in der Kälte vom überschüssigen Brom befreit und schliesslich über Aetzkalk gestellt. Zur Abscheidung des Henninger'schen Tetrabromides (Schmp. 118—119°) wurde die halbfeste Masse mit Petroläther behandelt, worin der Henninger'sche Körper fast unlöslich ist. Beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt eine ölige, nach Campher heftig riechende Flüssigkeit, welche in einer Mischung von Schnee und Kochsalz krystallinisch erstarrt. Ueberlässt man die feste Masse sich selber, durch längere Zeit in einem kalten Zimmer, so schmilzt sie dann nicht mehr bei Handwärme und kann leicht durch Abpressen zwischen Fliesspapier von einer öligen Substanz, die den Schmelzpunkt der reinen Verbindung wesentlich erniedrigt, befreit werden. Die so erhaltene feste, blendend weisse Krystallmasse wurde in Petroläther gelöst, um sie von einer kleinen Menge des Henninger'schen Tetrabromides zu befreien, und aus der abfiltrirten Lösung scheiden sich beim langsamen Eindunsten die von Ciamician und Magnaghi beschriebenen farblosen Tafeln, die bei 38—39°<sup>1)</sup> schmelzen, ab.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass das Pyrrolylen mit Brom direct zwei isomere Tetrabromide geben kann. Wir wollen allerdings nicht verhehlen, dass die beiden isomeren Verbindungen nicht immer in gleichen Mengen gebildet werden, wodurch die Angaben der HHrn. Grimaux und Cloëz eine Erklärung finden könnten. Wir haben das bei 38—39° schmelzende Tetrabromid in geringerer Menge als Ciamician und Magnaghi erhalten.

Es ist uns ferner nothwendig erschienen, nachzusehen, ob beim Einhalten der von Ciamician und Magnaghi angegebenen Bedingungen die Verwandlung des höher schmelzenden in das niedriger schmelzende Tetrabromid in solcher Menge stattfinden könnte, um die Bemerkungen der HHrn. Grimaux und Cloëz zu rechtfertigen.

Vor Allem haben wir uns überzeugt, dass der Henninger'sche Körper bei längerem Erhitzen mit einem Ueberschuss von Brom in zugeschmolzenem Rohr auf 100° sich nicht in das isomere Tetrabromid verwandelt. Ferner haben wir das bei 118—119° schmelzende Tetrabromid im luftverdünnten Raume destillirt; bei ungefähr 6 cm Druck siedet es constant bei 180—181°, und das feingepulverte Destillat giebt beim Auslaugen mit Petroläther nur ganz unbedeutende Mengen des bei 38—39° schmelzenden Isomeren an diesen ab. Ciamician und Magnaghi haben dagegen bei der Destillation des flüssigen, in Petroläther leicht löslichen Antheils ihres Productes bei

<sup>1)</sup> Ciamician und Magnaghi fanden den Schmelzpunkt 39—40°, Grimaux und Cloëz geben 37.5° als Schmelzpunkt der Verbindung an.

vermindertem Drucke<sup>1)</sup> fast ausschliesslich das neue Tetrabromid erhalten, und nur die letzten Antheile des Destillates enthielten den bei 118—119° schmelzenden Körper, der offenbar in Folge einer unvollständigen Trennung bei Behandlung des Rohproductes mit Petroläther, als darin nicht vollständig unlöslich, mit in Lösung übergegangen war.

Somit erweisen sich alle Bemerkungen der HHrn. Grimaux und Cloëz über die Arbeit von Ciamician und Magnaghi als nicht stichhaltig; erstens weil das Pyrrolylen mit Brom direct zwei isomere Tetrabromide zu geben im Stande ist, dann aber auch, weil überhaupt beim Arbeiten nach den von Ciamician und Magnaghi angegebenen Bedingungen die Verwandlung des bei 118—119° schmelzenden in das bei 38—39° schmelzende Tetrabromid nicht in dem Maasse erfolgen konnte, um die von diesen Chemikern erhaltenen Mengen desselben zu erklären. Hiermit soll selbstverständlich nicht die Umwandlung der beiden isomeren Pyrrolylentetrabromide durch Destillation bestritten werden, wir wollen durch das Gesagte nur darauf aufmerksam machen, dass diese interessante, offenbar von der Temperatur abhängige Ueberführung des Henninger'schen Tetrabromides in die von Ciamician und Magnaghi entdeckte isomere Verbindung beim Destilliren unter vermindertem Drucke in nur sehr geringer Menge stattfindet.

Zum Schlusse müssen wir noch hervorheben, dass nach unseren Beobachtungen das Henninger'sche Tetrabromid, der Angabe Ciamician's und Magnaghi's entsprechend, sich bei 118—119° verflüssigt.

Wir haben im Laufe der hier beschriebenen Versuche grössere Mengen des Henninger'schen Bromderivates dargestellt und haben Hrn. Prof. Panebianco aufgefordert, dasselbe krystallographisch zu untersuchen, da das bei 38—39° schmelzende Tetrabromid schon vor einigen Jahren von Hrn. G. La Valle krystallographisch bestimmt wurde<sup>2)</sup>.

Die beim langsamen Eindunsten der ätherischen Lösung erhaltenen Krystalle gaben bei der Messung folgende Resultate<sup>3)</sup>:

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 2.63485 : 1 : 2.333815$$

$$\beta = 80^{\circ} 55'$$

<sup>1)</sup> Grimaux und Cloëz sagen in ihrer Abhandlung: »... mais en voulant purifier le tetrabromure d'érythrène par distillation ils (Ciamician und Magnaghi) ont rencontré un corps fusible à 39—40°...«, so dass es den Anschein haben könnte, als ob es sich um das bei 118—119° schmelzende Tetrabromid gehandelt hätte, was unrichtig ist.

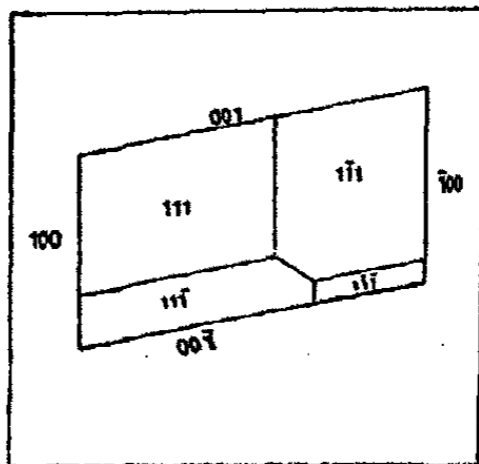
<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 572.

<sup>3)</sup> Die ausführliche diesbezügliche Abhandlung ist in der von Hrn. Prof. R. Panebianco herausgegebenen Zeitschrift: »Rivista di Mineralogia e Cristallografia Italiana II, 33« nachzulesen.

Die gemessenen Winkel sind die folgenden:

$$\begin{aligned} 001:100 &= 80^{\circ} 55' \\ 001:111 &= 65^{\circ} 11' \\ 001:\bar{1}\bar{1}\bar{1} &= 70^{\circ} 45' \\ 00\bar{1}:\bar{1}\bar{1}\bar{1} &= 71^{\circ} 8' \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} 001:100 \\ 001:111 \\ 001:\bar{1}\bar{1}\bar{1} \\ 00\bar{1}:\bar{1}\bar{1}\bar{1} \end{aligned}} \right\} 70^{\circ} 56.5'$$

$$\begin{aligned} 100:111 &= 67^{\circ} 24' \\ 111:\bar{1}\bar{1}\bar{1} &= 39^{\circ} 28' \\ 100:\bar{1}\bar{1}\bar{1} &= 73^{\circ} 20' \end{aligned}$$



Aus den Winkeln  $001:100$ ,  $001:111$ ,  $100:111$  lassen sich die oben angeführten Constanten und die folgenden Werthe berechnen:

$$\begin{aligned} 001:\bar{1}\bar{1}\bar{1} &= 70^{\circ} 46' \\ 111:\bar{1}\bar{1}\bar{1} &= 38^{\circ} 47' \\ 100:\bar{1}\bar{1}\bar{1} &= 73^{\circ} 49' \end{aligned}$$

Spaltbarkeit vollkommen nach (100).

Ebene der optischen Axen parallel zu (010).

Eine Bisectrix des Winkels der optischen Axen ist für mittlere Strahlen fast normal zu (001).

Der Winkel der optischen Axen beträgt, in Oel und in einer zu (001) parallelen Platte gemessen, ungefähr  $99^{\circ}$ .

Wir wollen zum Schlusse nicht unerwähnt lassen, dass wir, wie der eine von uns schon hervorgehoben hat, die Ursache der Isomerie der beiden Tetrabromide derjenigen der Isomerie der Traubensäure und der inactiven Weinsäure an die Seite stellen möchten, und das um so mehr, da in der letzten Zeit Otto und Rössing<sup>1)</sup> und Hjelt<sup>2)</sup> bei den symmetrischen Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren gefunden haben, dass die höher schmelzenden Isomeren sich bei der Destillation in die niedriger schmelzenden verwandeln. — Die Frage nach der Ursache der Isomerie der beiden Pyrrolylentetrabromide wird ihre Lösung wahrscheinlich durch die Verwandlung der beiden Verbindungen in die entsprechenden vierwerthigen Alkohole finden; wir haben zu diesem Zwecke einige Versuche mit essigsaurem Silber angestellt, stehen jedoch vor der Hand von einer Veröffentlichung derselben ab, da Grimaux und Cloëz diesbezügliche Versuche angekündigt haben.

Wir erinnern schliesslich noch daran, dass auch die Isomerie der beiden Piperylentetrabromide sehr wahrscheinlich in ähnlicher Weise

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2736.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3078.



zu deuten ist, da der Eine <sup>1)</sup> von uns mit Hilfe der Raoult'schen Methode die Moleculargrösse des Hofmann'schen Piperylentetrabromides bestimmt und somit nachgewiesen hat, dass auch in diesem Falle die beiden Tetrabromide isomere und nicht polymere Verbindungen sind.

Padua, Istituto Chimico della R. Università, 4. März 1888.

**254. Theodor Wilm: Zum chemischen Verhalten des Kaliumplatincyanürs.**

(Eingegangen am 10. April.)

Im Folgenden erlaube ich mir einige Resultate mitzutheilen, welche ich seit Erscheinung meiner ersten Notiz über Haloïdadditionsproducte an Kaliumplatincyanür <sup>2)</sup> erhalten habe.

Wie früher Chlor und Brom habe ich noch andere Agentien auf Gmelinsalz <sup>3)</sup> einwirken lassen in der Voraussetzung, den Chlor- und Bromadditionsproducten correspondirende Verbindungen zu gewinnen; solcherlei Agentien waren: Salpetersäure, Wasserstoffsperoxyd, Wasserstoffsperoxyd zusammen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, ferner diese mit Wasserstoffsperoxyd und endlich der galvanische Strom.

In den meisten Fällen habe ich anfangs Verbindungen erhalten, welche ihrem äusseren Ansehen und ihren Eigenschaften nach sich wenig oder gar nicht von den bereits beschriebenen Chlor- oder Bromproducten unterschieden. Die analytischen Resultate konnten über die eigentliche Natur der entstandenen Körper keine Gewissheit geben, da bei dem hohen Moleculargewicht derselben, verglichen mit dem geringen Gehalt an dem ihnen vermeintlich zugeschriebenen Additionsbestandtheil, der Unterschied in der procentischen Zusammensetzung der einzelnen Producte die Grösse der Versuchsfehler umfasste.

Ich muss ferner meine in einer der Sitzungen des Jahres 1887 der russischen chemischen Gesellschaft mitgetheilten Resultate berichtigen, zufolge deren es mir gelungen, die den Chlor- und Bromadditionsproducten entsprechenden Verbindungen mit Salpetersäure,

<sup>1)</sup> G. Magnanini, Gazz. chim. XVI, 390. — Diese Berichte XX, 103 R.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 959 ff.

<sup>3)</sup> Der Kürze wegen sei dieser Ausdruck auch im Folgenden für das längere Wort »Kaliumplatincyanür« angewandt.

Wasserstoffsperoxyd und Sauerstoff zu erhalten, Resultate, welche alle mit Analysen belegt waren, die aber von einer falschen Voraussetzung ausgingen. In der Folge habe ich mich überzeugt, dass in den meisten Fällen aus einem für genugsam rein angenommenen Gmelinsalz oder aus einem solchen, auf dessen Trennung von den ihm von der Darstellung her hartnäckig anhaftenden Salzen (Chlorkalium, Cyankalium) keine besondere Aufmerksamkeit gerichtet worden war, bei Einwirkung von Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Wasserstoffsperoxyd oder Sauerstoff im stat. nasc. gar nicht diejenigen Producte entstehen, welche zu erwarten waren oder welche nach Analogie jene angewandten Agentien enthalten mussten, zumal, wenn man dabei ihre verhältnissmässig leichte Entstehung in Betracht zog. In allen Fällen wurden jene schönen kupferroth glänzenden Krystallnadeln erhalten, welche sich in ihrem Aussehen wenig oder gar nicht von der Chlor- und Bromverbindung unterschieden und ihrer mit jener vollständig analogen Bildungsweise nach um so eher als Additionsproducte vorhin genannter Agentien an Gmelinsalz angesehen werden konnten, als auch schon früher von *Weselsky* <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumplatincyauür eine ähnliche Verbindung erhalten, aber freilich unter anderem Namen beschrieben und später <sup>2)</sup> als eine mit jenen Chlor- und Bromadditionsproducten correspondirende Nitro- oder Salpetersäureverbindung angesprochen worden ist. Zahlreiche Analysen solcher Producte ergaben zumeist beinahe identische Zahlen für Platin, Kalium und Wassergehalt, welche am besten mit den für das Chloradditionsproduct  $(2 \text{ K Cy. Pt Cy}_2 + 3 \text{ aq})_2 \text{ Cl}$  theoretisch sich berechnenden übereinstimmten, während das Titiren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat stets den nahezu theoretischen Werth für Salpetersäure, Sauerstoff, Wasserstoffsperoxyd ergab. In der Folge zeigte es sich denn auch, dass in den meisten Fällen ein und dieselbe Chlorverbindung <sup>3)</sup> vorgelegen hatte, deren Bildung lediglich einem grösseren oder geringeren Rückhalt des Gmelin'schen Salzes an Chlor in Form von Chlorkalium zugeschrieben werden konnte; dieser Gehalt an Chlor wurde auch fast jedes Mal nach Verbrennung der einzelnen Producte im Sauerstoffstrom mit Platinschwamm sicher nachgewiesen. Es war somit klar, dass die Resultate der Titrirung keinen Beweis für die wirkliche Existenz einer der betreffenden Verbindungen mit Salpetersäure, Sauerstoff oder Wasserstoffsperoxyd bieten konnte, da selbstverständlich nach Umrechnung des Titors der Lösung von

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1856, 440.

<sup>2)</sup> Beilstein, Handbuch d. org. Chem., 1. Aufl. S. 684.

<sup>3)</sup> oder ein Gemenge dieser mit einem der weiter unter beschriebenen Producte.

Natriumbiosulfat bzw. auf Chlor, Brom, Salpetersäure, Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd nahezu theoretische Zahlenwerthe erhalten werden mussten, wenn anstatt der erwarteten Verbindung jedesmal ein und dasselbe Chloradditionsproduct vorgelegen hatte.

Die Eigenthümlichkeit des Gmelinsalzes, unter verschiedenen Umständen — selbst bei verhältnissmässig geringen Beimengungen von Chlor in Form von Salzsäure oder Chlorkalium — so ausnehmend leicht die Chlorverbindung zu bilden, in Fällen namentlich, wo man seine Entstehung am wenigsten erwarten durfte, und die steten Täuschungen, denen man bei den untereinander fast absolut gleich aussehenden Producten der Einwirkung verschiedener Agentien auf Gmelinsalz ausgesetzt ist, werden am besten im Verlauf der Beschreibung einzelner Versuche illustriert.

#### 1. Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumplatincyänür.

Das zu den folgenden Versuchen angewandte Gmelinsalz stammte, wie ich es früher angegeben habe <sup>1)</sup>, von verschiedenen Darstellungsweisen her; theils war es durch Kochen von Kaliumplatinchlorid mit Cyankalium, öfters noch aus Platinchlorür und Cyankalium, endlich auch durch Rückwärtsverwandeln verschiedener Additionsproducte in Gmelinsalz mit Cyankalium erhalten. Das Aussehen des in so verschiedener Weise gewonnenen Salzes schwankte in demselben Masse, wie ich es früher <sup>2)</sup> beschrieben. Obgleich jede der angewandten Sorten Gmelinsalz durch Umkrystallisiren gereinigt war, hatte ich die Schwierigkeit der vollatändigen Beseitigung von Chlorkalium übersehen und das im Uebrigen homogen und schön krystallisirte Salz als reines Kaliumplatincyänür angenommen.

Setzt man zu einigen Tropfen concentrirter Lösung des in meergrünlich gefärbten Säulen und Nadeln krystallisirenden Gmelinsalzes erst sehr wenig reiner Salpetersäure (spec. Gew. ungefähr 40° Beaumé), so färbt sich die einfließende Säure braungelb, beim Vermischen färbt sich auch die übrige Flüssigkeit schwach gelblich und es setzen sich, solange noch kein Ueberschuss von Salpetersäure zugegen, bald verfilzte feine hellgelbbraune Nadeln mit Kupferglanz ab; auf Zusatz von mehr Salpetersäure lösen sich diese Kryställchen unter Entfärbung der Flüssigkeit und es scheiden sich dann oft ohne Erwärmung oder vorübergehende Concentration gallertartige farblose Oeltropfen aus, kaum von einem amorph-durchsichtigen Niederschlage zu unterscheiden. Dampft man die Probe auf dem Wasserbade etwa zur Hälfte ab, so erscheint der klare Flüssigkeitstropfen von einer amorphen, klebrigen, glasig gesprungenen farblosen Masse umgeben, welche bei Berührung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 952.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 952.

mit dem klaren Tropfen sich sofort in eine mehr opake, feste, glasige Substanz zu verwandeln scheint. Nach öfterem Eindampfen mit Wasser und Stehenlassen an der Luft krystallisirt Alles zu undeutlichen schwert- und spiessähulichen flachen Nadeln, an denen Wasser kaum adhärirt und wie von einer fettigen Oberfläche abfließt. Oft bilden sich nach dem Eindampfen zur Trockne violett gefärbte Ringe. Aus diesem wahrscheinlich der Perchlorverbindung,  $2 \text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 \cdot \text{Cl}_2$ , entsprechenden Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure liess sich keine Verbindung rein erhalten.

Etwas anders sind die Erscheinungen, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur in eine concentrirte Lösung von Gmelinsalz langsam und vorsichtig reine Salpetersäure tropfen lässt; jeder Tropfen Säure färbt sich gelb und nach und nach auch die ganze Lösung; dabei ist nur ein sehr schwacher Geruch der niedrigeren Oxydationsproducte des Stickstoffs wahrzunehmen; eine Entwicklung röthlichgelber Gase konnte ich nicht constatiren. Nach kurzer Zeit Stehens scheidet sich aus der schwach gelben Flüssigkeit ein Haufenwerk von kupferglänzenden Krystallen aus; oft erstarrt die Flüssigkeit, wenn die ursprüngliche Lösung des Gmelinsalzes recht concentrirt war, zu einem kupferrothen Krystallbrei, genau wie das Chlor- und Bromadditionsproduct. Man saugt ab, wäscht erst mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol aus und lässt an der Luft trocknen. Aus der Mutterlauge lassen sich höchstens bei längerem Stehen und freiwilliger Verdampfung noch weitere geringe Mengen desselben Salzes gewinnen; meistens aber trübt sich die Flüssigkeit dabei und scheidet als weiteres Zersetzungsproduct jenen hellgelben amorphen Niederschlag aus, welcher sich nach dem Abfiltriren beim Waschen mit Wasser wieder löst oder grösstentheils durch's Filter geht. Noch schneller geht diese Zersetzung beim Abdampfen der Mutterlauge auf dem Wasserbade vor sich; beim Erkalten erstarrt die eingeengte Flüssigkeit zu einer citronengelben amorphen halbfüssigen Masse, in welcher nach längerem Stehen hier und da dunkel gefärbte krystallinische Salze zum Vorschein kommen, die aber allem Anschein nach nicht dasselbe Product darstellen; die Trennung derselben vom gelben amorphen Niederschlage gelingt nicht in Folge der eben genannten unangenehmen Eigenschaften des letzteren.

Das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Gmelinsalz erhaltene Product, welches in seinen äusseren Eigenschaften absolut nicht von der Chlorverbindung zu unterscheiden war, schied ebenfalls Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Jodkalium aus. Auf Grund der Versuche von Weselsky<sup>1)</sup>, und da ausser Salpetersäure nichts Anderes angewandt war, habe ich diesen Körper anfangs für ein Nitroadditions-

<sup>1)</sup> loc. cit.

product angenommen; ein Additionsproduct von Salpetersäure konnte es nicht sein, da letztere kein Jod frei macht; die titrimetrischen Bestimmungen stimmten beinahe theoretisch auf eine Salpetersäure- resp. Nitroverbindung, auch die Bestimmung der anderen Bestandtheile passte ziemlich gut auf eine Verbindung von der Formel  $(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{NO}_2$  oder statt  $\text{NO}_2 - \text{HNO}_3$ . Da aber, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, der Unterschied im procentischen Gehalt der einzelnen Bestandtheile der drei Verbindungen: Salpetersäure-, Nitro- und Chlorproduct so geringe sind, als die Versuchsfehler betragen können, so konnte auch eine vollständige Analyse nebst Titrirung keinen Aufschluss darüber geben, mit welcher Verbindung man eigentlich zu thun habe. Spätere Erfahrungen überzeugten mich dann vom Irrthum, dass hier eine der beiden erstgenannten Verbindungen vorliege.

Es berechnen sich für die Formel:	Pt	Ka	H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Cl
$(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{aq})_3 \cdot \text{HNO}_3$	43.12	17.29	11.94	4.64	—	— pCl
$(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{aq})_3 \cdot \text{NO}_2$	43.60	17.50	12.08	—	3.43	— »
$(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{aq})_3 \cdot \text{Cl}$	44.03	17.70	12.19	—	—	2.67 »
Gefunden wurden . . . . .	43.60	17.26	12.36	4.63	3.33	2.64 »

wenn man die gefundene Menge der titrimetrisch bestimmten Cubikcentimeter Natriumthiosulfat-Lösung auf die drei verschiedenen Bestandtheile umrechnet.

Schon bei der Platin- und Kaliumbestimmung durch Eindampfen der Probe mit concentrirter reiner Schwefelsäure fiel es mir auf, dass sich keine Spur von Salpetersäuredämpfen oder sonst ein gefärbtes Gas entwickelte; in der That zeigte die bekannte scharfe Probe auf Salpetersäure mit Schwefelsäure und Ferrosulfat keine Spur von Salpetersäure an. — Als aber eine Probe mit Platinschwamm gemengt in Sauerstoff verbrannt war, gab die durch Auslaugen des Platinschwamms erhaltene mit reiner Salpetersäure angesäuerte Lösung eine so grosse Menge Chlor, dass es unzweifelhaft feststand, dass hier statt des erwarteten Nitroproducts nur das bekannte Chloradditionsproduct vorlag, eine Thatsache, mit welcher auch sämtliche anderen Eigenschaften der Verbindung verglichen mit denen des Chlorproducts übereinstimmten.

Ich habe weiter oben bemerkt, dass ich zu diesen Versuchen Gmelinsalz aus verschiedenen Darstellungen, also möglicherweise auch von verschiedener Reinheit in Bezug auf eine Beimengung von Chlorkalium angewandt hatte, dementsprechend beobachtete ich auch, dass nicht immer der Farbe und dem Glanz nach absolut gleich aussehende Producte erhalten wurden, sondern in einigen Fällen hatten die Krystalle nicht den ausgesprochen rothen kupferähnlichen Farbenton der Chlorverbindung, vielmehr waren sie mehr dunkel gelbbraun gefärbt;

offenbar waren Letztere aus reinerem oder ganz chlorfreiem Gmelinsalz gewonnen, wie der folgende Versuch mit absolut chlorfreiem Material zu beweisen scheint; doch gab die Analyse ganz andere Resultate, als sie sich für eine der oben angeführten Salze berechnen; es wurden nämlich statt 43.12 resp. 43.60 pCt. Platin — 48.72 pCt. Platin und statt 11.94 resp. 12.08 pCt. Wasser nur 5.46 pCt. Wasser gefunden, jedoch für Kalium stets dieselbe Zahl: 17.29 pCt.

Nachdem, wie weiter unten gezeigt werden soll, ähnliche unerwartete Resultate auch bei anderen durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsäure oder Sauerstoff im stat. nasc. gewonnenen Producten, welche sich häufig ebenfalls als ein und dieselbe Chlorverbindung herausstellten, erhalten worden waren, habe ich neuerdings durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigtes Kaliumplatincyänür, welches mit einem grossen Ueberschuss von reinem Cyankalium dargestellt und laut Untersuchung absolut chlorfrei war, der Einwirkung von reiner Salpetersäure, wie oben beschrieben, bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen. Die Erscheinungen waren genau die oben geschilderten; die nach Absaugen, Auswaschen und Trocknen an der Luft erhaltenen Krystalle hatten dieses Mal wieder eine dunklere braungelbe Färbung und nicht den rothen Kupferglanz der früher gewonnenen und in der Folge als Chlorverbindung erkannten Präparate; die Analyse gab ebenfalls ein den zuletzt angeführten Zahlen näher kommendes Resultat, nämlich:

$$\text{Pt} = 49.26 \text{ pCt.}$$

$$\text{Ka} = 17.08 \text{ »}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 7.29 \text{ »}$$

während durch Titiren mit Natriumthiosulfat sich für Salpetersäure statt 4.64 nur 3.92 pCt. bestimmten; rechnet man die Menge Natriumthiosulfat auf Sauerstoff um, so ergäben sich 0.48 pCt. Sauerstoff, eine Zahl, welche auch, wie die procentischen Werthe für Platin, Kalium und Wasser, sehr nahe den analytisch gefundenen Procentmengen kommt, welche die Producte der Einwirkung des elektrischen Stromes oder der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsäure ergaben. — Diese Verbindungen, von denen weiter unten die Rede sein soll, gleichen nämlich im Aeusseren so vollständig dem eben beschriebenen Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Gmelinsalz, dass ich ihre Identität für wahrscheinlich halte.

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass die Reaction mit Schwefelsäure und Ferrosulfat ebenfalls keine Spur von Salpetersäure anzeigte. Die Mutterlange von den Krystallen zersetzte sich während des Abdampfens in der vorhin beschriebenen Weise.

### Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Gmelinsalz.

Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Gmelinsalz käufliches Wasserstoffhyperoxyd, so erfolgt keine Einwirkung, selbst beim Erwärmen nicht; es krystallisirt nur statt des ursprünglich farblosen bläulich opalisirenden Kaliumplatincyanür's dasselbe Salz in durchsichtigen, mehr grüngelb gefärbten, nicht fluorescirenden Nadeln heraus<sup>1)</sup>.

Setzt man aber zur concentrirten Lösung von Gmelinsalz ausser Wasserstoffsperoxyd noch etwas Salzsäure und lässt stehen, so krystallisirt in kurzer Zeit in wunderschönen hell kupferroth glänzenden Nadeln die reine Chlorverbindung aus:  $(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{Cl}$ ; dampft man aber die mit Salzsäure angesäuerte und mit mehr Wasserstoffhyperoxyd versetzte Lösung gleich ein, oder behandelt in derselben Weise die von den ausgeschiedenen Krystallen getrennte Mutterlauge, so moussirt die Flüssigkeit stark und nach gehöriger Einengung krystallisirt keine Spur mehr von dem kupferglänzenden Salz, sondern es bleibt eine farblose oder schwach gelblich gefärbte krystallinische Masse, welche das Perchlorid  $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 \cdot \text{Cl}_2$  enthält. — Da mir ein Freiwerden von Chlor aus einer mit Salzsäure angesäuerten verdünnten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd unbekannt war, so habe ich auch hier anfangs die Existenz eines Additionsproductes von Wasserstoffsperoxyd an Gmelinsalz angenommen, denn bekanntlich sind gerade saure Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd weniger leicht zersetzlich, als ganz reine oder alkalisch reagirende. Uebrigens konnte in dem erhaltenen Product keine Spur von Wasserstoffhyperoxyd

<sup>1)</sup> In dieser Form erhält man das Gmelinsalz sehr häufig bei verschiedenen Darstellungsarten, wie ich früher (diese Berichte XIX, 954 ff.) mitgetheilt habe; offenbar sind es geringe Mengen von Natriumsalzen, welche das sonst farblos und bläulich fluorescirende Salz in dieser Weise verändern. In der That enthielten auch sämtliche von mir angewandten Proben käuflichen Wasserstoffsperoxyds (angeblich aus der Schoring'schen Fabrik) nicht unbeträchtliche Mengen von Chlornatrium gelöst, welche ohne Zweifel die oben angegebene Veränderung im Aussehen des Gmelinsalzes bewirkten. Ich kann hier nochmals meine in citirter Notiz enthaltene Behauptung bestätigen, nach welcher das reine Gmelinsalz in der That ein recht empfindliches Reagens auf Natriumsalze darstellt; es genügt zur Lösung eines Krystallkörnchens von  $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{aq}$  auf dem Uhrglas einen Tropfen einer verdünnten Natriumsalzlösung z. B. phosphorsaures Natrium oder anderes zu setzen und einzudampfen, um eine intensiv zeisiggrün oder gelb gefärbte metallisch schillernde polychroistische Krystallisation des Natrium-Kalium-Salzes zu erhalten. Schwere Krystalle müssen aber vorher durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium entfernt werden. Alle ins meergrüne gefärbten und nicht bläulich irisirenden Präparate von Gmelinsalz werden durch Kochen ihrer Lösung mit Cyankalium sogleich in farbloses fluorescirendes Salz umgewandelt.



durch die sehr empfindliche Reaction mit Kaliumbichromat nachgewiesen werden, und bestätigte auch die Analyse vollständig, dass unter solchen Umständen nur das Chloradditionsproduct gebildet wird.

Ganz ähnlich verhält es sich mit der Wirkung wässriger Bromwasserstoffsäure auf ein Gemenge einer Lösung von Gmelinsalz und Wasserstoffsuperoxyd. Es bilden sich unter denselben Umständen lange dunkelmetallglänzende Nadeln und Säulen des Bromadditionsproductes  $(2 \text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3 \text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{Br}$ , bei Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd und Eindampfen dagegen unter Moussiren ausschliesslich Perbromid. Es scheint sogar, dass dies die beste Darstellungsweise für das Bromproduct ist; die Krystalle erreichen bei längerem Stehen der gelben Lösung oft beträchtliche Länge und Dicke; nur muss ein Ueberschuss von Bromwasserstoff vermieden werden, da sich sonst bald ein amorpher gelber Niederschlag ausscheidet. — Bromwasserstoff macht mit Wasserstoffsuperoxyd gemengt selbst in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Brom frei. Analyse und Titration, sowie ein besonderer Nachweis des Broms als solches liessen keinen Zweifel über die Natur der Verbindung. Ich muss bei dieser Gelegenheit an die früheren Darstellungen der Bromverbindung erinnern, deren Analysen häufig sehr wechselnde Zahlen für den Procentgehalt an Brom und auch der anderen Bestandtheile aufwiesen; nach neuerdings mit jenen Präparaten angestellten Controlversuchen ergab es sich, dass viele von ihnen entweder Gemenge der Chlor- und Bromverbindungen, oder zum Theil reine Chlorverbindungen waren, worauf namentlich die stets zwischen den theoretischen Procentgehalten jedes einzelnen Salzes liegenden Zahlen für Haloid hindeuteten. Jene Resultate lassen sich ebenfalls nur als Folge der Anwendung mehr oder weniger reinen d. h. chlorfreien Gmelinsalzes erklären.

Die reine Bromverbindung bildet dunklere und leichter grosse und dicke Nadeln als die Chlorverbindung; die Krystalle der ersteren verwittern zum Theil an der Luft und werden beim Trocknen im Thermostaten behufs Wasserbestimmung weiss und undurchsichtig, während die der Chlorverbindung an der Luft beständig sind und sich durch Wasserverlust nur dunkler grünbraun färben.

#### Einwirkung von Schwefelsäure auf Gmelinsalz.

Wenn man concentrirte reine Schwefelsäure in eine ebenfalls concentrirte kalte Lösung von Gmelinsalz unter Abkühlung eintropfen lässt, so bildet sich anfangs um jeden Tropfen Säure ein intensiv gelbrother amorpher Niederschlag, welcher sich beim Vermischen schnell und klar auflöst; auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren scheiden sich farblose Kryställchen von saurem Kaliumsulfat aus und die Flüssigkeit ist gelb gefärbt. — Nach längerem Stehen und wenn die Ausscheidung des Kaliumsulfats



beendet ist, wird die gelbe Lösung abfiltrirt. Wäscht man mit Alkohol, so entsteht an der Berührungsfläche des gelben Filtrats mit dem Alkohol vorübergehend eine aus prachtvoll orangeroth gefärbten violett schillernden Nadeln bestehende Krystallisation, welche sich aber auf Zusatz von mehr Alkohol und Vermengen mit der Mutterlauge wieder auflöst. Vorsichtig eingedampft, liess eine kleine Probe unter dem Mikroskop, so lange das Objectgläschen noch warm war, intensiv violett bis stahlgrau schillernde, gelbrothe Nadeln erkennen, die aber an der Luft bald blassgelb werden und allmählich zerfliessen; tropft man zum entstandenen gelben öligen Tropfen wieder absoluten Alkohol zu, so scheiden sich abermals orangerothe feine Nadeln aus, deren Färbung durch schwaches Erwärmen noch lebhafter roth wird. Wegen ihrer äusserst leichten Löslichkeit in Wasser, Alkohol und sogar Aether gelang es mir nicht, diesen schönen Körper rein zu erhalten; die Krystalle sind an der Luft zerfliesslich und durch Abpressen zwischen Fliesspapier nicht zu trocknen; zudem scheiden sich mit denselben stets mehr oder weniger Krystalle von saurem Kaliumsulfat aus. Man kann diese Krystalle auch ohne Beihülfe von Alkohol erhalten, wenn man die klare gelbe ölige Lösung oder die Mutterlauge von den zuvor mit Alkohol ausgeschiedenen Krystallen eindampft; aus der noch warmen concentrirten Flüssigkeit schiessen lange orangerothe Säulen und Nadeln an, die aber beim Stehen und Erkalten vom äusseren Rande der Schale aus allmählich gelb werden und nach und nach zu gelben öligen Tropfen zerfliessen; durch schwaches Erwärmen erscheinen neuerdings Krystalle, doch bleiben dieselben gelb und nicht mehr orangeroth. Ihrer Zerfliesslichkeit halber und da sie sich nicht von der anhängenden Schwefelsäure befreien lassen, musste leider die Analyse dieses schönen Körpers unterbleiben.

#### Einwirkung von Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd.

Ganz anders sind die Erscheinungen, wenn ausser Schwefelsäure zugleich Wasserstoffsperoxyd auf Kaliumplatincyanür einwirkt; doch scheint das Resultat von Temperatur, Concentration oder Menge der einwirkenden Agentien abhängig zu sein, wie die folgenden Versuche zu beweisen scheinen.

Löst man Gmelinsalz in käuflichem Wasserstoffsperoxyd auf und setzt unter Umrühren und Kühlen Schwefelsäure in nicht zu grosser Menge und allmählich zu, so scheiden sich, wenn die Lösung concentrirt genug war, nach einigen Stunden fein verfilzte Nadeln von dunkelbraunem Metallglanz aus, im Aeusseren ganz ähnlich dem aus Gmelinsalz und Salpetersäure entstehenden Producte. Da sich bei längerem Stehen in der sauren Flüssigkeit ausserdem noch gelblich-weiße amorphe Flocken (wahrscheinlich Platincyanür) bildeten, so wurden die Krystalle schnell abfiltrirt, erst kalt mit wenig Wasser,

dann mit Alkohol gewaschen — wobei kein Moussiren zu bemerken war — und dann an der Luft trocknen gelassen. Diese Krystalle sind nicht ganz unlöslich in Alkohol, da die alkoholischen Waschwässer für sich zur Trockne gedampft einen feuerroth-gelben Rückstand hinterliessen, der, mit Wasser übergossen, bald dunkelbraun bis braunschwarz wird. Verdampft man diesen zusammen mit der von den zuerst abgeschiedenen Krystallen abfiltrirten sauren Lösung, so krystallisiren aus einer Probe der halbwegs concentrirten Flüssigkeit unter dem Mikroskop lauter, dunkle violettbraune Nadeln; bei weiterer Concentration bedecken sich die Ränder der Schale mit einer hochrothgelben zum Theil gelb gefärbten Krystallkruste, während die am Boden der Schale befindliche syrupöse schwach trübe und rosagelb gefärbte Flüssigkeit beim Erkalten und noch leichter bei Berührung mit Wasser zu einem fast violetschwarzen Krystallbrei erstarrt. Offenbar hat man es hier mit einem Gemenge eines wasserfreien mit einem wasserhaltigen Salze zu thun, denen aber ausserdem weitere Einwirkungs- und Zersetzungsproducte von Schwefelsäure auf Gmelinsalz, wie sie vordem beschrieben waren, beigemengt sind. Löst man Alles nochmals in Wasser und dampft vorsichtig und nicht zu weit ein, so erstarrt wiederum das Meiste zu einer fast schwarzen Masse, welche aber dermaassen von einem amorphen gelben Körper und dem öligen rothgelben Einwirkungsproduct von Schwefelsäure durchsetzt ist, dass ein Trennen und Reindarstellen jener dunkelgefärbten Krystalle unmöglich war; Alkohol löste sowohl das eine wie das andere Product, und zudem geht der amorphe gelbe Niederschlag stets durch das Filter.

Ob die zuerst abgeschiedenen braungelben Krystalle, welche, wie gesagt, im Aeusseren kaum vom Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Gmelinsalz zu unterscheiden sind und ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus Jodkalium frei machen, ein Additionsproduct von Wasserstoffsuperoxyd oder von Sauerstoff an Kaliumplatinocyanür vorstellen, liess sich durch die Analyse nicht entscheiden, da die Differenzen im procentischen Gehalt der Bestandtheile für beide Verbindungen zu gering sind:

Es verlangt nämlich theoretisch:

	$(2KCy . PtCy_2 + 3aq.)_3 . HO$	$(2KCy . PtCy_2 + 3aq.)_3 . O$	Gefunden
Pt	44.63	44.94	47.60 pCt.
K	17.90	18.01	18.13 >
H <sub>2</sub> O	12.36	12.44	— >
HO	1.29	0.61	— >

durch Titriren mit Natriumthiosulfat wurden gefunden: auf HO (=17) berechnet — 1.05 pCt. und auf O (= 8) berechnet — 0.49 pCt. — Die Zahlen, für welche sich keine annähernde Formel berechnen lässt,

kommen jedenfalls denen nahe, welche sich für das Einwirkungsproduct von Salpetersäure ergeben haben. — Jedenfalls lag ein Gemenge verschiedener Salze vor.

Ein anderer Versuch in grösserem Maassstabe ergab nicht ganz dasselbe Resultat. — Zu einer concentrirten Lösung von Gmelinsalz in Wasserstoffsperoxyd wurde solange Schwefelsäure zugetropft, bis eine Probe der Mischung, deren Krystallisation unter dem Mikroskop verfolgt wurde, statt der Nadeln von Kaliumplatinocyanür, nur feine dunkelbraun metallisch glänzende Krystalle ausschied. — Letztere lösten sich jedoch in kaltem Wasser mit deutlichem Moussiren auf, was unter dem Mikroskop an den entweichenden Bläschen (Sauerstoff) erkennbar war; nach vorsichtigem Eindampfen krystallisirte übrigens wieder die anscheinend unveränderte Substanz in dunkelbraunen Nadeln. Zur Beschleunigung der Krystallisation wurde die wie in dem ersten Versuche bald nach dem Zusatze der Schwefelsäure schwach trübe gewordene Mischung in eine Porzellanschale filtrirt und circa 24 Stunden stehen gelassen. Da nach so langer Zeit nur ein dunkler krystallinischer Ring an den Rändern der Schale entstanden war, wurde vorsichtig concentrirt; beim Umrühren gestand die erkaltete Flüssigkeit zu einem krystallinischen, violettbraunen Brei; als aber diese Masse auf ein Filter gebracht und mit Alkohol abzuwaschen versucht wurde, bedeckten sich die dunklen Krystalle mit einem feinen weissen Krystallmehl; bei darauffolgendem Waschen mit kaltem Wasser entstand ein lebhaftes Moussiren und der grösste Theil der braunen Masse löste sich auf. Weder aus der eingedampften Mutterlauge, noch durch Umkrystallisiren der abfiltrirten Krystalle liess sich ein einigermaßen homogenes Präparat gewinnen; die Zersetzungerscheinungen waren den im ersten Versuch beschriebenen gleich und können die so abweichenden Resultate offenbar nur den obengenannten veränderten Versuchsbedingungen zugeschrieben werden.

Ein dritter mit absolut chlorfreiem reinen Gmelinsalz und genau unter Einhaltung der im ersten Beispiel angedeuteten Bedingungen angestellter Versuch ergab wiederum eine schöne Krystallisation dunkler braungelber Nadeln, welche schnell von der Mutterlauge abgesogen, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen wurden, wobei aber ein deutliches Moussiren erfolgte. — Die Mutterlauge krystallisirte nach dem Eindampfen zu einer violettbraunen Masse, aus welcher wegen theilweise eingetretener Zersetzung kein reines Product zu gewinnen möglich war.

Die braungelben Krystalle waren schwefelsäurefrei; vermittelst der Reaction mit Kaliumbichromat konnte kein Wasserstoffsperoxyd nachgewiesen werden. Die zur Wasserbestimmung angewandte Probe hatte einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure gelegen; deshalb muss das für den Wassergehalt gefundene Resultat als zu niedrig angesehen

werden, weil die Krystalle beim Stehen über Schwefelsäure etwas Krystallwasser verlieren.

Wie man sieht, kommen die anderen Zahlen wiederum den für das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Gmelinsalz ermittelten nahe.

Gefunden wurden:

Pt	49.53	49.60 pCt.
K	17.34	17.28 „
H <sub>2</sub> O	6.50	— „
O	0.34	0.40 „

Die aus Jodkalium frei gemachte und titrirte Menge Jod wurde ebenfalls auf Sauerstoff angerechnet.

#### Einwirkung des galvanischen Stromes auf Kalium-platincyänür.

In meiner Notiz über Alkaliplatincyänüre<sup>1)</sup> habe ich unter Anderem bemerkt, dass eine Lösung von Gmelinsalz durch den Strom eines Bunsen'schen Elementes keine Veränderung erfährt. Diese Behauptung muss insofern berichtigt werden, als thatsächlich selbst durch einen viel stärkeren Strom zwar kein Metall ausgeschieden wird, das Salz aber dennoch in Folge einer Wasserzersetzung eine Umwandlung erleidet. Es scheiden sich nämlich an dem mit der Kohle des Elementes verbundenen Platinelektrode metallisch glänzende, braune bis kupferrothe Krystalle aus; dies geschieht aber nur in recht concentrirter Lösung, in einer verdünnten Lösung, wie ich sie offenbar früher angewandt, liess sich keine Ausscheidung eines neuen Products beobachten, wohl nur aus dem Grunde, weil dasselbe in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Als Elektroden benützte ich zwei an dicken Platindrähten befestigte gleich grosse Platinbleche von circa 1 Zoll Breite und 2 Zoll Länge; beide hatten früher bereits zu elektrolytischen Versuchen mit Platinerzlösungen gedient und hatte seitdem die eine Elektrode von dem darauf ungleich dicht abgelagerten und fest anhaftenden Metall eine rauhe Oberfläche beibehalten; die Oberfläche der anderen Elektrode war die eines neuen blanken Platinblechs. Das Gewicht beider Platten blieb nach jedem Versuche ganz constant.

Leider hatte ich, wie bei den ersten Versuchen über die Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure nebst Wasserstoffsperoxyd auch zu den folgenden Zersetzungen anfangs keine Sorge für die absolute Reinheit und namentlich für die Abwesenheit von Chlor im Gmelinsalz getragen. In Folge davon habe ich, wie in den oben

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 956.

beschriebenen Fällen, die gewonnenen Producte, trotzdem sie alle die täuschendste Aehnlichkeit mit der Chlorverbindung besaßen, für ein Sauerstoffadditionsproduct gehalten, erst später wurde dieser Irrthum aufgeklärt, und in der That stellten sich alle zuerst gewonnenen Präparate gleichfalls als mehr oder weniger reine Chlorverbindungen heraus.

Zur Elektrolyse wurden gewöhnlich zwei Elemente Bunsen, seltener deren drei angewandt, weil in letzterem Falle die Lösung sich zu stark erwärmt und durch Verspritzen viel Substanz verloren geht. Die Lösung des Kaliumplatinocyanürs war möglichst concentrirt.

Nach Schliessung des Stroms, so zwar, dass, wie in den ersten Versuchen, die Elektrode mit blanker Oberfläche mit der Kohle verbunden ist, bildet sich an derselben nach kurzer Zeit ein Haufwerk von fein verästelten braungelben Nadeln, während an dem anderen Pol Wasserstoff entweicht. Dabei ist anfangs absolut keine Sauerstoffentwicklung zu merken, da dieser vollständig absorbirt wird. Nach und nach umkleidet sich der Pol, so weit er eingetaucht ist, ganz und gar mit einer moosähnlichen Kruste aus Krystallen, welche namentlich auf der dem gegenüberstehenden Pole abgewandten Elektrodenfläche wachsen und allmählich fast das ganze Flüssigkeitsvolumen durchsetzen, so dass der Strom unterbrochen und die Elektrode gereinigt werden muss, worauf die Zersetzung von Neuem fortgesetzt wird; doch geht die Bildung neuer Krystalle um so langsamer vor sich, als die Lösung nach dem Herausnehmen der vorher ausgeschiedenen Parthieen entsprechend verdünnter geworden. Je dichter sich die Krystalle an die Elektrode ansetzen, desto dunkler braun bis violettbraun erscheint die Färbung der Kruste; durch einen schwächeren Strom und allmählich ausgeschieden, treten die Kryställchen als gelbbraune, oft kupferroth glänzende grössere Nadeln mit wechselndem Schimmer auf. Es scheint, dass ein lang andauerndes Durchleiten eines starken Stromes z. B. über Nacht eher schädlich wirkt; denn die Menge des ausgeschiedenen Products vermehrt sich nicht der Zeit entsprechend, nimmt sogar unter Umständen ab, wohl in Folge einer Reduction durch Wasserstoff am anderen Pol, zu welchem der Strom die vom Kohlenpole sich ablösenden Krystallhaufen führt. Am besten arbeitet man so, dass man nach Entfernung der bereits abgeschiedenen Masse die Mutterlauge wieder concentrirt und neuerdings elektrolysiert. Mit fortschreitender Elektrolyse wird die Reaction der Lösung immer stärker alkalisch.

Das nach dem Verdampfen der elektrolysirten Mutterlauge krystallisirende Gmelinsalz besitzt nie den bläulich opalisirenden Schimmer des frisch mit Hilfe eines Ueberschusses von Cyankalium dargestellten reinen Salzes, sondern besteht aus gelblich-grünen, klaren Nadeln und Säulen ohne Fluorescenz. Nach wiederholtem Elektroly-

siren ein und derselben Lösung und jedesmaligem Entfernen des an der Elektrode haftenden Salzes wird die Flüssigkeit gelber und scheiden sich aus derselben nach und nach gelblich amorphe Flocken anderer Zersetzungsproducte aus, welche nicht weiter untersucht wurden. Eine Entstehung von cyansaurem Kalium durch Einwirkung des nasirenden Sauerstoffs als Nebenproduct der Elektrolyse war nicht nachzuweisen; ein Theil der häufig elektrolysirten Mutterlauge wurde mit schwefelsaurem Ammon zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen; doch liess sich Harnstoff, welcher sich hierbei hätte bilden müssen, nicht erkennen.

Die durch den Strom am Platinblech ausgeschiedenen Krystalle lässt man gehörig abtropfen und wäscht sie schnell zur Entfernung der Mutterlauge mit kaltem Wasser, darauf mit Alkohol; dabei konnte in den ersten Versuchen kein Schäumen oder keine Gasentwicklung constatirt werden. Wenn die Krystalle sehr klein und fein verfilzt sind, so löst sich bei dieser Operation eine grosse Menge auf; grösser ausgebildete Krystalle vertragen das Waschen viel eher. Man löst die gewaschenen Krystalle in wenig Wasser, filtrirt<sup>1)</sup> und dampft vorsichtig ein; es bleibt ein dunkel violettbrauner Rückstand, wahrscheinlich das wasserfreie Salz, denn beim Benetzen mit Wasser nimmt er wieder den ursprünglichen kupferrothen oder braunen Glanz an. Die in den ersten Elektrolysen gewonnenen Proben zeigten beim Umkrystallisiren, namentlich wenn zu weites Eindampfen vermieden wurde, keine Zersetzung; eine solche trat aber in starkem Maasse bei der aus der schon stark gelb gefärbten und wiederholt elektrolysirten Mutterlauge erhaltenen Parthie ein.

Obgleich das zu den ersten elektrolytischen Versuchen angewandte Gmelinsalz, wiewohl schön krystallisirt, keineswegs auf absolutes Freisein von Chlor geprüft war, auch mitunter Mutterlaugen von der Darstellung des Salzes, welche sicherlich noch Chlorkalium enthielten, elektrolysirt wurden, so habe ich anfangs die Möglichkeit der Entstehung der Chlorverbindung ganz übersehen und war der Meinung,

<sup>1)</sup> Dabei bleibt auf dem Filter eine Spur genau wie Eisenoxydhydrat aussehenden amorphen Niederschlages; derselbe Körper umkleidet in fest anhaftender Schicht die Elektrode nach wiederholtem Gebrauch: trocknet man letztere und erwärmt sie gelinde in der Flamme, so erscheinen auf der ursprünglich gelbröthlichen Schicht sämtliche Regenbogenfarben. Sowohl der geringe Rückstand auf dem Filter, wie der Beschlag auf der Elektrode löst sich langsam in kalter, schneller in heisser Salzsäure zu einer röthlichgelben Lösung auf, welche nach dem Eindampfen zur Trockne dunkelbraun-othte amorphe Ringe hinterlässt; die Menge war immer so gering, dass ich nur wenige Reactionen damit anstellen konnte, welche aber über die eigentliche Natur dieses Körpers keinen Aufschluss gaben. Eisen oder eines der bekannten Platinmetalle ist es nicht.

es hier wirklich mit einem der Letzteren correspondirenden Sauerstoffadditionsproduct zu thun zu haben, worauf auch die vollständige Absorption des Sauerstoffs an der Elektrode, welche sich mit den braunen Krystallen umkleidete, hinzudeuten schien.

Die procentische Zusammensetzung einer Verbindung von der Formel:  $(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{O}$  ( $\text{O} = 8$ ) kommt aber wieder der Zusammensetzung des Chlorproductes so nahe, dass auch hier eine Analyse nichts entscheidet. Es war mithin nicht zu verwundern, dass die Titration auf Sauerstoff berechnet eine genügende Uebereinstimmung mit dem theoretisch sich berechnenden Sauerstoffgehalt ergab, da, wie es sich später herausstellte, wirklich in den meisten Fällen entweder die reine Chlorverbindung oder vielleicht Gemenge dieser mit einer anderen Verbindung vorlagen.

Die Formel verlangte		Gefunden	
$(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{aq})_3 \cdot \text{O}$	$(2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{aq})_3 \cdot \text{Cl}$	I.	II.
Pt 44.94	44.03	43.99	45.02 pCt.
K 18.01	17.70	17.64	17.41 "
O 0.61	Cl 2.67	O 0.61 und 0.57	Cl 1.63 "

Die zu den verschiedenen Bestimmungen, Verbrennungen behufs Chlorbestimmung und Titrations benutzten Präparate stammten, wie gesagt, aus verschiedenen Präparaten von Gmelinsalz und aus verschiedenen Phasen der Elektrolyse; die in Analyse 2) durch Verbrennung in Sauerstoff und Platinschwamm, Auslaugen mit Wasser u. s. w. in Form von Chlorsilber gefundene Menge von 1.63 pCt. Chlor, anstatt 2.67, beweist, dass jenes Präparat sicherlich ein Gemenge war, worauf auch der höhere Platingehalt deutet, da, wie ich gleich zeigen werde, aus vollkommen reinem und chlorfreiem Gmelinsalz durch die Einwirkung des Stromes ein Salz entsteht, das noch mehr Platin enthält und sowohl seiner Zusammensetzung als auch seinen Eigenschaften nach mit den Producten der Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd identisch zu sein scheint.

Die nun folgenden elektrolytischen Versuche, welche mit chlorfreiem reinem Gmelinsalz, im Uebrigen aber in der vorhin angegebenen Weise ausgeführt wurden, haben unter Anderem auf eine sehr auffällige Art bewiesen, welchen Einfluss bei einem solchen den gewöhnlichen elektrolytischen Processen ganz analogen Vorgänge die Natur der Oberfläche der Elektrode ausübt, und in wie erstaunlicher Weise die Schnelligkeit der Bildung des neuen Körpers davon abhängig ist.

Eine concentrirte kalte Lösung des reinen chlorfreien Salzes schien sich anfangs ganz anders gegen den Strom zu verhalten; wie früher, war auch in diesem Versuche die blanke Platinelektrode die-



jenige, an welcher sich die braunen Krystalle ansetzen mussten; doch traten solche in so geringer Menge auf, wie in keinem der vorigen Versuche; selbst nach Verstärkung des Stromes durch ein drittes Element vergrösserte sich die Menge kaum merklich; die Krystalle umgaben dieses Mal die Elektrode in Form feiner grasähnlicher Büschel nur lose an der Oberfläche der Flüssigkeit, während der eingetauchte Theil der Platte sehr lange frei blieb. Nach längerer Stromwirkung verschwanden sogar die anfangs gebildeten Büschel, und nach längerer Zeit erschien die Platte von wenigen glänzend braunen Nadeln bedeckt, welche nicht wie in den vorhergehenden Zersetzungen in dichten warzenähnlichen Schichten oder in lockeren Haufwerken, sondern flach und fest angelegt anhafteten. — Als aber zufällig bei Erneuerung des Versuches die Richtung des Stromes geändert wurde, so zwar, dass jetzt die Elektrode mit der rauhen Oberfläche mit der Kohle der galvanischen Batterie (2 Elemente) verbunden war, erfolgte eine überraschende Wirkung; denn kaum war der Stromschluss hergestellt, als sich auch die Elektrode fast momentan mit einem grossen Klumpen moosähnlich ineinander verwirrter brauner Nadeln umkleidete, welche in ein paar Secunden beinahe das ganze Flüssigkeitsvolumen durchsetzten und beim Herausnehmen der Elektrode als zusammenhängende Masse abfielen. — Ich hatte nur einen bestimmten Theil der Lösung zu diesem Versuch genommen und konnte daher sogleich die unerwartete auffallende Erscheinung in Folge des Wechsels der Elektroden durch Wiederholung controliren. Temperatur und Concentration der Lösung, sowie alle übrigen Bedingungen blieben ja dieselben, wie bei der ersten Hälfte der Lösung. In der That erhielt ich genau dieselben Resultate. Denn war zuerst das blanke Platinblech mit der Kohle der Batterie verbunden, so schieden sich an ihr nur langsam und Spuren von Kryställchen aus, deren Menge auch mit der Zeit sich nur unbedeutend vergrösserte; sowie aber die Stromrichtung gewechselt, also die Platinelektrode mit der rauhen Oberfläche zum Sauerstoffpol wurde, erstarrte um dieselbe fast augenblicklich ein das ganze Flüssigkeitsvolum erfüllender Klumpen von braunen feinen Kryställchen. — Nimmt man die Elektrode aus der Flüssigkeit und lässt abtropfen, so löst sich die Krystallmasse leicht ab und beim Wiedereintauchen der Elektrode wachsen neue Krystalle von derselben aus in die Lösung hinein, theils in Form von Büscheln oder Warzen, theils in fester anliegenden weichen Krusten; je nach der Concentration der Lösung und der Schnelligkeit der Krystallbildung erscheinen die Massen verschieden dicht gelagert und demnach auch je nach der Grösse der einzelnen Nadeln verschiedenartig gefärbt; die ersten aus der frischen Lösung ausgeschiedenen Parthien bilden grosse Büschel und Klumpen von lose aneinanderhängenden, durchsichtigen braungelben Nadeln, während die nach



ihrer Entfernung aus der Mutterlauge wachsenden Krystalle meist zu dichten Krusten vereinigt sind, deren Oberfläche oft braun- bis violett-schwarz gefärbt ist.

Die gesammelten Portionen des Products lässt man abtropfen und drückt, so gut es geht, die ihnen anhängende Mutterlauge durch Pressen mit dem Glasstabe aus; da die Krystallmassen äusserst voluminös sind, lassen sie sich schwer von ihr trennen; durch Waschen mit viel kaltem Wasser löst sich sehr viel auf und Alkohol scheint die Mutterlauge zu fällen, indem sich beim Uebergiessen mit demselben die Krystalle mit einer Art weisser Emulsion oder einem amorphen Niederschlag bedecken. Am besten saugt man die Mutterlauge schnell ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser nach und lässt an der Luft trocknen. Ein Versuch, die Verbindung umzukrystallisiren, misslang vollständig, denn obgleich die beinahe farblose oder höchstens schwach gelblich gefärbte Lösung der Krystalle gar nicht eingedampft wurde, sondern zum Verdunsten des Wassers in einem offenen, lose mit Papier bedeckten Becherglas an der Luft gestanden hatte, trat vollkommene Zersetzung ein; die Flüssigkeit trübt sich allmählich und geseht bald zu einer Art gelber Gallerte, aus welcher sich ein gelber amorpher Niederschlag in Flocken ausscheidet, welcher, wie ähnliche Zersetzungsproducte in früheren Fällen, durch Filtration nicht zu trennen ist, da er zum Theil trübe durch das Filter geht und sich im Waschwasser grösstentheils zu einer weissgelblichen Emulsion auflöst.

Die Mutterlauge von den braunen Krystallen war nach wiederholter Elektrolyse gelb geworden; sie wurde zusammen mit dem zersetzten Product zur Trockne gedampft und der mit dem gelben Niederschlage vermischte dunkelbraune krystallinische Rückstand mit reiner Cyankaliumlösung gekocht; die Anfangs stark gefärbte Mischung giebt dabei einen furchtbaren penetranten Geruch aus, wird allmählich farblos und beim Erkalten krystallisirt wieder reines Gmelinsalz in den charakteristischen bläulich fluorescirenden platten Nadeln, welche wiederholt aus Wasser umkrystallisirt wurden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Trotzdem alle zu dieser Arbeit angewandten Präparate aus ganz reinem Platin dargestellt waren, habe ich bei diesem Umkrystallisiren wiederum eine Beobachtung gemacht, welche darauf zu deuten scheint, dass das Gmelinsalz unter noch nicht festgestellten Bedingungen in verschiedenen Formen auftreten kann. — Nach öfterem Umkrystallisiren wurde eine in meergrünlich gefärbten klaren Säulen krystallisirte Portion mit nicht zuviel kaltem Wasser übergossen; beim Umrühren lösten sich leicht, wie immer, die grünbläulich-schimmernden Säulchen, während eine gewisse Menge farbloser weisser Nadeln, denen jede Spur von farbigem Flächenschimmer oder Fluorescenz fehlte, trotz häufigen Umrührens und tagelangen Stehens absolut unlöslich nachblieb. Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen, worin sie ganz unlöslich und unveränderlich sind. — Sie waren chlorfrei, blieben an der

Eine zweite ebenso reine und chlorfreie Partie von Gmelinsalz wurde in angegebener Weise elektrolysiert und die in 3–4 schnell hintereinander folgenden Operationen ausgeschiedenen Mengen feiner haar- oder moosähnlich in einander verfilzter Krystalle von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ich habe mich dabei überzeugt, dass man die Krystalle ganz ungefährdet mit Alkohol waschen kann, nur muss vorher die daranhängende Mutterlauge möglichst entfernt werden, welche sonst durch Alkohol gefällt wird und die Krystalle dann von einem weissen, feinen Pulver bedeckt erscheinen lässt, als ob sie oberflächlich eine Zersetzung erfahren hätten. Diese zuerst ausgeschiedene Menge Substanz sei mit a) bezeichnet.

Die Mutterlauge wurde nach gehöriger Concentration ohne Unterbrechung während 24 Stunden elektrolysiert, um durch nachherigen Vergleich und durch die Analyse zu entscheiden, ob die zu verschiedenen Zeiten erhaltenen Products gleiche oder ungleiche Zusammensetzung haben. — Die Anfangs moosähnliche Krystallmasse an der Elektrode wandelte sich nach und nach in eine dichte grobkrySTALLINISCHE Kruste von braunen, glänzenden, zum Theil recht langen und derben Nadeln um; die Flüssigkeit blieb klar und nur schwach gelb-

Luft getrocknet unverändert klar und durchsichtig, schmolzen bei höherer Temperatur wie das Gmelinsalz und zersetzten sich wie dieses beim Glühen sehr langsam. — Eine abgewogene, lüftrockene Menge von 0.2081 g, — alles, was ich von dieser Substanz besass, verloren im Thermostaten bei 130° C nur 0.0010 g an Gewicht, was 0.48 pCt. Wasser entspricht, offenbar nur ein Rückstand an Feuchtigkeit oder Alkohol, da auch jetzt noch die Krystalle vollständig unverändert aussahen. Mithin war es ein wasserfreies Salz; sonderbarerweise ergab aber die Platin- und Kaliumbestimmung Zahlen, welche mit den für das wasserhaltige gewöhnliche Gmelinsalz sich berechnenden übereinstimmen; denn 0.2071 g bei 130° C. getrockneten Salzes gaben 0.0947 g Platin und 0.0845 g Kaliumsulfat:

	Gefunden	Berechnet	
		für $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	für $2\text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2$
Pt	45.22	45.22	51.69 pCt.
Ka	18.31	18.18	20.73 »
H <sub>2</sub> O	—	12.52	— »

Ähnliche Auscheidungen eines ganz weissen Salzes aus Lösungen von Kaliumplatincyannür hatte ich auch früher beobachtet (vergl. auch diese Berichte XIX, 950); da aber in den meisten Fällen beim Umkrystallisiren das Salz gleich nach dem Ubergiessen mit Wasser erwärmt wurde, so lösten sich die schwerer löslichen Krystalle mit auf und entzogen sich der Beobachtung. Ich habe leider nicht mehr Gelegenheit gehabt, die Bedingungen festzustellen, unter denen sich jenes Salz bildet.

lich gefärbt. — Diese mit b) bezeichnete Menge wurde ebenso mit Wasser und Alkohol gewaschen, wie oben für a) angegeben, und an der Luft getrocknet.

Man darf die Krystalle vor dem Abwägen nicht zu lange über Schwefelsäure im Exsiccator stehen lassen, da sie einen Theil ihres Krystallwassers verlieren; man merkt das an dem schnellen Zunehmen des Gewichts der Substanz während des Wägens; ein solches Präparat stellt man dann einfach kurze Zeit unter eine Glocke über Wasser; sehr bald nimmt das ausserordentlich hygroskopische wasserfreie oder theilweise entwässerte Salz Wasser bis zum constanten Gewicht auf, so dass man die Krystallwasserbestimmung ebenso gut auf einem, dem gewöhnlichen Wege umgekehrten bewerkstelligen kann, indem man das Salz erst bei 130° vollkommen entwässert und die gewogene Menge dann über Wasser stellt; in kurzer Zeit werden die durch Wasserverlust dunkelgrünbraun oder violettbraun (bei grossen Krystallen) gefärbten Krystalle diejenige Menge Wasser wieder aufnehmen, welche man auch findet, wenn man auf gewöhnliche Weise arbeitet, nämlich eine gewogene Menge des lufttrockenen Salzes nach dem Austrocknen bei 130—140° wieder wägt. — Aus den angeführten Zahlen ergibt sich kein Unterschied in der Zusammensetzung von a) und b), folglich ist der Unterschied im äusseren Habitus beider Präparate nur eine Folge der verschiedenen Grösse der Krystalle. — Die Resultate der Titrirung wurden vorläufig auf Sauerstoff berechnet in der Voraussetzung, dass hier ein, der Chlor- oder Bromverbindung correspondirendes Sauerstoffadditionsproduct vorliegt. — Wie man sieht, weichen aber die gefundenen Zahlen sehr bedeutend ab von denen, welche eine Verbindung von der Formel:  $(2 \text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3 \text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{O}$  ( $\text{O} = 8$ ) verlangt.

	Berechnet für $(2 \text{KCy} \cdot \text{PtCy}_2 + 3 \text{aq})_3 \text{O}$	Gefunden für die Producte der Einwirkung von			
		a)	b)	$\text{HNO}_3$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
Pt	44.94	49.57	49.29	49.26	49.60 pCt.
K	18.01	17.18	17.65	17.08	17.28 »
$\text{H}_2\text{O}$	12.44	6.86	7.08	7.29	6.50 »
O	0.61	0.47	0.48	0.48	0.40 »

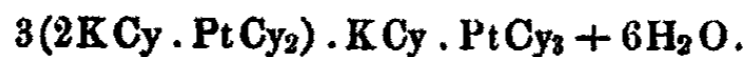
Nimmt man die Wasserbestimmung in dem Product der Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd mit Schwefelsäure aus, welche nachweislich zu niedrig ausgefallen war, so lassen die ziemlich gut übereinstimmenden Resultate kaum einen Zweifel darüber, dass in allen Fällen ein und dieselbe Substanz vorgelegen hat, dass also die durch Einwirkung genannter Agentien auf Gmelinsalz entstehenden Verbindungen untereinander identisch sind. — Ich hoffe in kurzer Zeit auf Grund von neuen Versuchen und verschiedener Reactionen die endgültigen Beweise dafür zu erbringen.

Schliesslich habe ich der vollständigeren Controle wegen eine dritte Partie reinen chlorfreien Gmelinsalzes elektrolysiert und mich davon überzeugt, dass immer genau derselbe Körper entsteht, und dass ferner der stattfindende Process ein gänzlich verschiedener von demjenigen ist, nach welchem sich das Chlor- oder Bromadditionsproduct bildet.

Zu diesem Versuche wurde nur ein einziges Bunsen'sches Element benutzt und die Lösung während 24 Stunden ununterbrochen der Stromwirkung unterworfen. — Es gelingt auf diese Weise ein noch viel schöneres Präparat in langen und derben Säulen oder Nadeln zu erhalten, welche sich ohne grossen Verlust leicht durch Waschen mit Wasser und darauf mit Alkohol von der Natronlauge trennen lassen. — Die Analyse gab wiederum die nämlichen Resultate wie oben angegeben:

	Gefunden
Pt	49.21 pCt.
Ka	17.00 »
H <sub>2</sub> O	7.11 »
O	0.48 »

wenn man, wie in den früheren Analysen, das titrirte Jod aus Jodkalium als Sauerstoff in Anschlag bringt. — Da Letzterer sich bei dem grossen Moleculargewicht des Salzes als solcher nicht nachweisen oder daraus isoliren lassen wird, und da andererseits die Reaction der Lösung des Gmelin'schen Salzes mit fortschreitender Elektrolyse stärker alkalisch wird, so liegt der Gedanke nahe, dass in Folge eines Oxydationsprocesses durch den nascirenden Sauerstoff aus einem Molekül Kaliumplatincyanür ein Atom Kalium herausgenommen und oxydirt wird, während das hierbei freiwerdende Cyan mit dem Platincyanür: Platincyanid = PtCy<sub>3</sub> bildet und die so entstandene Gruppe K Cy . Pt Cy<sub>3</sub> mit weiteren 3 Molekülen Gmelinsalz in Verbindung bleibt; es bildet sich demnach ein dem rothen Blutlaugensalz correspondirendes Platinsalz, nicht aber von der Formel des alten sogenannten Knop'schen Salzes 2K Cy . Pt Cy<sub>3</sub> + 5H<sub>2</sub>O, sondern von der Formel: Pt<sub>4</sub>K<sub>7</sub>Cy<sub>16</sub> + 6H<sub>2</sub>O oder:

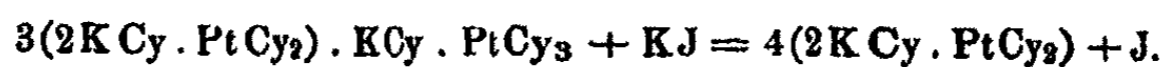


Diese Verbindung verlangt theoretisch

	theoretisch	Gefunden im Mittel
Pt	49.43	49.38 pCt.
Ka	17.34	17.23 »
Cy	26.36	— »
6H <sub>2</sub> O	6.84	6.96 »

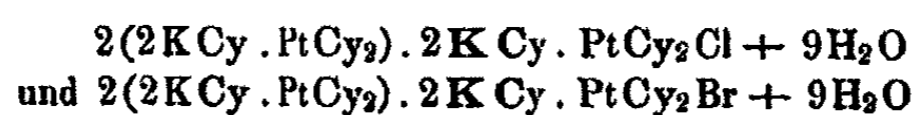
Mit dieser Annahme stehen in Einklang die Bildungsweise, sowie die Eigenschaften der neuen Verbindung; beim Versetzen der Lösung derselben mit Jodkalium wird Jod gerade so frei, wie durch rothes

Blutlaugensalz oder Eisenoxydsalze; indem das Platincyanid ( $\text{PtCy}_3$ ) zu Platincyanür ( $\text{PtCy}_2$ ) reducirt und das abgespaltene Cyan mit dem Kalium des Jodkaliums Cyankalium bildend die Regeneration eines Moleküls Kaliumplatincyanür bedingt, wird ein Atom Jod in Freiheit gesetzt:



Die neue Verbindung liesse sich demnach als ein Kaliumplatincyanürcyanid charakterisiren.

Die früher als Chlor- oder Bromadditionsproducte beschriebenen Verbindungen würden analogerweise als nach demselben Typus zusammengesetzt zu betrachten und Kaliumplatincyanürchlorocyanid resp. Kaliumplatincyanürbromocyanid zu benennen, ihre Constitution aber symbolisch durch folgende Formeln zu interpretiren sein:



d. h. sie enthalten statt der Gruppe »Platincyanid«  $\text{PtCy}_3$  in dem durch Oxydation aus dem Gmelinsalz entstehenden Kaliumplatincyanürcyanid die substituirte Gruppe —  $\text{PtCy}_2\text{Cl}$  resp.  $\text{PtCy}_2\text{Br}$ . — Die Formeln erklären somit ungezwungen die leichte Abspaltung von Chlor oder Brom bei der Einwirkung von Jodkalium, sowie den Uebergang in das gewöhnliche Gmelin'sche Salz.

St. Petersburg, im März 1888.

Chem. Laborator. der Kaiserl. Nicolai-Ingenieurakademie.

**255. F. Quincke: Ueber die Reactionsproducte des Acenaphtens mit der Salpetersäure und einige Derivate derselben.**

[Aus dem 1. Berl. Univ.-Lab. No. DCCXII.]

(Eingegangen am 11. April.)

Seit den Arbeiten Berthelot's, Behr's und van Dorp's, sowie Blumenthal's ist das Acenaphten erst im letzten Jahre wieder Gegenstand chemischer Untersuchungen geworden: Bamberger und Philip<sup>1)</sup> haben durch ihre Synthese der Naphtalsäure aus Periamidonaphtoessäure die Constitution des Acenaphtens als die eines Peri-

<sup>1)</sup> Bamberger und Philip, diese Berichte XX, 273.

dimethylnaphthalins  $C_{10}H_8 \begin{matrix} CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}$  festgestellt; Bamberger und Lodter<sup>1)</sup> hydrierten es mit Natrium in amyalkoholischer Lösung zu einem Tetrahydroacenaphten, das sie neuerdings<sup>2)</sup> auch bromirten; Graebe und Veillon<sup>3)</sup> beschäftigten sich mit den Oxydationsproducten.

Ich selbst<sup>4)</sup> endlich habe, von den Berthelot'schen Versuchen den Kohlenwasserstoff direct mit rauchender Salpetersäure zu behandeln ausgehend, um eine gemässiger und klarer verlaufende Reaction zu erhalten, abgerauchte Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Acenaphten wirken lassen und so ein Mononitroacenaphten vom Schmelzpunkt 101—102°, das sich mit Zinn und Salzsäure zu einem Amin reduciren liess, dargestellt. Auf ähnliche Weise, nämlich durch Eingiessen einer Salpetersäure von spec. Gewicht 1.34 in eine Eisessiglösung von Acenaphten, will dann auch Jandrier<sup>5)</sup> eine Mononitroverbindung vom Schmelzpunkt 155° erhalten haben; doch konnte ich bei einer Wiederholung dieses Versuches nur die Bildung des ersten Derivates feststellen.

Meine Versuche behandelten:

1. die Nitrirung des Acenaphtens in Eisessiglösung durch abgerauchte Salpetersäure: Mono- und Dinitroacenaphten;
2. die Reduction der beiden Nitrokörper, speciell eine Reihe von Derivaten des Monoamidoacenaphtens;
3. die Oxydation des Mononitroacenaphtens, sowie des Acenaphtens selbst mit verdünnter Salpetersäure: Nitronaphtalsäure und Nitro- $\gamma$ -naphtochinon.

#### I. Nitrirung des Acenaphtens.

80 g Acenaphten wurden in 1 k Eisessig gelöst und die erkaltete Lösung in 50 ccm abgerauchte Salpetersäure langsam eingegossen. Es scheiden sich alsbald schöne, gelbe Krystalle aus (circa 40 g); ein weiterer hellgelber Niederschlag wird beim Ausgiessen der Lösung in kaltes Wasser gewonnen (ungefähr 80 g). An ganz reinem Mononitroacenaphten waren hieraus 50 g, an reinem Dinitroacenaphten 20 g zu isoliren.

Mit Ligroin lässt sich nämlich aus beiden Producten das Mononitroacenaphten, das bei 101—102° schmilzt, ausziehen. Es destillirt in gelben Tröpfchen, die zu strahlenförmig um ein Centrum

<sup>1)</sup> Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 3077.

<sup>2)</sup> Bamberger und Lodter, diese Berichte XXI, 836.

<sup>3)</sup> Graebe, diese Berichte XX, 657.

<sup>4)</sup> Quincke, diese Berichte XX, 609.

<sup>5)</sup> Jandrier, Compt. rend. 104, 1858.

anschiessenden Krystallen erstarren, welche denselben Schmelzpunkt zeigen. Mit chromsaurem Kali, Kaliumpermanganat, am Besten aber durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 wird es zu Nitro- $\gamma$ -naphtochinon und Nitronaphtalsäure oxydirt, enthält also, wie zu erwarten, die Nitrogruppe an den Naphtalinkern angelagert; somit ist seine Formel:  $C_{10}H_5(NO_2)(CH_2)_2$ .

Dinitroacenaphten wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren des mit Ligroin ausgezogenen Productes aus Eisessig oder Alkohol oder durch Lösen des Rohproductes in Toluol, aus dem es beim Erkalten sich beinahe allein ausscheidet, und folgendes Umkrystallisiren aus denselben Reagentien in gelben, gegen  $206^\circ$  unter Verkohlungs schmelzenden Nadelchen erhalten. Die Analyse ergab der Formel  $C_{12}H_8(NO_2)_2$  entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	59.02	59.90	— pCt.
H	3.28	3.76	— „
N	11.48	—	11.57 „

Mit dem von Berthelot<sup>1)</sup> durch directes Nitriren des Acenaphtens mit rauchender Salpetersäure dargestellten Körper, den ich bei dem nicht ganz genau angegebenen Verfahren trotz mehrfacher Versuche leider nicht erhalten konnte, scheint es identisch zu sein, da durch Verwendung einer grösseren Menge von Salpetersäure im Verhältniss zum angewandten Kohlenwasserstoff und durch schnelleres Zufließenlassen der Eisessiglösung die Ausbeute an ihm gegenüber der an Mononitroverbindung steigt.

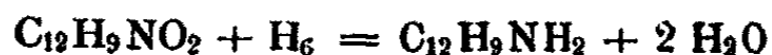
## II. Reduction der Nitroverbindungen.

### a) Monoamidoacenaphten und Derivate.

Beim Reduciren der Mononitroverbindung mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade oder mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr bei  $100^\circ$  bildet sich ein Monamin.

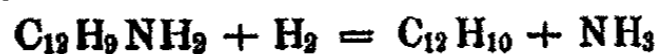
Die verhältnissmässig besten Ausbeuten ergaben sich nach vielen Versuchen, wenn man die salzsaure Lösung mit Alkali bis zur schwach alkalischen Reaction versetzte und nun mit Wasserdampf das schwer flüchtige Amin übertrieb. 30 g Mononitroacenaphten gaben so in 5tägigem Uebertreiben 10 g Amin.

Das so erhaltene Amin ist aber nicht ganz rein, da neben der Umsetzung



<sup>1)</sup> Berthelot, Bull. soc. chim. 8, 250.

eine Rückbildung des Kohlenwasserstoffs, der gleichfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist,



eintritt. Das Gemisch des Kohlenwasserstoffs und des Amins schmilzt aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt constant bei  $96^\circ$ , und nur durch Lösen in Salzsäure, Abtreiben des Aceuaphtens mit Wasserdampf und folgendes Fällen mit Kalihydrat war das Amin in rein weissen, trocken nur langsam sich färbenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $108^{01}$ ) zu erhalten; es zeigt mit Chloroform und alkoholischem Kali gekocht die Hofmann'sche Isonitrilreaction.

Die Salze des Monoamidoacenaphtens sind in Wasser meist schwer löslich, ebenso in den concentrirten Säuren.

Das Pikrat scheidet sich aus ganz verdünnter, wässriger Lösung in gelben, leicht sich bräunenden Krystallen ab; die Stickstoffanalyse stimmte mit der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_2)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$  überein:

	Berechnet	Gefunden
N	14.07	13.72 pCt.

Das Chlorhydrat wurde durch Lösen des Amins in verdünnter Salzsäure und Fällen mit concentrirter Salzsäure in feinen, nadel förmigen, nie ganz rein weissen Krystallen gewonnen; die Chlorbestimmung, auf die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_2)$ ,  $\text{HCl}$  berechnet, ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.27	17.25 pCt.

Mit Platinchlorid in kalter Lösung versetzt, schied sich in röthlich gelben, feucht zersetzlichen Nadeln das Platindoppelsalz,  $2(\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_2), \text{HCl}), \text{PtCl}_4$ , ab:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
Pt	26.02	25.53	25.95	26.05 pCt.

Die braunrothen, bei der Darstellung aus der salzsauren Lösung ausfallenden, prismatischen Krystalle des Zinndoppelsalzes, in deren Lösung Quecksilberchlorid einen Niederschlag erzeugt, zeigen nach der Stickstoffbestimmung die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_2)$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$ :

	Berechnet	Gefunden
N	3.55	3.64 pCt.

Die Monoacetylverbindung bildet sich beim Kochen des Amins mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid. Das mit heissem Wasser gewaschene, aus Alkohol umkrystallisirte Product zeigt in dunkelgelben Blättchen den Schmelzpunkt  $176^\circ$  und ergab bei der Analyse der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$  entsprechende Zahlen:

<sup>1)</sup> Hiernach ist der früher angegebene Schmelzpunkt (diese Berichte XX, 611) zu corrigiren.



	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	79.62	79.11	—	pCt.
H	6.16	6.32	—	»
N	6.64	—	6.64	»

Die Diacetylverbindung entsteht eigenthümlicher Weise fast allein bei gleicher Behandlung des Amins mit Essigsäureanhydrid; aus Alkohol 1—2 mal unkrySTALLISIRT zeigten die hellbraunen, constant bei 122° schmelzenden Flitter die Formel  $C_{12}H_9N(C_2H_3O)_2$ :

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	75.89	76.26	—	pCt.
H	5.93	6.28	—	»
N	5.53	—	5.67	»

Die Monobenzoylverbindung wurde beim Kochen des Amins sowohl mit Benzoylchlorid, wie mit Benzoësäureanhydrid gleichmässig erhalten und durch Behandlung des Rohproductes mit Wasserdampf und heissem Wasser gereinigt; aus heissem Alkohol in seidenglänzenden, einen Stich ins Gelbe zeigenden Nadeln vom Schmelzpunkt 210° beim Erkalten oder auf Wasserzusatz herauskommend gab sie bei der Analyse auf die Formel  $C_{12}H_9NH(C_6H_5O)$  stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	83.51	83.56	—	pCt.
H	5.50	5.85	—	»
N	5.13	—	5.36	»

Der Thioharnstoff wurde durch Kochen des Amins mit Schwefelkohlenstoff dargestellt, was bei 5 g Amin ungefähr 50 Stunden in Anspruch nahm. Das graue, krystallinische Reactionsproduct war aus Toluol allein umzukrySTALLISIREN und zeigte dann feine, absbestartige, schwach gelb oder violett gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt 192°, deren Analyse der Formel des erwarteten Schwefelharnstoffes  $CS(C_{12}H_9NH)_2$  entsprach:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	78.94	78.63	—	pCt.
H	5.27	5.47	—	»
S	8.42	—	8.11	»

Mit Anilin gekocht setzt er sich in Diphenylsulfoharnstoff und Monoamidoacenaphten um; die weissen Blättchen des Ersteren vom Schmelzpunkt 151° bleiben auf Zusatz von Salzsäure ungelöst zurück, das Amin geht, wenn man die Lösung abfiltrirt, mit Kalilauge versetzt und mit Wasserdampf behandelt, nach dem leichter flüchtigen Anilin rein über.

Das Senföl durch Kochen des Thioharnstoffs mit concentrirter Salzsäure darzustellen, gelang mir nicht. Wenn aber das Amin mit Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von alkoholischem Kali gekocht wurde, so zeigte nach dem Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung (bei 5 g in ungefähr 40 Stunden) das Reactionsproduct einen intensiven Geruch nach Schwefelkohlenstoff, erwies sich in Alkohol leicht löslich und schied beim Umkrystallisiren aus diesem braune, glänzende Blättchen, die bei 96° constant schmolzen, ab. Die Schwefelbestimmung ergab die unter dem Einflusse des alkoholischen Kalis vorgegangene Bildung eines festen Senföles  $C_{12}H_9NCS$ :

	Berechnet	Gefunden
S	15.17	15.52 pCt.

#### b) Diamidoacenaphten.

Die Reduction des Dinitroacenaphtens mit Zinn und Salzsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade oder mit Jodwasserstoffsäure und gewöhnlichem Phosphor im Einschlussrohr bei 100° lieferte äusserst zersetzliche Salze eines Diamidoacenaphtens. Beim Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten salzsauren oder aus dem Rohproduct mit heissem Wasser ausgezogenen jodwasserstoffsäuren Lösung verringerte die Unbeständigkeit der Salze die Ausbeuten so sehr, dass nur wenige Versuche mit der Base angestellt werden konnten, zumal die mit Alkali gefällten weissen Nadelchen des freien Amins, ehe sie abzufiltriren waren, unter Schwarzfärbung sich zersetzten und auch mit Aether oder Ligroin sich nicht ausziehen liessen.

Das pikrinsaure Salz fällt in gelben Nadeln, die ebenfalls sehr unbeständig sind.

Das Chlorhydrat zeigt eine leicht bräunliche Farbe, und entsprach eine Chlorbestimmung ziemlich genau der Formel  $C_{12}H_8(NH_2)_2, 2HCl$ :

	Berechnet	Gefunden
Cl	27.64	27.16 pCt.

Die wässrige Lösung gab mit Platinchlorid versetzt einen Niederschlag hellgelber Krystalle des Platindoppelsalzes, deren Analyse die sehr schnelle Zersetzung in der Lösung aber auch verhinderte.

Das Jodhydrat färbt sich an der Luft rasch braun und violett; zur Analyse ward es über Schwefelsäure getrocknet, zur Befreiung von ausgeschiedenem Jod mit Aether gewaschen und nochmals kürzere Zeit im Vacuum getrocknet. Die Zahlen stimmten annähernd mit der Formel  $C_{12}H_8(NH_2)_2, 2HJ$ :

	Berechnet	Gefunden
J	57.72	58.22 pCt.

## III. Oxydationsproducte.

Mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oder endlich besser mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 gekocht, bildet das Mononitroacenaphten eine mit Natronlauge oder Baryumcarbonat auszuziehende, in gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 220° sublimirende Säure; daneben entsteht jedoch ein aus der salpetersauren Lösung z. B. in gelbrothen prismatischen Krystallen beim Erkalten ausfallender, chinonartiger Körper. Weit bequemer und in besserer Ausbeute sind dieselben beiden Oxydationsproducte aber beim Kochen des Acenaphtens selbst mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 zu erhalten, die zugleich oxydirend und einfach nitrirend wirkt. 30 g Acenaphten wurden so 3 Stunden am Rückflusskühler mit 600 kern Salpetersäure gekocht bis zum Aufhören der Gasentwicklung und fast vollständig oxydirt, so dass an reinem Nitronaphtochinon 15 g, an Säure 2 g gewonnen werden konnten.

Eine verdünntere Salpetersäure (vom specifischen Gewicht 1.1) ergab zwar neben der Oxydation auch noch eine Nitrirung, wirkt aber nicht mehr genügend ein.

## a) Nitronaphtalsäure

ist hauptsächlich in den rothbraunen, öligen, beim Erkalten erstarrenden Tropfen, die sich in der Salpetersäure bilden, enthalten; mit verdünnter Natronlauge aus ihnen ausgezogen und mit Salzsäure vorsichtig partiell gefällt, wird sie in feinen gelben Nadeln erhalten, die in Aether, Alkohol, Ligroin kaum, in Eisessig bei stärkerem Kochen löslich sind. Die bei der Analyse der einen Tag im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gefundenen Zahlen entsprechen der Formel  $C_{10}H_5(NO_2)(COOH)_2$ :

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	55.18	55.20	—	
H	2.68	2.62	—	
N	5.36	—	5.47	

Bei 140—150° zersetzt sich die Säure unter Schwärzung und zeigt dann theilweise den Schmelzpunkt des

Anhydrids von 220°; wie die Naphtal-<sup>1)</sup> und Bromnaphtalsäure<sup>2)</sup> bildet sie dies sehr leicht: sublimirt, mit Eisessig gekocht, beim längeren Stehen im Exsiccator, schneller im Vacuum über

<sup>1)</sup> Behr und van Dorp, Ann. Chem. Pharm. 172, 263.

<sup>2)</sup> Blumenthal, diese Berichte VII, 1096.

Schwefelsäure. 0.25 g ergaben so nach 4 Tagen bei der Analyse die auf  $C_{10}H_5NO_2(CO)_2O$  berechneten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	59.27	59.44 pCt.
H	2.06	2.55 »

Die Salze zeigten sich im Wasser leicht löslich: das Silbersalz erhielt man in gelben, schlecht ausgebildeten Nadeln, das Baryumsalz in rothbraunen, das Calciumsalz in gelben Blättchen, das Ammoniumsalz endlich in gelben Nadeln. Die beiden Letzten ergaben bei der Analyse Zahlen, welche auf die nach Analogie der Naphtalsäuresalze<sup>1)</sup> mit einem Molekül Krystallwasser berechneten Formeln stimmten:

	Ca	N
für $C_{10}H_5(NO_2)(COO)_2Ca + H_2O$		für $C_{10}H_5(NO_2)(COONH_4)_2 + H_2O$
berechnet Ca	12.62	13.42 pCt.
gefunden N	12.24	13.70 »

#### b) Nitro- $\gamma$ -naphtochinon.

Die gelbrothen Nadeln sind in Alkohol und Eisessig löslich und steigen nach öfterem Umkrystallisiren zu dem Schmelzpunkt  $208^\circ$ ; sie ergaben nach mehrfachen Bestimmungen die Zusammensetzung  $C_{10}H_5NO_4$ :

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	59.12	58.59	58.82	58.78	— pCt.
H	2.46	2.25	2.55	2.83	— »
N	6.9	—	—	—	7.13 »

Der Körper ist somit das Nitroderivat eines Naphtochinons,  $(NO_2)C_{10}H_5O_2$ , dessen Bildung nur durch Wegoxydation der beiden  $CH_2$ -Gruppen des Acenaphtens,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} CH_2 \\ \diagdown \\ CH_2 \end{matrix}$ , zu erklären ist; wie beim  $\alpha$ -Naphtochinon die Sauerstoffatome an die 1. 4-, beim  $\beta$ -Naphtochinon an die 1. 2-Kohlenstoffatome sich anlagern, so würde dieses  $\gamma$ -Naphtochinon sie in der 1. 1'-Stellung haben.

Die Reduction zu einem Hydrochinon ward mit schwefliger Säure auf die verschiedensten Weisen versucht, dann mit Zinnchlorür und Salzsäure, endlich mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor; aber trotz der offenbar eintretenden, bei den beiden letzten Methoden sogar recht heftigen Reaction gelang es nicht, eine analysirbare Substanz zu isoliren.

<sup>1)</sup> Behr und van Dorp. l. c.

Besser liess sich die Chinonnatur durch die Bildung der von Hofmann<sup>1)</sup> zuerst dargestellten, dann von Zincke<sup>2)</sup> weiter bearbeiteten Chinonanilide nachweisen.

Das Anilid bildete sich schon beim Stehen mit Anilin oder (mit ohne Zusatz von Alkohol) und ward aus der abfiltrirten Lösung durch Salzsäure in rothbraunen Flocken gefällt, die von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur in Eisessig sich löslich erwiesen, aber auch aus ihm nur durch Fällen mit Wasser zu gewinnen waren. Die so gereinigten, dunkelvioletten, schlecht ausgebildeten Nadelchen schmolzen unter Zersetzung und Schwärzung bei 128° und zeigten sich, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse als die Verbindung  $(C_6H_5NH)C_{10}H_4(NO_2)_2$ :

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	65.31	64.88	—	
H	3.40	3.66	—	»
N	9.53	—	10.15	»

Die Verbindung mit Diphenylamin entsteht beim Kochen desselben mit dem Nitrochinon in alkoholischer Lösung. Aus der klaren, grünen Flüssigkeit fällt Salzsäure grüne, schwach krystallinische Flocken, die in Alkohol, Eisessig, Ligroin, weniger in Aether löslich aber aus keinem Lösungsmittel in besseren Krystallen zu erhalten sind. Die unter 80° schon sich zersetzende Verbindung hat der Stickstoffbestimmung nach eine dem Anilinkörper analoge Zusammensetzung:  $(C_{12}H_8N)C_{10}H_4(NO_2)_2$ :

	Berechnet	Gefunden
N	7.57	7.56 pCt.

Die Neigung des Acenaphtens, mit Salpetersäure solch ein nitrirtes Naphtochinon zu bilden, lässt vermuthen, dass auch anderen Oxydationsmitteln gegenüber das Acenaphten die  $CH_2$ -Gruppen abspalten und das  $\gamma$ -Naphtochinon bilden werde. Es wäre möglich, dass Graebe und Veillon<sup>3)</sup> in den gegen 230° schmelzenden, durch Oxydation des in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure oder chromsaurem Kali erhaltenen, gelblichrothen Krystallen dies  $\gamma$ -Naphtochinon schon in Händen hatten. Graebe hält die chinonartige Verbindung für ein mit Naphtalsäureanhydrid verunreinigtes Acenaphtenchinon,  $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}>$ , da er den Kohlenstoffgehalt bei Analysen, deren Zahlen er leider nicht angibt, zwischen dem für diese beiden

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Proc. roy. soc. Lond. XIII, 4.

<sup>2)</sup> Zincke, diese Berichte XVIII, 785.

<sup>3)</sup> Graebe, diese Berichte XX, 659.

Körper berechneten fand. Nun entspricht der Formel des Naphtalsäureanhydrids,  $C_{10}H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$ , ein Gehalt von 72.73 pCt. Kohlenstoff, der des Acenaphtenchinons,  $C_{10}H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle$ , ein solcher von 79.12 pCt., der des Naphtochinons,  $C_{10}H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle$ , aber ein solcher von 75.95 pCt., eine Zahl, die also gerade mitten zwischen den beiden Ersten liegt. Eine Oxydation des  $\gamma$ -Naphtochinons zu Naphtalsäure, die Graebe mit Permanganat aus seinem Chinon erhalten hat, wäre natürlich unmöglich; die Säure müsste vorher als Nebenproduct dem Chinon beigemischt gewesen sein, wofür auch das von Graebe bemerkte Steigen des Kohlenstoffgehaltes des Chinons beim Behandeln mit kohlensaurem Natron spricht.

Ein aussergewöhnliches, chemisches Verhalten ergaben die vorstehenden Versuche für das Acenaphten und seine Derivate somit:

1. bei dem Monoamidoacenaphten in der Bildung der Diacetylverbindung durch Essigsäureanhydrid, während Acetylchlorid die monosubstituirte Verbindung giebt, und in der des Senföles durch Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Kali, wo Schwefelkohlenstoff allein den Thioharnstoff erzeugt;

2. bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Mononitroacenaphten oder Acenaphten selbst, welche beide die Neigung, die  $CH_2$ -Gruppen abzuspalten und Nitro- $\gamma$ -naphtochinon zu bilden, zeigen.

**256. S. Levy und A. Andreocci: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureäther.**

(Eingegangen am 10. April.)

Im Anschluss an die von dem Einen von uns ausgeführten Untersuchungen über Chloranilsäure, deren Beziehungen zum Dioxychinondicarbonsäure- resp. zum Succinylobernsteinsäureäther von A. Hantzsch unzweideutig nachgewiesen worden sind, haben wir uns seit einiger Zeit mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Aethyläther der Succinylobernsteinsäure beschäftigt. Ueber dieses Thema hat bereits vor 13 Jahren Ira Remsen<sup>1)</sup> eine Arbeit veröffentlicht, welche jedoch über die bei der genannten Reaction erhaltenen Sub-

<sup>1)</sup> Ira Remsen, diese Berichte VIII, 1408 und IX, 4.

stanzen keine Aufklärung verschafft hat. Wir hielten demnach eine Aufnahme der von Remsen nicht weiter verfolgten Untersuchung für geboten und gestatten uns im Folgenden unsere bisherigen Resultate mitzuthellen. — 1 Molekül Succinylobernsteinsäureäther<sup>1)</sup> (25 g) wurde mit 4 Molekülen Phosphorpentachlorid (81.6 g) gemischt und die Masse im Wasserbade am aufsteigenden Rohre erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat. Dieselbe beginnt bei etwa 50°, geht dann ruhig fort und hat nach zweistündigem Erhitzen ihr Ende erreicht. Aus dem flüssigem Reaktionsproduct destillirt man darauf den grössten Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids und des überschüssigen Fünfachchlorphosphors und entfernt den letzten Rest der Chlorverbindungen des Phosphors, indem man durch die im Oelbade auf 140° erwärmte Masse anhaltend trockene Luft durchsaugt. Das zurückbleibende, bräunlichgelbe Oel wird in wenig Eiswasser gegossen, die Zersetzung durch allmählich, schliesslich bis zur Siedehitze gesteigerte Wärmezufuhr unterstützt, und die sich ausscheidende feste Verbindung wiederholt mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der filtrirten Lösung erhält man ein gelbgefärbtes, krystallinisches Product (12 bis 13 g), das allem Anscheine nach aus einem Gemenge zweier Säuren besteht. Es wurde durch starkes Abpressen von der Mutterlauge befreit und einige Male mit warmem Wasser, am besten Wasser von 90° behandelt. Dabei bleibt ein Theil des Reaktionsproductes intensiv gelb gefärbt zurück, der grössere geht in Lösung und fällt beim Erkalten in gelblich gefärbten Blättchen aus. Behufs weiterer Reinigung wurden dieselben öfter aus sehr verdünntem heissem Alkohol unter

<sup>1)</sup> Die zur Darstellung des Succinylobernsteinsäureäthers erforderlichen Quantitäten fein gekörnten Natriums haben wir durch Schmelzen des Metalls unter Paraffin bereitet. Wir verfahren derart, dass Natrium (je 100 g) in die sechsfache Menge geschmolzenen Paraffins eingetragen und darauf die Masse erhitzt wurde, bis die Temperatur des Paraffins auf 120—125° gestiegen war. Das flüssige Natrium sammelt sich am Boden des Gefässes an und vertheilt sich, wenn man den Kolbeninhalt etwa 10 Minuten ununterbrochen tüchtig und recht schnell durcheinanderjagt, in äusserst feine Kügelchen von  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$  mm Durchmesser. Das flüssige Paraffin entfernt man zum grössten Theil durch Dekantiren, die letzten Reste werden durch Waschen mit etwa 50° warmem Ligroin fortgeschafft. Auf diese Weise gekörntes Natrium ist nach unseren Erfahrungen viel feiner und gleichmässiger vertheilt, als das durch Schmelzen unter hochsiedendem Petroleum erhaltene; bei Anwendung desselben geht die Einwirkung des Metalls auf Bernsteinsäureäther ausserordentlich rasch von Statten und war schon nach achttägiger Berührung der Ingredienzen als beendet anzusehen. Hierbei war die an Succinylobernsteinsäureäther erlangte Ausbeute hinter der von Herrmann erzielten nicht zurückgeblieben, aber das Rohproduct war sogleich fast farblos, so dass zum Zwecke seiner Reindarstellung ein einmaliges Krystallisiren aus Alkohol genügt hat.

Zuhilfenahme von Thierkohle, schliesslich aus siedendem Wasser krystallisirt; man erhält sie so vollkommen weiss. Die Analyse ergab für diese Säure, welche wir als *p*-Dichlordihydroterephthalsäure bezeichnen wollen, die Formel  $C_8H_6Cl_2O_4$ .

I. 0.2341 der bei 100° getrockneten Säure gaben 0.3507 Kohlensäure und 0.0548 Wasser.

II. 0.2307 der bei 100° getrockneten Säure gaben 0.3416 Kohlensäure und 0.0494 Wasser.

III. 0.215 mit Calciumoxyd verbrannt gaben 0.2582 Chlorsilber.

IV. 0.1084 mit Calciumoxyd verbrannt gaben 0.1914 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_8H_6Cl_2O_4$	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	40.51	40.85	40.38	—	—	
H	2.53	2.60	2.38	—	—	›
Cl	29.96	—	—	29.75	29.98	›
O	27.00	—	—	—	—	›

Die ganz reine Dichlordihydroterephthalsäure bildet blendend weisse Blättchen, die in feuchtem Zustande silberglänzend sind. In Alkohol, Aether, Aceton ist sie leicht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer löslich; am besten krystallisirt sie aus Wasser, von welchem sie in der Siedehitze ziemlich leicht aufgenommen wird. In Sodalösung löst sie sich leicht und ganz klar auf und fällt auf Zusatz von Salzsäure als weisser, flockiger Niederschlag unverändert wieder aus. Im Capillarrohr erhitzt bräunt sie sich etwa bei 210°, ein kleiner Theil sublimirt bei fortgesetztem Erhitzen, dann schmilzt sie bei 272—275° (Quecksilber ganz im Bade) unter Zersetzung zu einer braunschwarzen Flüssigkeit.

Die Dichlordihydroterephthalsäure ist zweibasisch und liefert gut charakterisirte Salze.

Dichlordihydroterephthalsaures Baryum,  $C_8H_4Cl_2(CO_2)_2Ba + 3H_2O$ . — Die Säure wurde in überschüssigem Barytwasser bei Siedehitze gelöst, der Ueberschuss von Hydroxyd durch Kohlensäure entfernt, und die Lösung abgedunstet. Das Salz krystallisirt in kleinen, blassrosafarbenen Prismen und ist einmal abgeschieden auch in kochendem Wasser schwer löslich, aber immerhin löslicher als das entsprechende Calciumsalz.

0.3018 lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 150° 0.0386 Wasser und gaben 0.1652 Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_8H_4Cl_2(CO_2)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	12.67	12.79 pCt.
Ba	32.16	32.18 ›



Anfangs bedienten wir uns auch dieses Baryumsalzes zur Reindarstellung der Säure. Durch Salzsäure frei gemacht, gab sie bei der Analyse auf die Formel  $C_6H_4Cl_2O_4$  gut passende Zahlen.

0.2324 gaben 0.3449 Kohlensäure und 0.0516 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	40.51	40.48 pCt.
H	2.53	2.46 »
Cl	29.96	— »

Dichlordihydroterephthalsaures Calcium,  $C_6H_4Cl_2(CO_2)_2Ca + 4H_2O$  wird durch Zusatz von concentrirter Chlorcalciumlösung zu der wässerigen Auflösung des neutralen Ammoniumsalzes erhalten. Das Salz scheidet sich als weisser krystallinischer Niederschlag ab, der in Wasser fast unlöslich ist.

I. 0.3209 des lufttrockenen Salzes verloren bei  $210^\circ$  0.0659 Wasser und gaben 0.1277 Calciumsulfat.

II. 0.2686 des lufttrockenen Salzes verloren bei  $210^\circ$  0.0556 Wasser und gaben 0.1047 Calciumsulfat.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_4Cl_2(CO_2)_2Ca + 4H_2O$		I.	II.
$4H_2O$	20.75	20.53	20.62 pCt.
Ca	11.52	11.68	11.46 »

Dichlordihydroterephthalsaures Silber,  $C_6H_4Cl_2(CO_2)_2Ag$ . Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und dann Silberlösung hinzugefügt; es entstand ein weisser, aus kleinen, asbestähnlichen Nadelchen bestehender Niederschlag. Derselbe ist sehr lichtbeständig und ist in kaltem wie in kochendem Wasser unlöslich. Zur Analyse wurde das durch Fällung erhaltene, gut ausgewaschene und bei  $100^\circ$  getrocknete Salz benutzt.

I. 0.2274 g gaben 0.1758 Kohlensäure und 0.017 Wasser.

II. 0.146 g gaben beim Glühen und nachherigen Behandeln mit Salpetersäure und Salzsäure 0.0934 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_4Cl_2(CO_2)_2Ag$		I.	II.
C	21.28	21.08	— pCt.
H	0.88	0.84	— »
Ag	47.89	—	48.14 »

Saures dichlordihydroterephthalsaures Natrium,  $C_6H_4Cl_2 \left( \begin{array}{l} COOH \\ COONa \end{array} \right) + 3aq$ , krystallisirt aus der stark eingeengten, rosafarbenen Lösung in fast farblosen, zweigartig gruppirten Nadelchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0.128 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf  $150^\circ$  0.0216 Wasser und gaben 0.028 Natriumsulfat.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4Cl_2 \left( \begin{array}{c} OOOH \\   \\ COONa \end{array} \right) + 3H_2O$		
$3H_2O$	17.25	16.87 pCt.
Na	7.31	7.08 >

**Dichlordihydroterephthalsäureäthyläther,**  
 $C_6H_4Cl_2(CO_2C_2H_5)_2$

wurde auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der bei 100° getrockneten Säure erhalten. Nach dem Verjagen des überschüssigen Alkohols und Waschen des Rückstands mit Sodalösung bleibt der Aether noch gefärbt zurück. Durch Krystallisation aus heissem verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet er kleine, farblose Prismen. Schmelzpunkt 70—71°. In Aether, Chloroform, Benzol löst er sich leicht, und die Lösungen zeigen Fluorescenz in's Blaue.

I. 0.2039 der bei 50° getrockneten Substanz gaben 0.3654 Kohlensäure und 0.0894 Wasser.

II. 0.148 der bei 50° getrockneten Substanz mit Calciumoxyd geglüht gaben 0.1469 Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_6H_4Cl_2(CO_2C_2H_5)_2$		I.	II.
C	49.14	48.87	—	pCt.
H	4.77	4.87	—	>
Cl	24.23	—	24.52	>

**Dichlordihydroterephthalsäuremethyläther,**  
 $C_6H_4Cl_2(CO_2CH_3)_2$ , wie der Aethyläther dargestellt, krystallisirt aus methylalkoholischer Lösung in fächerartig an einander gereihten, dünnen Tüfelchen vom Schmelzpunkt 109—110°. Er zeigt dieselbe blaue Fluorescenz wie der Aethyläther und die Lösungen der Säure und ihrer Salze. Beide Aether sind destillirbar, doch haben wir ihre Siedepunkte noch nicht genau bestimmt.

0.1752 gaben 0.289 Kohlensäure und 0.0613 Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4Cl_2(CO_2CH_3)_2$		
C	45.28	44.98 pCt.
H	3.77	3.88 >
Cl	26.79	— >

Kocht man die wässrige Lösung der Säure kurze Zeit mit wenig verdünnter Salpetersäure (20 pCt.), so wird sie vollkommen verändert und geht, wie die Analyse gezeigt hat, in die 2 Wasserstoffatome weniger enthaltende *p*-Dichlorterephthalsäure über. Die neue Säure

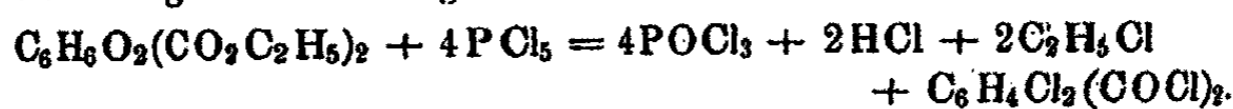
scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ab; von den gelben Mutterlaugen befreit und durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt, bildet sie beim langsamem Verdunsten lange, haarfeine, farblose Nadeln, die sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur nicht schwärzen, bei 300° noch nicht schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen leicht ganz sublimirt werden können. Ihr Dimethyläther schmilzt zwischen 131—132°.

I. 0.1529 gaben 0.2275 Kohlensäure und 0.0248 Wasser.

II. 0.1595 gaben mit Calciumoxyd verbrannt 0.1969 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_8H_4Cl_2O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	40.85	40.57	— pCt.
H	1.70	1.79	— „
Cl	30.21	—	30.54 „
O	27.24	—	— „

Was die Bildung der *p*-Dichlordihydroterephthalsäure aus dem Succinylobernsteinsäureäthyläther anbetrifft, so lässt sich deren Bildung durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Der Process ihrer Bildung ist demnach analog demjenigen, welcher bei der Umwandlung des Acetessigäthers in die Chlorcrotonsäuren stattfindet.

Mit der weiteren Untersuchung der *p*-Dichlordihydroterephthalsäure sind wir beschäftigt.

Genf, im März 1888. Universitätslaboratorium.

Nächste Sitzung: Montag, 23. April 1888, Abends 7 1/2 Uhr,  
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
Georgenstrasse 35.

