Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 2

1888

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

EINUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

JULI—DECEMBER.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. KARLSTRASSE 11

1888.

Sitzung vom 23. April 1888.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Stieglitz, Julius, Berlin;
Wilhelmy, Fabrikbesitzer, Görlitz;
Bunzel, Hugo, Göttsch, Heinrich, Oelschlägel, Karl, } Kiel;
Greshoff, Dr. Maurits, Batavia — Weetevreden;
Saint-Pierre, O., Paris;
Krawczynski, Stanislaus, Breslau.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Burns, Peter S., Assist., Massachusetts Institute of Technology, Boston, U. S. A. (durch L. E. Levi und J. Ph. Grabfield);
Kennedy, Arthur Seeland, Dodge, Frank Elsworth, } Univers. of Vermont, Burlington, U. S. A. (durch H. B. Hill und Ferd. Tiemann);
Ott, Paul, Chemiker a. d. Kaiserl. landw. Versuchsstation Rufach i./E. (durch M. Barth und H. Amsel);
Edinger, Albert, Katharinenstr. 10, Freiburg i./B. (durch E. Herter und W. Will);
Clutterbuck, M. C., B. Sc., University College, Bristol (durch S. Young und Ferd. Tiemann).

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

257. Heinrich Fasbender: Ueber Diäthylentetrasulfid[1]).

(Eingegangen am 12. April.)

Das Aethylenmercaptan wird, wie alle Thioalkohole, leicht oxydirt; das erste Product dieser Oxydation, über welches ich früher[2]) berichtete, ist das Diäthylentetrasulfid.

Dasselbe ist seitdem auch von Otto[3]) dargestellt und beschrieben worden. In ziemlich reinem Zustande erhält man diesen Körper durch Zusatz von Bromchloroform zu einer Lösung von Mercaptan in Chloroform als ein anfangs etwas brombaltiges, nach längerem Kochen mit Alkohol und Chloroform vollkommen bromfreies, gelblich weisses Pulver.

Chlor und Jod — letzteres etwas langsamer — wirken wie Brom auf das Mercaptan ein; concentrirte Schwefelsäure oxydirt das Aethylenmercaptan gleichfalls, unter starker Erwärmung, zu Diäthylentetrasulfid.

Aber auch bei vielen anderen Reactionen, bei welchen die Bildung des Tetrasulfids nicht in Aussicht genommen war, fand dieselbe oft glatt statt.

Hierher gehört die Einwirkung von Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf Aethylenmercaptan, welche unter stürmischer Reaction glatt zur Bildung des Tetrasulfides führt. Die Einwirkung des Sulfurylchlorids ist eine so heftige, dass man zweckmässig das Mercaptan mit der zehnfachen Menge Benzol verdünnt. Sie verläuft im Uebrigen hier genau so wie bei den einwerthigen Mercaptanen, vergl. Courant und v. Richter, diese Berichte XVIII, 3178.

Bemerkenswerth ist ferner die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aethylenmercaptan, das in dieser Hinsicht sich wieder ebenso verhält wie einwerthige Mercaptane.

Das Hydroxylamin wirkt hierbei als kräftiges Oxydationsmittel, indem es selbst in Ammoniak verwandelt wird.

---

[1]) Auszug aus der Inaug.-Dissertation: »Zur Kenntniss des Aethylenmercaptans und Thioresorcins und ihrer Verbindungen mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren«. Erlangen, November 1887.

[2]) Diese Berichte XX, 460.

[3]) Diese Berichte XX, 2079.

Die Umsetzung ist folgende:

$$2\begin{matrix}CH_2SH\\ \cdot\\ CH_2SH\end{matrix} + NH_2OH = \begin{matrix}CH_2.S.S.CH_2\\ \cdot\\ CH_2.S.S.CH_2\end{matrix} + H_2O + NH_3.$$

Aethylenmercaptan wird in Natronlauge gelöst, eine alkalische Lösung einer äquivalenten, etwas überschüssigen Menge von salzsaurem Hydroxylamin zugesetzt, die entstehende schwache Trübung durch weiteren Zusatz von Natronlauge beseitigt, die so erhaltene, vollkommen klare und farblose Flüssigkeit bis zum eben beginnenden Sieden erhitzt und zur Beobachtung der bald eintretenden Reaction bei Seite gestellt.

Nach wenigen Sekunden wird die ganze Flüssigkeitssäule plötzlich milchig trübe; es beginnt eine stürmische Entwicklung von Ammoniakgas und alsbald sammelt sich das Reactionsgemisch als ein leichter voluminöser, rein weisser Schaum auf der Oberfläche an.

Die mit Wasser ausgewaschene Substanz giebt an Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther, Eisessig und Benzol nichts Lösliches ab und stellt nach dem Trocknen ein schneeweisses, sehr leichtes, amorphes Pulver dar, welches beim Erhitzen bei 141° sintert und bei 151—152° zu einer ganz farblosen Flüssigkeit schmilzt.

Die Analysen ergaben für Diäthylentetrasulfid scharf stimmende Resultate.

Die auf die früher beschriebene Weise dargestellten Präparate des Diäthylentetrasulfids enthielten, trotzdem die Analysen z. Th. sehr gut stimmende Werthe lieferten, doch noch kleine Beimengungen, welche bewirken, dass schon beim Schmelzen des Tetrasulfids theilweise Zersetzung eintritt. Meine Beobachtungen über den Schmelzpunkt des Diäthylentetrasulfids stimmen nunmehr fast überein mit den Angaben von R. Otto und A. Rössing, welche den Schmelzpunkt ihres Präparates bei 148—151° fanden.

Auf einwerthige Mercaptane — Aethylmercaptan und Phenylmercaptan — ferner auf Thioresorcin[1]) wirkt das Hydroxylamin in alkalischer Lösung genau in derselben Weise.

Der analoge Verlauf der Reaction wurde durch die Charakterisirung der entstehenden Disulfide nachgewiesen.

Das Diäthylentetrasulfid bleibt beim Erhitzen für sich bei 200° unzersetzt; es verhält sich also anders als das spaltbare Polymere des

---

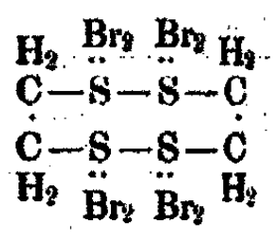
[1]) Das aus dem Thioresorcin hierbei gebildete Sulfid, das 1.3-Diphenylentetrasulfid: $C_6H_4<\begin{matrix}S.S\\ S.S\end{matrix}>C_6H_4$, stellt eine gelblich weisse, sehr leichte und voluminöse Masse dar, welche bei 75° zu sintern beginnt und wenig über 100° schmilzt.

Diäthylendisulfids, welches, wie Mansfeld (diese Berichte XIX, 631, 696) gezeigt hat, beim Erhitzen mit Phenol in das Diäthylendisulfid[1]) gespalten wird.

Das Tetrasulfid kann längere Zeit mit Phenol erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden; dasselbe löst sich bei 130° in Phenol klar und farblos auf. Nach dem Erhitzen wurde aus dieser Lösung nach Entfernung des Phenols mit Wasser und Kalilauge die unveränderte Substanz wiedergewonnen.

Mit Brom giebt das Diäthylentetrasulfid ein Additionsproduct $C_4H_8S_4Br_8$ — wohl ausgebildete, braunrothe, aber unbeständige Krystalle, welche zur Erkennung und zum Nachweis des Sulfids sehr geeignet sind.

Ihre Constitution wird wahrscheinlich durch folgende Formel bezeichnet:



indem 4 Moleküle Brom an 1 Molekül des Tetrasulfids angelagert werden.

Eine Oxydation des Tetrasulfids durch Kaliumpermanganat konnte nicht erzielt werden, dagegen gelingt dieselbe leicht, wie R. Otto und A. Rössing (l. c.) gezeigt haben, mit Salpetersäure; es entsteht hierbei die Aethylendisulfosäure.

Laboratorium des Prof. Baumann, Freiburg i./B.

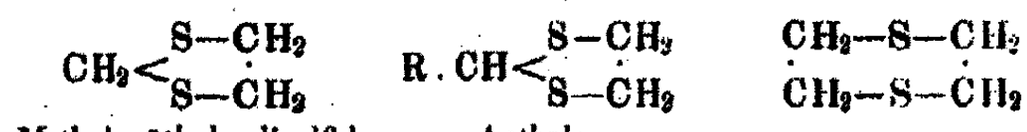
---

[1]) Zweckmässiger würde man diesen Körper wohl als Duploäthylensulfid bezeichnen, da er doch das verdoppelte Aethylensulfid darstellt.

258. Heinrich Fasbender: Ueber Aethylendisulfide und Aethylendisulfone [1]).

(Eingegangen am 12. April.)

Die Aethylenmercaptale sind Substitutionsproducte des Methylenäthylendisulfids; in näherer Beziehung stehen dieselben zum Diäthylendisulfid, von welchem sie durch das Fehlen einer Methylengruppe verschieden sind. Diese Beziehungen lassen die nachstehenden Formeln ohne Weiteres erkennen:



Methylenäthylendisulfid (Trimethylendisulfid). Aethylenmercaptale. Diäthylendisulfid.

Die Aethylenmercaptale zeigen gegen Säuren und Alkalien dieselbe Beständigkeit wie die schon bekannten Mercaptale.

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln sind sie aber weniger beständig als die letzteren, während ihre Constitution eher auf eine grössere Stabilität hinweisen würde.

Die meisten Aethylenmercaptale der Fettreihe lassen sich zwar zu Disulfonen oxydiren, allein die Ausbeute an letzteren ist wesentlich geringer als bei den entsprechenden Derivaten einwerthiger Mercaptane. Das Aethylenmercaptal des Glyoxals liefert bei der Oxydation gar kein entsprechendes Sulfon, sondern nur Aethylendisulfosäure.

Ganz ähnlich verhalten sich die Aethylenmercaptale der aromatischen Reihe; es ist bisher nicht gelungen, diese Körper in die entsprechenden Disulfone überzuführen.

Diese Verbindungen, deren einfachster Repräsentant das Benzylidenäthylendisulfid ist, zeigen auch ein sehr bemerkenswerthes Verhalten bei der Einwirkung von Brom, bei welcher regelmässig eine Abspaltung des Restes: $\begin{matrix} CH_2-S- \\ CH_2-S- \end{matrix}$ eintritt. Hierdurch sind diese Körper verschieden von den Aethylenmercaptalen der Fettaldehyde, welche durch Brom nicht in gleicher Weise gespalten werden.

Durch Salpetersäure werden die Aethylenmercaptale stürmisch zersetzt, dabei entstehen keine Disulfone.

Wo letztere überhaupt gewonnen werden können, erhält man sie aus den Mercaptalen durch Oxydation mit Permanganat.

In dieser Hinsicht zeigen die hier vorliegenden Körper auch geringere Beständigkeit, als das ihnen verwandte Diäthylendisulfid,

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation des Verf.: »Zur Kenntniss des Ketonenmercaptans und Thioresorcins und ihrer Verbindungen mit Aldehyden, Aethylen- und Ketonsäuren.« Erlangen 1887.

welches, wie Crafts[1]) beobachtet hat, durch Salpetersäure zu dem Disulfon oxydirt wird.

Aus diesem Verhalten und der leichten Spaltbarkeit der aromatischen Aethylenmercaptale durch Brom kann man wohl den Schluss ziehen, dass der fünfgliedrige Ring:

$$H_2C<\begin{matrix}S-CH_2\\S-CH_2\end{matrix}$$

weniger stabil ist, als der sechsgliedrige Ring des Diäthylendisulfids:

$$\begin{matrix}CH_2-S-CH_2\\CH_2-S-CH_2\end{matrix}$$

obwohl auch dieser, wie V. Meyer bei der Bildung der Sulfurane gezeigt hat, unter Umständen gesprengt werden kann.

R. Otto[2]) hat gezeigt, dass das Aethylendiphenyldisulfon,

$$\begin{matrix}CH_2-SO_2-C_6H_5\\CH_2-SO_2-C_6H_5\end{matrix}$$

beim Kochen mit Alkalien glatt verseift wird, so zwar, dass Benzolsulfinsäure und Phenylsulfonäthylalkohol gebildet werden. Hierzu steht im scharfen Gegensatze das Verhalten der von E. Baumann dargestellten Disulfone, welche die beiden Sulfongruppen an einem Kohlenstoffatome gebunden enthalten.

Letztere werden weder durch Säuren noch durch Alkalien verseift.

Die von mir dargestellten Disulfone, welche nach ihrer Constitution mehr den Disulfonen von E. Baumann ähnlich sind, sind gegen Säuren so beständig wie alle Sulfone; man kann sie in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure auflösen, ohne dass sie Veränderung erleiden.

Durch Alkalien aber werden sie sämmtlich verseift, wobei tiefgehende Zersetzungen stattfinden. Unter den Verseifungsproducten findet man in mehr oder weniger reichlicher Menge Schwefelsäure; es geht also dieser Process zugleich mit einer Oxydation vor sich. Aus diesem Grunde hat der Verlauf dieses bemerkenswerthen Verseifungsprocesses von mir noch nicht genügend aufgeklärt werden können.

Mit den Ketonen vereinigt sich das Aethylenmercaptan weniger energisch als mit den Aldehyden, doch auch bei diesen ist sein Vereinigungsbestreben weit stärker, als das der einwerthigen Mercaptane und der Thioglycolsäure.

Während die letzteren sich beim Zusammenbringen mit Aceton nicht erwärmen und somit keine Additionsproducte bilden, vereinigt

[1]) Ann. Chem Pharm. 125, 124.
[2]) Diese Berichte XVIII, Ref. 66.

sich das Aethylenmercaptan mit dem genannten Keton unter starker Erwärmung.

Benzophenon und Aethylenmercaptan bleiben ohne Einwirkung aufeinander, selbst wenn man das Benzophenon durch schwaches Erwärmen löst; analoges Verhalten zeigen die einwerthigen Mercaptane und die Thioglycolsäure.

Während indessen bei diesen letzteren zur Darstellung der Benzophenonmercaptole unter Anwendung von Condensationsmitteln ein mehr oder weniger starkes Erhitzen, bei der Thioglycolsäure sogar bis auf 150° erforderlich ist, vereinigt sich das Aethylenmercaptan mit dem Benzophenon bei Gegenwart von Chlorzink schon bei 50°.

Auch hier zeigt sich die ringförmige Bindung im Allgemeinen sehr unbeständig; das Aethylenmercaptol des Acetons lässt sich zwar leicht durch Permanganat oxydiren und giebt hierbei sehr gute Ausbeuten an Disulfon, dagegen werden die sämmtlichen hierher gehörenden Disulfide durch Salpetersäure leicht zersetzt.

Brom wirkt auf die in Chloroform gelösten Aethylenmercaptole in analoger Weise wie auf die Aethylenmercaptale der aromatischen Aldehyde, indem es aus denselben Diäthylentetrasulfid abspaltet.

Das Verhalten des Aethylenmercaptans zu den Ketonsäuren zeigt im Vergleich mit den einwerthigen Mercaptanen und der Thioglycolsäure keine stärker hervortretenden Abweichungen.

Von diesen Verbindungen des Aethylenmercaptans [1]) mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, über deren Bildungsweise ich schon früher [2]) berichtete, seien hier nur folgende kurz aufgeführt:

Aethylidenäthylendisulfid, $\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}>C<\begin{matrix}S-CH_2\\S-CH_2\end{matrix}$,

ein farbloses, bei 172—173° unzersetzt siedendes Oel; das ent-

---

[1]) Aus meinen Arbeiten über Aethylenmercaptan möchte ich noch erwähnen, dass bei der Darstellung desselben die Bleifällung, wenngleich zeitraubender, doch weniger Verluste bringt, als die Aether-Extraction (vergl. V. Meyer, diese Berichte XIX, 3263), aus welchem Grunde ich die erstere beibehalten habe.

Mit starken organischen Säuren bildet das Aethylenmercaptan leicht Ester, meist feste Körper, von welchen der Phtalsäurethioäthylenester, grössere bei 168° schmelzende Krystalle, genauer untersucht wurde.

Beim Erhitzen über den Siedepunkt, besonders im eingeschlossenen Rohr, sowie beim Behandeln mit Condensationsmitteln schon bei gewöhnlicher Temperatur spaltet das Aethylenmercaptan reichlich Schwefelwasserstoff ab, indem Diäthylendisulfid gebildet wird; einwerthige Mercaptane, sowie Thioresorcin verhalten sich zwar genau ebenso, jedoch gehen bei diesen die genannten Reactionen schwieriger vor sich, als beim Aethylenmercaptan.

[2]) Diese Berichte XX, 460.

sprechende Disulfon wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in zolllangen Nadeln erhalten, welche bei 198° schmelzen und bei weiterem vorsichtigen Erhitzen unzersetzt flüchtig sind. Das

Propylidenäthylendisulfid, $CH_3 . CH_2 \atop H > C < \begin{matrix} S—CH_2 \\ S—CH_2 \end{matrix}$,

siedet bei 191—192°; der Schmelzpunkt des Propylidenäthylendisulfons liegt bei 124°.

Valeraldehyd reagirt mit Aethylenmercaptan in der gleichen Weise, indem beim Mischen beider Körper sofort das Condensationsproduct gebildet wird.

Mit Chloral giebt das Aethylenmercaptan nur ein Additionsproduct von der Formel:

$$\begin{matrix} CH_2—S \overset{HO}{>} CH . CCl_3 \\ CH_2—S \underset{HO}{>} CH . CCl_3 \end{matrix},$$

welches aus Aether in seidenglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 116° schmilzt.

Benzylidenäthylendisulfid, $C_6H_5 \atop H > C < \begin{matrix} S—CH_2 \\ S—CH_2 \end{matrix}$,

ausgezeichnet krystallisationsfähig, bei 29° (uncorr.) schmelzend, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv orangegelber Farbe löslich.

p-Methoxybenzylidenäthylendisulfid,

$$C_6H_4(OCH_3) \atop H > C < \begin{matrix} S—CH_2 \\ S—CH_2 \end{matrix},$$

aus Anisaldehyd und Aethylenmercaptan, farblose, zu Büscheln vereinigte, bei 64—65° schmelzende, lange Nadeln.

Glyoxal-Aethylenmercaptal, $\begin{matrix} CH_2—S \\ CH_2—S \end{matrix} > C—C < \begin{matrix} S—CH_2 \\ S—CH_2 \end{matrix}$,

flache, federfahnähnliche Blätter, bei 133° schmelzend; bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirend; unlöslich in Wasser, leicht in Aether, etwas schwieriger in Alkohol.

Durch vorsichtige Oxydation mit mässig concentrirter, mit Eisessig verdünnter Salpetersäure gelingt es leicht, dasselbe in Aethylendisulfosäure überzuführen.

Dimethylmethylenäthylendisulfid, aus Aceton und Mercaptan durch Behandeln mit Chlorwasserstoffgas, bildet ein farbloses, schwach lichtbrechendes, bei 171° siedendes Oel.

Durch Oxydation desselben mittelst Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung erhält man das

Dimethylmethylenäthylendisulfon, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}SO_2-CH_2\\SO_2-CH_2\end{matrix}$,

dicke, bei 232° schmelzende Nadeln, welche sich unzersetzt destilliren lassen.

Diphenylmethylenäthylendisulfid, $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}S-CH_2\\S-CH_2\end{matrix}$,

ein durch eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneter Körper, aus absolutem Alkohol in langen, breiten Tafeln anschiessend, welche aus fächerförmig gruppirten Nadeln zusammengesetzt sind; Schmelzpunkt 106°.

Die Aethylenmercaptandibrenztraubensäure[1]) bildet sich beim Vermischen der beiden Componenten unter starker Erhitzung; aus Benzol umkrystallisirt, stellt dieselbe ein weisses, fein krystallinisches, bei 96° schmelzendes Pulver dar, welches schon durch die Feuchtigkeit der Luft langsam zersetzt wird.

Durch Condensation erhält man aus derselben die

Aethylenmercaptolbrenztraubensäure

(Thioäthylenpropionsäure), $\begin{matrix}CH_2-S\\CH_2-S\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$,

aus Alkohol, Aether oder Chloroform in zu Büscheln vereinigten, bei 102° schmelzenden, stumpfen Krystallen sich abscheidend; ihr Silbersalz stellt farblose, verfilzte Nädelchen dar, welche sich am Lichte alsbald violettroth färben.

Bei der Oxydation erhält man aus derselben, unter Abspaltung von Kohlensäure, das bei 198° schmelzende Aethylidenäthylendisulfon.

Laboratorium des Prof. Baumann, Freiburg i. B.

---

[1]) Das entsprechende Additionsproduct des Thioresorcins, die Thioresorcindibrenztraubensäure, stellt, aus Chloroform ausgeschieden, ein weisses, lockeres, feinkrystallinisches Pulver dar, welches bei 99° sintert und bei 107° schmilzt.

259. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die durch Einwirkung von Salzsäure auf die Pyrrole entstehenden Basen.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. April.)

In einer früheren Mittheilung in diesen Berichten (XX, 856) haben wir erwähnt, dass man das salzsaure Salz einer neuen Basis gewinnt, wenn man Pyrrol in trocknem Aether auflöst und in diese Lösung einen Strom von Salzsäuregas einleitet. Wir haben diese Beobachtung zum Gegenstand weiterer Untersuchung gemacht und sind dabei zu den folgenden Resultaten gekommen.

Einwirkung der Salzsäure auf Pyrrol.

Leitet man in eine Lösung von 20 g Pyrrol in circa 500 g Eiteläther einen schnellen Strom wohlgetrockneten Salzsäuregases, so wird die Flüssigkeit anfangs etwas getrübt, hellt sich aber nach einiger Zeit vollständig wieder auf. Die starke Verharzung, die sonst das Pyrrol bei Berührung mit concentrirter Salzsäure erleidet, tritt nicht auf; nur an dem Einleitungsrohr selbst scheidet sich eine geringe Menge einer harzigen Substanz ab. Ist der Aether mit Salzsäure gesättigt, so wird der Kolben verkorkt und an einem dunklen Ort 1—2 Tage sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit haben sich der Boden und die Wände des Kolbens mit einer braungelben amorphen Masse bedeckt, in welcher derbe wohlausgebildete Krystalle zu bemerken sind. Giesst man nun den darüber stehenden Aether ab, wäscht mit etwas reinem Aether nach und nimmt mit wenig Wasser auf, so wird die amorphe Masse leicht gelöst, während die schwerer löslichen Krystalle zurückbleiben; man bringt sie auf ein Filter, wäscht mit wenig Wasser nach und trocknet über Schwefelsäure. Die Krystalle sind vollkommen farblos, müssen aber im Dunkeln aufbewahrt werden, weil sie sich am Licht bald gelb bis braun färben. Die getrockneten Krystalle wurden der Analyse unterworfen und dabei folgende Resultate gewonnen.

0.2543 g Substanz gaben 0.5666 g Kohlensäure und 0.1545 g Wasser entsprechend 60.77 pCt. Kohlenstoff und 6.75 pCt. Wasserstoff.

0.2519 g Substanz gaben bei 17° und 763 mm Druck 38.4 ccm Stickstoff entsprechend 17.77 pCt.

0.1660 g Substanz gaben 0.1034 g Chlorsilber entsprechend 15.36 pCt. Chlor.

Die Zahlen führen zu der Formel $C_{12}H_{16}N_3Cl$ und man hat es demnach mit einem salzsauren Salz der Zusammensetzung $(C_4H_5N)_3 . HCl$ zu thun.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	
C_{12}	144	60.63	60.77	17.77	15.36	pCt.
H_{16}	16	6.74	6.75	—	—	»
N_3	42	17.68	—	17.77	—	»
Cl	35.5	14.95	—	—	15.36	»
	237.5	100.00				

Wir haben bei der Darstellung des salzsauren Salzes die Bildung der amorphen Masse dadurch vermeiden wollen, dass wir nur geringere Mengen von Salzsäure hinzufügten; wir verfuhren in der Weise, dass wir reinen Aether mit Salzsäuregas sättigten und von dieser Lösung abgemessene Mengen zu in Aether gelöstem Pyrrol gaben. Wir haben hierdurch gerade das Gegentheil der beabsichtigten Wirkung erzielt, nämlich die Bildung der Krystalle vermieden, während die Menge der harzigen Masse zunahm. Ebenso erhält man die Krystalle nicht, wenn man nicht vollkommen trockenen Aether anwendet oder wenn man die mit Salzsäure gesättigte Lösung am Licht stehen lässt.

Was die weiteren Eigenschaften des salzsauren Salzes anbetrifft, so ist dasselbe sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslich, lässt sich aber aus beiden Flüssigkeiten nicht umkrystallisiren, da die Lösungen schon nach kurzer Zeit, besonders beim Erwärmen, gelbe bis braune Färbung annehmen, ohne dass die Krystalle sich wieder abscheiden. Die wässrige Lösung, mit Platinchlorid versetzt, lässt ein hellgelbes Platindoppelsalz fallen, dass schon nach kurzer Zeit durch reducirtes Platin geschwärzt wird. Ebenso leicht zersetzlich ist das pikrinsaure Salz, das als hellgelber krystallinischer Niederschlag fällt, wenn man die wässrige Lösung des Salzes mit wässriger Pikrinsäurelösung versetzt. Die Zusammensetzung dieser Salze konnte daher durch die Analyse nicht festgestellt werden. Mit chromsaurem, ferro- und ferricyanwasserstoffsaurem Kalium giebt das salzsaure Salz braune amorphe Niederschläge, mit einer Lösung von Jodkalium erhält man das schwerer lösliche jodwasserstoffsaure Salz als weisse krystallinische Fällung.

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit verdünntem Ammoniak übersättigt, so fällt die freie Base in Gestalt eines weissen käsigen, amorphen Niederschlages, der zwar in den meisten Lösungsmitteln löslich ist, aus keinem aber in krystallisirter Form wieder gewonnen werden kann. Wir haben uns daher begnügen müssen, den direct erhaltenen und sorgfältig gewaschenen Niederschlag zu analysiren; die gefundenen Zahlen stimmen zwar nicht genau, aber doch annähernd auf die Zusammensetzung des Pyrrols, so dass wir, gleichzeitig die Formel des salzsauren Salzes in Betracht ziehend, nicht Anstand nehmen, der freien Basis die Formel $(C_4H_5N)_3$ zuzuerkennen.

Die freie Base lässt sich nicht destilliren; schon bei relativ niederer Temperatur tritt vollständige Verkohlung ein, ebenso beim Erhitzen mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Allen Reductionsmitteln leistete sie Widerstand, aus den stets verharzten Reductionsproducten konnte nur Ammoniak gewonnen werden.

Einwirkung der Salzsäure auf c-Isopropylpyrrol.

Unseren früheren Angaben über diese Einwirkung in diesen Berichten XX, 856 ist folgendes hinzuzufügen.

Das schön krystallisirende salzsaure Salz, welches man durch Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung des Isopropylpyrrols gewinnt, ergab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0.2798 g Substanz lieferten 0.6765 g Kohlensäure und 0.2277 g Wasser entsprechend 65.94 pCt. Kohlenstoff und 9.04 pCt. Wasserstoff.

0.2766 g Substanz gaben 0.6695 g Kohlensäure und 0.2244 g Wasser entsprechend 66.01 pCt. Kohlenstoff und 9.01 pCt. Wasserstoff.

0.2928 g Substanz gaben 27.2 ccm Stickstoff bei 13° und 775.5 mm entsprechend 11.20 pCt. Stickstoff.

0.2592 g Substanz ergaben 0.1500 g Chlorsilber entsprechend 14.31 pCt. Chlor.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{14}H_{23}N_2Cl$ oder $(C_7H_{11}N)_2 . HCl$.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_{14}	168	66.01	65.94	66.01	11.20	14.31	pCt.
H_{23}	23	9.04	9.04	9.01	—	—	»
N_2	28	11.00	—	—	11.20	—	»
Cl	35.5	13.95	—	—	—	14.31	»
	254.5	100.00					

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung versetzt, so fällt ein hellgelbes, krystallinisches pikrinsaures Salz, das aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Man gewinnt es aus diesem Lösungsmittel in langen braunen, glänzenden Krystallnadeln, die bei 146° schmelzen und denen nach der Analyse die Formel $(C_7H_{11}N)_2 . C_6H_2OH(NO_2)_3$ zukommt.

Es ergaben nämlich:

0.2602 g 0.5141 g Kohlensäure und 0.1337 g Wasser entsprechend 53.89 pCt. Kohlenstoff und 5.71 pCt. Wasserstoff.

0.2656 g 36.4 ccm Stickstoff bei 12.5° und 758 mm entsprechend 16.18 pCt. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_{20}	240	53.69	53.89	—	pCt.
H_{25}	25	5.59	5.71	—	»
N_5	70	15.66	—	16.18	»
O_7	112	25.05	—	—	»
	447	99.99			

Die bei 285—290° siedende freie Base ist frisch destillirt ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel von nicht unangenehmem Geruch, der an denjenigen des Terpentinöls erinnert. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig, destillirt man schnell, so geht ein fast farbloses Oel über, verlangsamt man aber die Destillation oder unterbricht man sie auch nur einen Augenblick, so erhält man ein braun gefärbtes Destillat, zuletzt tritt vollständige Verharzung ein. Es ist uns daher auch nicht möglich gewesen, die Moleculargrösse der Basis, welcher nach der Zusammensetzung des salzsauren und des pikrinsauren Salzes die Formel $(C_7H_{11}N)_2$ zuzusprechen ist, durch eine Dampfdichtebestimmung voll zu beweisen. Bei der Einwirkung von Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 100° erhält man, während sich viel harzige Producte bilden, nur das schwerlösliche jodwasserstoffsaure Salz der unveränderten Basis. Aus dem Einwirkungsproduct mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid konnte ebensowenig eine neue Verbindung isolirt werden, und allen selbst den stärksten Reductionsmitteln leistet die Base entweder vollständig Widerstand, indem sie aus dem Reactionsproduct unverändert zurückgewonnen wird, oder es tritt Verharzung ein. Lässt man sie im offenen Gefäss längere Zeit an der Luft stehen, so geht sie allmählich unter Braunfärbung in das isomere *o*-Isopropylpyrrol über.

Wir betrachten die vorstehenden Versuche nicht als abgeschlossen und gedenken sowohl andere Homologe des Pyrrols als auch Pyrrolderivate der gleichen Reaction zu unterwerfen.

260. Ludwig Wolff: Ueber Acetal- und Diacetalamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 12. April.)

Im Anschluss an meine Untersuchungen[1]) über die Bildung von Ketinen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Verbindungen mit den Gruppen $\begin{matrix}-CO\\-CH(OH)\end{matrix}$ habe ich neuerdings versucht, die den Ketinen zu Grunde liegende Base $C_4H_4N_2$, das Pyrazin, (Aldin nach V. Meyer) aus Chloracetal darzustellen, indem ich letzteres mittelst Ammoniak in Acetalamin überführte, das bei der Abspaltung der Acetalgruppen die gesuchte Verbindung geben konnte.

[1]) Diese Berichte XX, 427.

Die bis jetzt erhaltenen Resultate machen es mir sehr wahrscheinlich, dass ich das Pyrazin bereits in Händen habe, wenn mir auch wegen der sehr schlechten Ausbeute an Base der absolut sichere Nachweis ihrer Existenz nicht gelungen ist.

Die kürzlich erschienene vorläufige Mittheilung von A. Wohl[1]), welche den gleichen Gegenstand behandelt, veranlasst mich, schon heute über das Ergebniss der Versuche kurz zu berichten.

Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetal. Wird Chloracetal mit dem 4—5 fachen Volumen bei 0° gesättigten Ammoniakwassers in Röhren 12—14 Stunden auf 130° erhitzt, so erhält man neben wenig unverändertem Chloracetal zwei neue Basen, Acetalamin und Diacetalamin, welche entsprechend den Gleichungen:

$$CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + NH_3 = CH_2NH_2.CH(OC_2H_5)_2 + HCl \text{ und}$$
$$2CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + NH_3 = NH(CH_2.CH(OC_2H_5)_2)_2 + 2HCl$$

entstehen und leicht von einander getrennt werden können. Zu diesem Zweck wird der braun gefärbte Röhreninhalt, der zuweilen aus 2 Schichten besteht, mit etwas Wasser verdünnt und 3—4 Mal mit Aether ausgeschüttelt, um Diacetalamin und Chloracetal aus der Lösung zu entfernen; aus letzterer scheidet man dann mittelst kohlensauren Kaliums das Acetalamin ab, welches nach sorgfältigem Trocknen mit Baryumoxyd sofort constant bei 163° überdestillirt; es bildet das Hauptproduct der Reaction. Der aetherische Extract, welcher nur kleine Mengen von Acetalamin enthält, wird direct der fractionirten Destillation unterworfen; bis 200° geht ein Gemisch von Chloracetal und Acetalamin über, dann steigt die Temperatur rasch auf 250°, und von 250—260° erhält man das Diacetalamin als gelb gefärbtes Oel, das zur völligen Reinigung nochmals bei vermindertem Druck destillirt werden muss.

Acetalamin $CH_2NH_2.CH(OC_2H_5)_2$ ist eine farblose, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht lösliche Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft Kohlensäure absorbirt; es siedet ohne Zersetzung bei 163° und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgender Analyse:

0.2227 g gaben 0.4421 g Kohlensäure und 0.2274 g Wasser.
0.1789 g gaben 17.3 ccm Stickstoff bei 22° und 750 mm Druck.

Ber. für $CH_2NH_2.CH(OC_2H_5)_2$		Gefunden
C	54.13	54.14 pCt.
H	11.27	11.34 »
N	10.52	10.77 »

Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag, mit Goldchlorid ein Oel, das bald zu gelben Täfelchen erstarrt.

[1]) Diese Berichte XXI, 616.

Das von Wohl bereits dargestellte Platinsalz krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in glänzenden, gelben Blättchen, welche nach der Formel $(CH_2NH_2 . CH(OC_2H_5)_2)_2PtCl_4$ zusammengesetzt sind; beim Eindampfen der wässrigen Lösung findet Zersetzung statt.

0.2743 g lufttrockner Substanz gaben beim Verbrennen 0.0791 g Platin. 0.2871 g gaben 0.1870 g Kohlensäure und 0.1060 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.78	28.83 pCt.
C	21.32	21.51 »
H	4.73	4.93 »

Gegen verdünnte Säuren ist das Acetalamin nicht beständig, denn seine schwefelsaure Lösung vermag schon nach mehrstündigem Stehen ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, eine Erscheinung, welche die freie Base nicht zeigt. Sehr rasch erfolgt diese Zersetzung beim Kochen der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, und zwar werden hierbei, wie ein mit 8 g Substanz ausgeführter Versuch zeigte, die Acetalgruppen fast quantitativ in Form von Alkohol abgespalten. Aus der resultirenden, braungefärbten Lösung, welche stark reducirt, versuchte ich den Aldehyd zu isoliren, indem ich die Flüssigkeit mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzte, allein schon bei gewöhnlicher Temperatur schieden sich alsbald braune harzige Massen ab, und nachfolgende Destillation mit Wasserdampf lieferte ein alkalisches Destillat, das ausser Ammoniak eine äusserst flüchtige, penetrant riechende Base enthielt. Das Goldsalz der letzteren ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in schwefelgelben Nädelchen; zu einer Untersuchung reichte die mir zu Gebote stehende Menge nicht aus.

Ein etwas besseres, wenn auch nicht völlig befriedigendes Resultat erzielte ich beim Erwärmen von Acetalamin mit wasserfreier Oxalsäure (im Verhältniss gleicher Moleküle). Werden beide Verbindungen in einer Retorte auf 110 — 120° erhitzt, so beginnt unter Bräunung der Masse eine lebhafte Einwirkung, und man erhält bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis 190° ein wasserhelles Destillat, in dem ausser Alkohol, Oxaläther u. s. w. eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Base nachgewiesen werden konnte, welche auf Lakmus neutral reagirt und aus ihrer wässrigen Lösung mittelst kohlensauren Kaliums als Oel abgeschieden wird.

Das Goldsalz, völlig verschieden von dem oben beschriebenen, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen, welche bei ca. 200° schmelzen; dasselbe scheint zu Folge einer Goldbestimmung nach der Formel $C_4H_4N_2 . (AuCl_3HCl)_2 + H_2O$ zusammengesetzt zu sein, doch möchte ich mir hierüber endgiltige Angaben vorbehalten.

Diacetalamin, $NH[CH_2 . CH(OC_2H_5)_2]_2$, siedet bei gewöhnlichem Druck mit geringer Zersetzung bei 258—260°, unter 5 cm Druck unzersetzt bei 173—174°. Es bildet eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, schwimmt auf Wasser und mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol, Aether und Chloroform. Es giebt mit dem 6—8 fachen Volumen kalten Wassers eine klare, stark alkalisch reagirende Lösung, die sich bei gelindem Erwärmen trübt und bei Steigerung der Temperatur einen grossen Theil der Base in Oeltropfen abscheidet; beim Erkalten der Flüssigkeit tritt wieder vollständige Lösung ein. Auch selbst sehr verdünnte Lösungen zeigen diese charakteristische Erscheinung.

Die Analyse der in vacuo destillirten Base ergab die Formel $NH[CH_2 . CH(OC_2H_5)_2]_2$.

0.2243 g gaben 0.4740 g Kohlensäure und 0.2218 g Wasser.

0.2353 g gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 14° und 759 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	57.83	57.63 pCt.
H	10.84	10.96 »
N	5.61	5.92 »

Mit verdünnter Schwefelsäure giebt die Base eine gelbe Lösung, welche sich beim Kochen braun färbt und dann Silberlösung zu reduciren im Stande ist; auch hier lassen sich im Reactionsproduct erhebliche Mengen von Alkohol nachweisen.

Das Platinsalz krystallisirt aus heissem Wasser in orangerothen Tafeln vom Schmelzpunkt 121°; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $[NH . (CH_2 . CH(OC_2H_5)_2]_2 . PtCl_4$.

0.2119 g gaben 0.1921 g Chlorsilber und 0.0458 g Platin.[1])

0.2119 g gaben 0.2445 g Kohlensäure und 0.1172 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.44	21.61 pCt.
Cl	23.47	23.35 »
C	31.73	31.47 »
H	6.16	6.14 »

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung findet eine Zersetzung statt, und es scheidet sich alsbald ein in heissem Wasser sehr schwer lösliches, in zinnoberrothen Nadeln krystallisirendes Platinsalz aus, das ich nicht näher untersucht habe.

Strassburg, im April 1888.

---

[1]) Ausgeführt nach der empfehlenswerthen Methode von Wallach, diese Berichte XIV, 753.

261. S. Kapf und O. Paal: Ueber den Phenacylbenzoylessigäther.[1])

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

(Eingegangen am 12. April.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns über den durch Einwirkung von Bromacetophenon (Phenacylbromid) auf Natracetessigäther[2]) entstandenen Acetophenonacetessigäther (Phenacylacetessigäther) und dessen Derivate. Es liess sich erwarten, dass die Natriumverbindung des durch die schönen Untersuchungen von Claisen und W. Wislicenus leicht zugänglich gewordenen Benzoylessigäthers mit Phenacylbromid in gleichem Sinne reagiren würde. In der That gelingt die Umsetzung der genannten Verbindungen glatt unter Bildung des Phenacylbenzoylessigäthers:

$$C_6H_5 . CO . \underset{\underset{CO_2 . C_2H_5}{|}}{CH}Na + C_6H_5 . CO . CH_2Br$$
$$= NaBr + C_6H_5 . CO . \underset{\underset{CO_2 . C_2H_5}{|}}{CH} . CH_2 . CO . C_6H_5$$

Wie früher berichtet (l. c.), lässt sich der Phenacylacetessigäther durch verdünnte Kalilauge in Phenacylacetessigsäure und diese in Phenacylaceton (Acetophenonaceton) überführen. Diese Reaction findet bei dem neuen Ester nicht statt, sondern die Kalilauge spaltet denselben unter Verseifung in Benzoësäure und Benzoylpropionsäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CO - \underset{\underset{CO_2 C_2H_5}{|}}{CH} . CH_2 . CO . C_6H_5 + 2KHO$$
$$= C_6H_5COOK + C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . COOK + C_2H_5 . OH.$$

Erhitzt man den Phenacylbenzoylessigäther mit alkoholischem Kali, so entsteht unter Abspaltung von Wasser und Alkohol das Kaliumsalz einer Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_3$, welche sich ganz wie die auf dieselbe Art aus dem Phenacylacetessigäther entstandene Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure, $C_{13}H_{10}O_3$, verhält (l. c.). Wie diese ist die neue Säure eine ungesättige Ketonsäure, die sich bei der Behandlung mit Mineralsäuren in eine Furfurancarbonsäure umlagert. Die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Ester lässt sich, wenn man die Eigenschaften der so enstehenden Säure und ihre

[1]) W. Staedel, diese Berichte XVI, 25, bezeichnet die Gruppe »$C_6H_5 CO . CH_2$.« mit dem Namen »Phenacyl-«.

[2]) Diese Berichte XVI, 2865; XVII, 913, 2756.

eigenthümliche Umlagerung unter dem Einflusse von Säuren berücksichtigt, durch folgende Formelgleichung ausdrücken:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.\dot{C}H.CO_2C_2H_5 + KHO \\ C_6H_5.CO.\dot{C}H_2 \end{array} = H_2O + C_2H_5OH + \begin{array}{l} C_6H_5.CO.\dot{C}H.CO_2K \\ C_6H_5.C{\equiv}C \end{array}$$

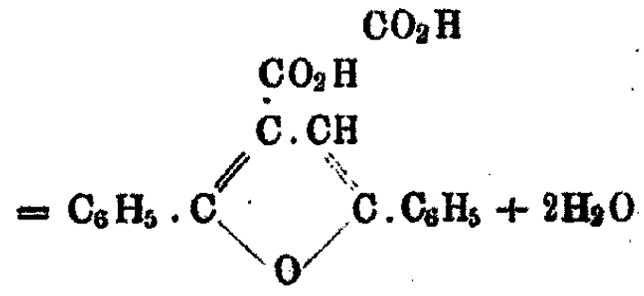
Wir bezeichnen die neue Substanz als Phenylacetylenbenzoylessigsäure. Auch bei der Destillation des Phenacylbenzoylessigesters beobachteten wir die Bildung dieser Säure. Ihre Entstehung auf diesem Wege ist leicht verständlich unter der Voraussetzung, dass sich bei der Destillation unter Wasserabspaltung zuerst der Ester der Phenylacetylenbenzoylessigsäure bildet, worauf das frei gewordene Wasser die Verseifung des Esters bewirkt.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.\dot{C}H.CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5.CO.CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CO.\dot{C}H.CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5.C{\equiv}C \end{array} + H_2O$$

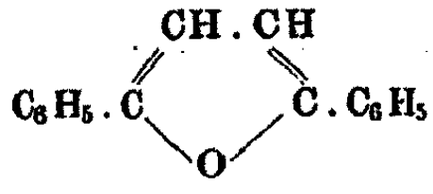
$$= \begin{array}{l} C_6H_5.CO.\dot{C}H.CO_2H \\ C_6H_5.C{\equiv}C \end{array} + C_2H_5.OH.$$

Die Phenylacetylenbenzoylessigsäure geht beim Erhitzen mit Mineralsäuren glatt in α-α-Diphenylfurfuran-β-carbonsäure über. Dieser Vorgang lässt sich in der Art deuten, dass die ungesättigte Ketonsäure intermediär unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Phenacylbenzoylessigsäure (Diphenacylcarbonsäure) übergehe, worauf dann in bekannter Weise Abspaltung der Elemente des Wassers in anderem Sinne und damit die Bildung des Furfuranderivates erfolge:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO.\dot{C}H.C{\equiv}C.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \dot{C}O_2H \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5CO.\dot{C}H.CH_2.CO.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \dot{C}O_2H \end{array}$$

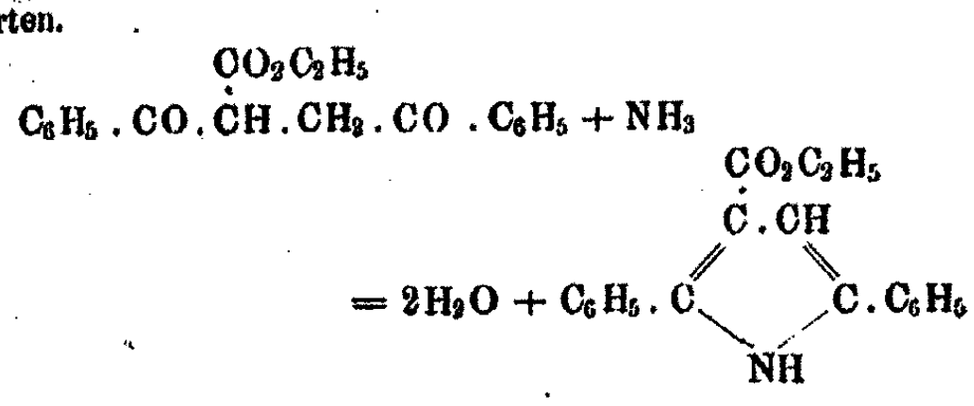


Wird Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit Salzsäure im geschlossenen Rohr über 100° erhitzt, so erfolgt die Umlagerung der Säure unter Kohlensäureabspaltung und man erhält Diphenylfurfuran



Dasselbe entsteht auch bei der Destillation der Phenylacetylenbenzoylessigsäure und der Diphenylfurfurancarbonsäure über erhitztem Zinkstaub.

Wie zu erwarten war, liefert der Phenacylbenzoylessigester auch Pyrrolderivate. Durch Behandlung des Esters mit alkoholischem Ammoniak ging derselbe in α-α-Diphenylpyrrol-β-carbonsäureester über, den wir durch Verseifung in die entsprechende Säure überführten.



Phenacylbenzoylessigäther.

Trägt man Phenacylbromid in eine alkoholische Lösung des Natriumbenzoylessigäthers ein, so scheidet sich Bromnatrium ab und nach kurzem Erwärmen ist die Umsetzung beendigt. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser, so sondert sich der Ester als schweres, braun gefärbtes Oel ab, das mit Aether extrahirt und mit kohlensaurem Kali getrocknet wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt der Rückstand zu einer Krystallmasse, die durch Waschen mit wenig Alkohol von geringen, öligen Bemengungen befreit wird.

Die neue Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich, besonders in der Wärme, in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Besonders schön krystallisirt der Ester beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in Aether oder Benzol-Ligroïn in grossen, durchsichtigen, wohlausgebildeten Krystallen, die bei 55—58° schmelzen und auch in vacuo nicht unzersetzt destillirbar sind.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$
C	73.78	73.55 pCt.
H	5.83	5.80 »

Behandelt man feingepulverten Phenacylbenzoylessigäther mit verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, so spaltet er sich in äquimoleculare Mengen der Kalisalze der Benzoësäure und der Benzoylpropionsäure. Die Verseifung geht nur langsam vor sich, Zusatz von etwas Alkohol beschleunigt dieselbe. Nach beendigter Verseifung wird die alkalische Lösung filtrirt und das Filtrat angesäuert. Die ausgefällten Säuren werden abfiltrirt und mit verdünnter Sodalösung behandelt. Dabei bleibt eine krystallinische Substanz, die wir noch nicht näher untersucht haben, in geringer Menge ungelöst zurück.

Dieselbe wird von der Lösung durch Filtration getrennt und aus dem Filtrat die Säuren wieder ausgefällt. Letztere trennt man durch Destillation im Wasserdampfstrom, so lange sich Benzoësäure ver-

flüchtigt, die im Destillat leicht als solche nachgewiesen werden konnte. Die mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtige Benzoylpropionsäure wurde aus Wasser umkrystallisirt und analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$
C	67.02	67.41 pCt.
H	5.76	5.61 »

Hat man für die Verseifung nicht durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigten Phenacylbenzoylessigester angewendet, so bleibt auch bei langer Einwirkung des Alkalis ein ungelöster, fester Rückstand, allerdings nur in geringer Menge. Durch Umkrystallisiren desselben aus Benzol-Ligroïn lässt sich ein in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 142—145° krystallisirender Körper gewinnen, der einer Analyse zufolge Diphenacylbenzoylessigester:

$$C_6H_5.CO.C\begin{array}{l}<CH_2.CO.C_6H_5\\ \phantom{<}CH_2.CO.C_6H_5\end{array}$$
$$\phantom{C_6H_5.CO.C<}|$$
$$\phantom{C_6H_5.CO.C<}CO_2C_2H_5$$

zu sein scheint.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$
C	75.39	75.70 pCt.
H	5.87	5.61 »

Wir werden über dieses neue Triketonderivat demnächst ausführlicher berichten.

Phenylacetylenbenzoylessigsäure.

Eine heisse alkoholische Lösung des Phenacylbenzoylessigäthers reagirt mit überschüssigem, concentrirtem alkoholischem Kali unter starker Erwärmung. Nach kurzer Zeit ist die Mischung zu einem Krystallbrei des gelbgefärbten Kaliumsalzes der neuen Säure erstarrt. Durch Waschen mit Alkohol und Aether wird dasselbe gereinigt und in heissem Wasser gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Ketonsäure als schwerer, gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt 80—85 pCt. der Theorie.

Dieselbe Säure erhält man auch direct bei der Destillation des Phenacylbenzoylessigesters im luftverdünnten Raume (bei 40 mm Druck) als eine bei 270—280° siedende, schnell krystallinisch erstarrende Masse, die durch Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande dargestellt werden kann. Die Ausbeute beträgt nur 20 pCt. der theoretischen Menge. Der grössere Theil des Esters verwandelt sich in eine nicht flüchtige, feste, pechartige Masse. Die Phenylacetylenbenzoylessigsäure ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Sie krystallisirt in

seideglänzenden Nadeln (aus Benzol in Blättchen) von leuchtend gelber Farbe. Die gelbe Farbe ist jedenfalls der Substanz eigenthümlich, denn sie ändert sich auch nach vielfachem Umkrystallisiren nicht in ihrer Intensität, desgleichen sind auch die meisten Salze der Säure gelb.

Die Verbindung schmilzt bei 135° und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen in kleinen Mengen unter geringer Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}O_3$
C	77.33	77.27 pCt.
H	4.65	4.54 »

Mit Phenylhydrazin verbindet sich die Säure unter Wasserabspaltung. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Phenylhydrazinverbindung im krystallisirten Zustande zu erhalten und haben wir daher vorläufig von einer Analyse derselben abgesehen.

Das Kaliumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem. Es krystallisirt daraus in gelben, äusserst dünnen, langen, biegsamen Nadeln oder Fäden, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{11}O_3K.2H_2O$
H_2O	10.75	10.65 pCt.

In heissem Alkohol ist das Kalisalz ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben, kurzen Nadeln. In überschüssigem Alkali ist es vollkommen unlöslich. Eine wässerige Lösung des Kalisalzes giebt mit Calciumchlorid und Baryumchlorid gelbe, flockige, vollkommen unlösliche Niederschläge, Mangansulfat und Quecksilberchlorid erzeugen voluminöse, chamoisfarbige Fällungen, mit Kupfersulfat entsteht ein gelbgrüner, mit Silbernitrat ein gelber, rasch sich schwärzender Niederschlag.

α-α'-Diphenylfurfuran-β-carbonsäure.

Behufs Darstellung derselben kocht man Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit rauchender Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, oder man übergiesst die Säure mit absolutem Alkohol und leitet unter Erwärmen gasförmige Salzsäure ein. Nach kurzer Zeit ist die gelbe Farbe der Ketonsäure verschwunden und an ihre Stelle die weisse des Furfuranderivates getreten. Damit ist die Umsetzung, die sich quantitativ vollzieht, beendet. Das Reactionsproduct löst man in stark verdünntem Alkali, filtrirt und krystallisirt die aus der Lösung durch Säuren gefällte Diphenylfurfurancarbonsäure aus verdünntem Alkohol, aus welchem sie in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 217° anschiesst. Die Säure destillirt fast unzersetzt, ist unlöslich in Wasser und Petroläther, ziemlich leicht löslich in der Wärme in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol.

Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht glatt Benzoësäure. Andere aromatische Oxydationsproducte konnten nicht nachgewiesen werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}O_3$
C	77.43	77.27 pCt.
H	4.58	4.54 »

Das Natriumsalz ist leicht löslich in warmem Wasser, durch überschüssiges Alkali wird es in feinen Nadeln gefällt, die aus heissem Alkohol, in dem sie sich leicht lösen, umkrystallisirt, in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten wurden.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{11}O_3Na$
Na	8.27	8.05 pCt.

Das Ammonsalz konnte durch Eindampfen einer ammoniakalischen Lösung der Säure nicht erhalten werden. Es tritt dabei vollkommene Dissociation ein.

Eine wässerige Lösung des Natriumsalzes giebt mit Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Zinkchlorid, Quecksilberchlorid, Manganchlorid und Silbernitrat weisse, flockige, auch in heissem Wasser fast unlösliche Salze (das Silbersalz ist sehr lichtbeständig), mit Baryumchlorid wurde ein weisser, gallertähnlicher Niederschlag erhalten, mit Eisensulfat entsteht eine hellrothbraune, mit Eisenchlorid eine schmutzigrothe, mit Kupfersulfat eine hellgrüne Fällung. Der Aethylester wurde erhalten durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine kochende, alkoholische Lösung der Säure. Er krystallisirt aus Aether in prachtvollen, grossen Krystallen vom Schmelzpunkt 82°.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{16}O_3$
C	77.70	78.08 pCt.
H	5.56	5.48 »

α-α'-Diphenylfurfuran

bildet sich bei 2—3 stündigem Erhitzen von Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150—160°. Das krystallinische Reactionsproduct besteht aus Diphenylfurfuran neben wenig Diphenylfurfurancarbonsäure, andere Producte entstehen dabei nicht. Von ersterem erhielten wir bis zu 70 pCt. der theoretischen Ausbeute. Zur Trennung der beiden Körper behandelt man die Masse mit verdünntem wässerigem Alkali in der Wärme und filtrirt von dem ungelöst bleibenden Diphenylfurfuran ab, das durch Destillation und Umkrystallisiren gereinigt wird. Es entsteht ferner bei der Destillation der Phenylacetylenbenzoylessigsäure und der Diphenylfurfurancarbonsäure über erhitztem Zinkstaub. Das Destillationsproduct ist anfangs ölig, erstarrt aber bald krystallinisch. Durch

Umkrystallisiren wird es von geringen öligen Beimengungen befreit. Die Ausbeute beläuft sich nur auf 20—25 pCt. der Theorie.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Diphenylfurfuran ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich, besonders in der Wärme, in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroïn. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, grossen, langgestreckten, starkglänzenden Blättern oder flachen Nadeln, die bei 91° schmelzen und bei 343—345° vollkommen unzersetzt destilliren, sich aber mit Wasserdämpfen nur schwierig verflüchtigen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{12}O$
C	87.06	87.27	87.27 pCt.
H	5.62	5.42	5.45 »

α-α'-Diphenylpyrrol-β-carbonsäureäther

wird erhalten durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Phenacylbenzoylessigäther. Letzterer löst sich anfangs klar in der Flüssigkeit auf, nach mehrtägigem Stehen beginnt die Ausscheidung des Pyrrolderivates in gelben, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die durch Umkrystallisiren aus Eisessig von amorphen Beimengungen befreit werden. Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, leichter in heissem Eisessig, aus dem sie sich in gelben, glänzenden, langen Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 217° abscheidet. Wir erhielten ungefähr 30 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}NO_2$
C	77.99	78.35 pCt.
H	5.79	5.84 »

α-α'-Diphenylpyrrol-β-carbonsäure.

Fein gepulverter Diphenylpyrrolcarbonsäureester wurde in überschüssiges, alkoholisches Kali eingetragen und bis zur vollständigen Lösung des Esters erhitzt. Die Lösung wird hierauf stark mit Wasser verdünnt, filtrirt und angesäuert. Die neue Säure fällt in gelben Flocken aus, die sich ziemlich schwer in heissem Alkohol, leichter in siedendem Eisessig lösen. Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in orangegefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 261°, die sich gegen Mineralsäuren sehr beständig erwiesen. Aus diesem Grunde zeigte auch weder die Säure noch ihr Ester die für die meisten Pyrrolderivate charakteristische Fichtenspanreaction.

Die Diphenylpyrrolcarbonsäure sublimirt unter starker Zersetzung. Diphenylpyrrol entsteht hierbei nicht. Die Säure verhält sich dem-

nach durchaus analog der von dem Einen von uns und L. Lederer[1]) aus Phenacylacetessigester dargestellten α-α'-Methylphenylpyrrol-β-carbonsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$
N	5.21	5.32 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

262. J. Weller: Ueber Xylylphosphorverbindungen und über Toluphosphinsäuren.

[Zweite Mittheilung[2]).]

[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. April.)

In meiner ersten Mittheilung habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von *m*-Xylol und Phosphorchlorür zwei isomere Xylylphosphorchlorüre entstehen, aus denen sich leicht eine Reihe von Derivaten erhalten lassen. Ich habe einige derselben weiter untersucht und die gleiche Reaction mit *p*-Xylol ausgeführt, wodurch ich das hier der Natur des *p*-Xylols entsprechend einheitliche *p*-Xylylphosphorchlorür erhielt.

m-Toluphosphinsäuren, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO.OH\\PO(OH)_2\end{cases}$.

Durch Oxydation der α- und β-*m*-Xylylphosphinsäure durch übermangansaures Kalium erhielt ich, wie früher angegeben, zwei isomere Toluphosphinsäuren. Die Stellung der Carboxylgruppe ist bei der α-aus 1, 3, 4-Xylylphosphinsäure entstehenden Säure zweifelhaft, da verschiedene Säuren entstehen können, je nachdem das in der Para- oder in der Orthostellung zum Phosphinsäurerest stehende Methyl oxydirt wird, während der, aus der β-*m*-Xylylphosphinsäure entstehenden Toluphosphinsäure, nur die Stellung $\overset{1}{C}H_3$, $CO.\overset{3}{O}H$, $PO(\overset{5}{O}H)_2$ zukommen kann, wenn die Stellung der Seitenketten in der nicht oxydirten Säure 1, 3, 5 ist, wie dies kaum anders angenommen werden

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2591.

[2]) Diese sowie die erste Mittheilung (diese Berichte XX, 1718) sind ein Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers. Rostock 1888.

kann. Die Eigenschaften der freien Säuren sind schon früher beschrieben; ich habe noch einige Derivate derselben dargestellt.

α-Toluphosphinsaures Blei. Das saure Salz $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO.OH\\PO_2O_2Pb\end{cases} + H_2O$ wird erhalten, wenn man zu der mit Essigsäure angesäuerten wässrigen Lösung der Toluphosphinsäure essigsaures Blei setzt und den sofort ausfallenden weissen, käsigen Niederschlag aus verdünnter heisser Essigsäure umkrystallisirt. Es bildet dann durchsichtige Nadeln, die in Wasser fast unlöslich sind.

0.4830 g Substanz verloren bei 110° 0.0195 g Wasser.

0.2275 g wie oben getrocknete Substanz gaben 0.1663 g $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.1	4.4 pCt.
Pb	48.9	49.1 »

α-Toluphosphinsaures Silber, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO.OAg\\PO(OAg)_2\end{cases}$ wird auf Zusatz von Silbernitrat zu der vermittelst Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure, als weisser, amorpher, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag erhalten. In Salpetersäure wie in Ammoniak ist das Salz leicht löslich.

0.2350 g Substanz gaben 0.1885 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	60.05	60.20 pCt.

Versetzt man eine Lösung der freien α-Toluphosphinsäure mit salpetersaurem Silber, so entsteht ebenfalls ein Niederschlag, der wahrscheinlich ein saures Salz ist.

β-Toluphosphinsaures Silber, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO.OAg\\PO(OAg)_2\end{cases}$. Das Salz wird in derselben Weise wie das der α-Säure erhalten und gleicht demselben völlig.

0.2104 g Substanz gaben 0.1681 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	60.05	59.87 pCt.

β-Toluphosphinsäurechlorid, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\COCl\\POCl_2\end{cases}$. Zur Darstellung dieses Chlorides erwärmt man im Destillirkölbchen ein Gemisch von 1 Molekül β-Toluphosphinsäure mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid und fractionirt die erhaltene Flüssigkeit im luftverdünnten Raum. Das Chlorid geht dann bei 249° unter einem Druck von 147 mm als dicke ölige Flüssigkeit über, die auch unter — 16° ab-

gekühlt nicht fest wird und sich mit Wasser unter Rückbildung von *β-m*-Toluphosphinsäure leicht zersetzt.

0.4735 g Substanz gaben 0.7491 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39.20	38.90 pCt.

p-Xylylphosphorchlorür, $C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{PCl_2}$.

Chloraluminium wirkt auf ein Gemisch von Phosphorchlorür und *p*-Xylol leicht ein. Verfährt man in genau derselben Weise wie beim *m*-Xylylphosphorchlorür angegeben (diese Berichte XX, 1720), so erhält man das *p*-Xylylphosphorchlorür als wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die bei 253—254° siedet und bei —30° zu farblosen Nadeln erstarrt. Das specifische Gewicht desselben ist 1.25 bei 18° auf Wasser von derselben Temperatur bezogen. Die Analyse ergab:

0.3945 g Substanz gaben 0.5414 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	34.29	34.05 pCt.

p-Xylylphosphortetrachlorid, $C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{PCl_4}$ wird leicht durch Zuleiten eines langsamen Chlorstromes zu dem abgekühlten Chlorür erhalten und bildet (im Gegensatz zu dem 1, 3, 4-*m*-Xylylphosphortetrachlorid) eine farblose oder schwach gelbe krystallinische Masse, die bei etwa 60° schmilzt. Es raucht stark an der Luft und geht mit Wasser leicht in das

p-Xylylphosphoroxychlorid, $C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{POCl_2}$ über, das jedoch bequemer durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das Tetrachlorid erhalten wird:

$$C_8H_9PCl_4 + SO_2 = C_8H_9POCl_2 + SOCl_2.$$

Es bildet eine dickliche farblose Flüssigkeit, die bei 280—281° siedet und das spec. Gew. 1.31 bei 18° besitzt.

0.3884 g Substanz gaben 0.4954 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	31.84	32.04 pCt.

Durch Erwärmen mit Wasser geht es in die *p*-Xylylphosphinsäure über.

p-Xylylphosphinige Säure, $C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{PO_2H_2}$. Die Säure wird leicht durch Zersetzung des Clorürs mit heissem Wasser erhalten, krystallisirt aber sehr schwer.

p-Xylylphosphinsäure, $C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{PO(OH)_2}$. Diese schön krystallisirende Verbindung wird der vorhergehenden entsprechend durch

Zersetzung von *p*-Xylylphosphortetrachlorid oder -oxychlorid vermittelst Wasser erhalten und scheidet sich beim Erkalten des eventuell durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirten Filtrats in farblosen Nadeln aus.

0.1294 g Substanz gaben 0.0652 g Wasser und 0.2420 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	51.61	51.30 pCt.
H	5.94	6.2 »

Die Säure schmilzt bei 179—180°, ist in Wasser mässig leicht, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich und zerfällt beim Erhitzen unter theilweisem Verkohlen in Metaphosphorsäure und *p*-Xylol:

$$C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{PO_3H_2} = C_6H_4(CH_3)_2 + HPO_3.$$

Saures *p*-xylylphosphinsaures Kalium, $C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{PO_3HK}$ wird durch Neutralisiren eines Theiles der Säure mit Kalilauge und Zusatz eines Ueberschusses der Säure, Verdampfen und Behandeln der abgeschiedenen Krystalle mit Alkohol erhalten, der etwa mit auskrystallisirte freie Säure löst, dagegen auf das Salz ohne Wirkung ist.

0.2560 g Substanz gaben 0.2783 g K_2PtCl_6.

	Berechnet	Gefunden
H	17.41	17.72 pCt.

Die *p*-Xylylphosphinsäure bildet also nicht wie die *p*-Tolylphosphinsäure ein übersaures Kaliumsalz.

p-Xylylphosphinsaures Baryum, $C_6H_3<^{(CH_3)_2}_{PO_3Ba}$ scheidet sich beim Erhitzen der mit Chlorbaryum versetzten wässrigen Lösung der Säure in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die sich beim Erkalten wieder lösen.

0.2685 g Substanz gaben 0.1940 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	42.66	42.59 pCt.

p-Nitroxylylphosphinsäure, $C_6H_2<^{(CH_3)_2}_{NO_2}_{PO(OH)_2}$. Die *p*-Xylylphosphinsäure lässt sich leicht durch Eintragen in rauchender Salpetersäure nitriren. Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich nichts aus (wie dies beim Nitriren der *m*-Xylylphosphinsäuren der Fall ist), dampft man aber ein, so krystallisirt die Nitrosäure in fast farblosen Nadeln aus. Dieselben sind in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, schmelzen bei 224° und verpuffen im Reagensrohr über der Flamme erhitzt.

0.1775 g Substanz gaben bei 750 mm Druck und 22° 9.5 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	6.06	5.09 pCt.

p-Toluphosphinsäure, $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\CH_3\\PO(OH)_2\end{cases}$. Durch Behandeln mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung lässt sich eine Methylgruppe der *p*-Xylylphosphinsäure ebenso leicht oxydiren, wie dies bei den *m*-Säuren der Fall ist. Die Ausführung ist ganz dieselbe wie früher angegeben. Nach erfolgter Oxydation und nach Entfernung des abgeschiedenen Mangansuperoxyds verdampft man zur Trockne, versetzt mit conc. Salzsäure und zieht die breiförmige Masse mit einem Gemisch von 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether aus. Aus dem Filtrat krystallisirt die Säure beim Verdunsten sogleich aus und wird durch Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Wasser gereinigt. Sie bildet dann farblose oder schwach gelb gefärbte feine Nadeln, die bei 278° schmelzen.

0.2123 g Substanz im Platinschiffchen mit Platinmohr verbrannt gaben 0.0836 g Wasser und 0.3466 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	44.44	44.50 pCt.
H	4.17	4.40 »

Die *p*-Toluphosphinsäure ist eine leicht krystallisirende Verbindung, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether fast garnicht löslich ist. Beim Erhitzen im Reagensrohr zersetzt sie sich unter theilweiser Verkohlung in *p*-Toluylsäure und Metaphosphorsäure:

$$C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\CH_3\\PO(OH)_2\end{cases} = C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\CH_3\end{matrix} + HPO_3.$$

p-Toluphosphinsäurechlorid, $C_6H_3\begin{cases}CO.Cl\\CH_3\\POCl_2\end{cases}$. Die Verbindung wird wie die isomeren Chloride unter Anwendung von *p*-Toluphosphinsäure erhalten und bildet eine farblose Krystallmasse, die bei 62° schmilzt, an der Luft raucht und durch Wasser leicht wieder in die ursprüngliche Säure übergeht.

0.2605 g Substanz gaben 0.4104 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39.20	39.11 pCt.

Das *p*-Toluphosphinsäurechlorid ist also wie das Chlorid der Benzophosphinsäure fest, während die isomeren Chloride der Metareihe flüssig sind.

Mit Darstellung der Xylylphosphorchlorüre sind nunmehr folgende homologe aromatische Phosphorchlorüre dargestellt und untersucht:

		Schmp.	Sdp.
Phenylphosphorchlorür (Phosphenylchlorid) . . .		flüssig	220°
Tolylphosphorchlorür	Ortho	flüssig	244°
	Para	25°	245°
Xylylphosphorchlorür	Meta (1. 3. 4)	flüssig	256°
	Meta (Gemisch von 134 u. 135)	flüssig	256°
	Para 1. 4. 2	—30°	254°

Wahrscheinlich wird man auch in die meisten anderen aromatischen Kohlenwasserstoffe in gleicher Weise den Phosphorchlorürrest einführen können, so dass sich derartige Chloride fast eben so leicht erhalten lassen werden wie die Sulfosäuren.

Aachen, im April 1888.

---

263. Ad. Schenk und A. Michaelis: Ueber phosphorhaltige Derivate des Dimethylanilins und über Quecksilberdimethylanilin.

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

(Eingegangen am 13. April.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist ausgeführt, dass sich durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phosphorchlorür leicht aromatische Phosphorchlorüre erhalten lassen. Da nun das Dimethylanilin sich bei vielen Reactionen wie ein Kohlenwasserstoff verhält, so war es nicht unwahrscheinlich, dass sich auch in dieses der Phosphorchlorürrest PCl_2 einführen lasse. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt; die Einwirkung erfolgt so glatt, dass sich die Verbindung $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{PCl_2}$ oder das Dimethylamidophosphenylchlorid (Dimethylanilinphosphorchlorür) sehr leicht und in grosser Menge erhalten lässt.

Dimethylamidophosphenylchlorid, $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{PCl_2}$.

100 g Phosphorchlorür wurden mit 70 g Dimethylanilin gemischt, was ohne Wärmeentwicklung erfolgt, und 20 g sublimirtes reines Aluminiumchlorid unter Abkühlen in kleinen Antheilen allmählich eingetragen, wobei ziemlich heftige Reaction eintritt. Alsdann wurde das

Ganze etwa 8 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und die ölige Flüssigkeit nach dem Erkalten dreimal mit (unter 100° siedendem) Petroleumäther ausgeschüttelt, bis der Rückstand fast fest geworden war. Die klare Flüssigkeit wurde darauf im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand abgekühlt, worauf das Dimethylamidophosphenylchlorid in grossen dünnen, schön ausgebildeten Tafeln auskrystallisirte. Dasselbe wurde mit reinem, trockenem Petroleumäther abgewaschen, in wasserfreiem Aethyläther gelöst und die durch Absetzen (nicht Filtriren) geklärte Lösung aus dem Wasserbade, zuletzt im Vacuum, abdestillirt. Das Dimethylamidophosphenylchlorid hinterbleibt dann als ölige Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit grosskrystallinisch erstarrt. Es ist bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar und siedet auch unter vermindertem Druck unter theilweiser Zersetzung. Der Siedepunkt liegt unter 120 mm Druck bei 250°. Die Analyse der Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	43.23	43.49 pCt.
H	4.52	4.83 »
P	13.98	13.57 »
Cl	31.94	32.20 »

Das Dimethylamidophosphenylchlorid, $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{PCl_2}$, bildet eine aus dünnen Tafeln bestehende, schwach gelbe Krystallmasse, die bei 66° schmilzt, im reinen Petroleumäther sehr schwer, in Aether etwas leichter, in Benzol und Phosphorchlorür leicht löslich ist. Im festen Zustande an der Luft allmählich zerfliessend, ist es in Lösung sehr empfindlich gegen die geringste Menge von Feuchtigkeit, so dass die klare Lösung sich schon beim Umgiessen unter Ausscheidung eines weissen Pulvers, wahrscheinlich aus dem Chlorhydrat $C_6H_4<^{N(CH_3)_2HCl}_{PCl_2}$ bestehend, trübt. Von Wasser wird es leicht und unter erheblicher Wärmeentwicklung gelöst, indem sich ein intensiver Geruch nach einem Phosphin verbreitet, dessen Isolirung jedoch noch nicht gelungen ist. Dampft man die Lösung ein, so erhält man ein dickes Oel, aus dem sich direct nichts Krystallinisches erhalten lässt. Wird dasselbe mit Natronlauge oder kohlensaurem Natrium behandelt, ausgeschiedenes Dimethylanilin durch Ausschütteln mit Aether entfernt, eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, so erhält man leicht das

Dimethylamidophosphenyligsaure Natrium,

$$C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{PO_2HNa} + 2H_2O,$$

in grossen, wohlausgebildeten Krystallen. Dieses Salz lässt sich in grossen Mengen als Nebenproduct aus der fast festen Masse, die beim

Ausschütteln des Rohproductes mit Petroleumäther hinterbleibt, erhalten. Dieselbe besteht neben salzsaurem Dimethylanilin [1]) aus einer Doppelverbindung von Dimethylamidophosphenylchlorid und Chloraluminium, und liefert beim Zersetzen mit Wasser und Zusatz von Natronlauge freies Dimethylanilin und das oben angegebene Natriumsalz in reichlicher Menge. Man destillirt zunächst das abgeschiedene Dimethylanilin mit Wasserdämpfen über, dampft den Rückstand ein und zieht ihn mit heissem Alkohol aus. Das dimethylamidophosphenyligsaure Natrium geht dann in Lösung und lässt sich durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht völlig rein erhalten. Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	14.80	14.62 pCt.
C	39.47	39.70 »
H	6.18	5.96 »

Eine Natriumbestimmung des wasserfreien Salzes ergab ferner:

	Berechnet	Gefunden
Na	11.1	10.76 pCt.

Dimethylamidophosphenylige Säure, $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{PO_2H_2}$.

Zur Darstellung dieser Säure versetzt man die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit essigsaurem Blei, bis kein Niederschlag mehr entsteht, wäscht das ausgefällte Bleisalz völlig aus, trocknet es bei 100° und zersetzt dasselbe, in absolutem Alkohol vertheilt, mit Schwefelwasserstoff. Beim Verdampfen des Filtrats krystallisirt dann die dimethylamidophosphenylige Säure in weissen Nadeln aus. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	51.86	51.75	51.78 pCt.
H	6.49	6.85	6.64 »

Die Säure schmilzt bei 162°, ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich und wird durch Erhitzen der rein wässerigen, oder noch schneller der mit Salzsäure versetzten Lösung sehr leicht in Dimethylanilin und phosphorige Säure zersetzt, während sie in alkalischer und auch in alkoholischer Lösung sehr beständig ist.

$$C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{PO_2H_2} + H_2O = C_6H_5N(CH_3)_2 + H_3PO_3.$$

Erhitzt man die Säure für sich, so entsteht nicht, wie dies bei der phosphenyligen Säure, $C_6H_5PO_2H_2$, und deren Homologen der

[1]) Bei der Einwirkung von PCl_3 auf $C_6H_5N(CH_3)_2$ wird die gebildete Salzsäure natürlich nicht in freiem Zustande entwickelt, sondern bildet öliges salzsaures Dimethylanilin.

Fall ist, ein Phosphin, hier $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{PH_2}$, und die entsprechende Phosphinsäure, sondern es bilden sich die Zersetzungsproducte der ersteren, Dimethylanilin, freier Phosphor und Phosphorwasserstoff:

$$3C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{PH_2} = 3C_6H_5N(CH_3)_2 + P_2 + PH_3,$$

während die Phosphinsäure in Dimethylanilin und Metaphosphorsäure zerfällt. Zum Nachweis der Bildung von Phosphorwasserstoff wurde ein Theil der Säure in einer kleinen Retorte zersetzt, die ganz mit Kohlensäure gefüllt und mit einem Kalilauge enthaltenden Apparat, wie er zur Stickstoffbestimmung angewandt wird, verbunden war. Es liess sich dann das getheilte Rohr des Apparates mehrmals mit reinem Phosphorwasserstoff füllen, der an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt werden konnte. Das gebildete Dimethylanilin erwies sich, nachdem es durch Auflösen in Salzsäure, Filtriren und Abscheiden mit Natronlauge von aufgelösten und mit überdestillirtem freiem Phosphor befreit war, einer Stickstoffbestimmung nach völlig rein.

Dimethylamidophenylphosphinsäure, $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{PO(OH)_2}$.

Durch Behandeln der wässerigen Lösung des Dimethylamidophosphenylchlorids mit Chlor oder Brom lässt sich diese Verbindung nicht erhalten. Nach mehreren Versuchen, dieselbe darzustellen, fanden wir zuletzt die Oxydation des dimethylphosphinigsauren Natriums mit Quecksilberchlorid am zweckmässigsten. Eine alkoholische Lösung des Salzes wird mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid versetzt, eine Zeit lang erhitzt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, von etwas gebildetem Schwefelquecksilber abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet. Es hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die allmählich zu Krystallen erstarrt, welche man auf porösen Thonplatten von der Mutterlauge befreit und aus wenig Alkohol umkrystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
C	47.73	47.80 pCt.
H	5.95	5.85 »

Die Säure schmilzt bei 133°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und zerfällt in wässeriger Lösung, wie es scheint, ebenso leicht wie die dimethylamidophosphenylige Säure.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit der oben beschriebenen freien Säuren in wässiger Lösung, die keine der bis jetzt bekannten aromatischen Phosphorverbindungen, bei denen der Phosphor in den aroma-

tischen Kern eingreift, zeigt, hielten wir es für nothwendig, die Formel $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{PCl_2}$ durch weitere Argumente zu stützen, obgleich durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Dimethylanilin kaum eine andere Verbindung von der durch die Analyse nachgewiesenen empirischen Formel $C_8H_{10}NPCl_2$ entstehen kann. Ein ganz allgemeiner Weg zur Darstellung aromatischer Phosphorverbindungen ist bekanntlich der, Phosphorchlorür auf die entsprechenden aromatischen Quecksilberverbindungen einwirken zu lassen. Das Chlorid $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{PCl_2}$ musste also durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdimethylanilin $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2Hg$ entstehen, eine Verbindung, die bis jetzt noch nicht erhalten ist. Da uns dieselbe auch aus anderen Gründen von Interesse erschien, so versuchten wir sie darzustellen, was uns auch leicht nach der Methode von Dreher und Otto gelang.

p-Quecksilberdimethylanilin, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2Hg$, Dimethylamidoquecksilberdiphenyl.

100 g in bekannter Weise durch Bromirung von Dimethylanilin in Eisessiglösung erhaltenes *p*-Bromdimethylanilin wurden in 70 g gewöhnlichem, bei 140° siedenden Steinkohlentheerxylol gelöst, mit $^1/_{10}$ Vol. Essigester versetzt und das Ganze mit $1^1/_2$ pCt. Natriumamalgam, das die doppelte der berechneten Menge von Natrium enthielt, 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der dann durch Ausscheidung fester Körper fast erstarrte Kolbeninhalt wurde einigemal mit Benzol ausgezogen, das Filtrat bei 100° zuletzt unter vermindertem Druck zum grössten Theil abdestillirt, und die zurückbleibende Flüssigkeit zur Krystallisation hingestellt. Nach kurzer Zeit hatten sich in der That eine Menge schwach gelb gefärbter Nadeln abgeschieden, die durch Abgiessen, Abpressen vermittelst Filtrirpapiers und Umkrytsallisiren aus heissem Benzol leicht rein erhalten werden konnten. Die glänzenden Krystalle wurden aber beim Liegen an der Luft rasch trübe und zerfielen zu einem weissen Pulver, indem die Verbindung, ähnlich wie das Triphenylmethan mit 1 Mol. Benzol krystallisirt, das an der Luft leicht abgegeben wird. Dass die erhaltene Substanz in der That das gesuchte Quecksilberdimethylanilin war, zeigte eine Quecksilberbestimmung, die in der Weise ausgeführt wurde, dass eine gewogene Menge der Substanz in concentrirter Salzsäure gelöst, einige Zeit gekocht, mit Wasser verdünnt und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde.

0.9050 g Substanz gaben 0.4800 g Schwefelquecksilber.

	Berechnet	Gefunden
Hg	45.5	45.7 pCt.

Das Quecksilberdimethylanilin schmilzt bei 169°, ist in Alkohol und Aether sehr schwer, in Benzol und namentlich Chloroform sehr leicht löslich. Aus Benzol sowie aus einer Mischung von Benzol und Alkohol krystallisirt es immer mit 1 Mol. Benzol, aus Chloroform rein in farblosen durchsichtigen Krystallen, die sich jedoch an der Luft sehr leicht oberflächlich grün färben. Die Verbindung ist ihrer Zusammensetzung entsprechend eine Base, löst sich daher leicht auch in verdünnter Salzsäure, und wird, wenn jede Erwärmung vermieden, durch Natronlauge als weisser krystallinischer Niederschlag unverändert wieder ausgefällt. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird die Verbindung zersetzt. Trägt man dieselbe feingepulvert in Phosphorchlorür ein, so erfolgt unter Erwärmung sogleich Reaction; um dieselbe zu vervollständigen, wurde das Ganze noch einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 120° erhitzt, von dem ausgeschiedenen festen Körper abgegossen und aus dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb alsdann ein fester in gelben Tafeln krystallisirender Körper, der alle Eigenschaften der durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Dimethylanilin und Phosphorchlorür entstehenden Verbindung besass. Damit ist einerseits sicher nachgewiesen, dass die fragliche Verbindung Dimethylamidophosphenylchlorid ist und andererseits, dass (wie dies von vornherein wahrscheinlich war) Phosphor und Stickstoff in der *Para*-Stellung zu einander stehen.

Die leichte Zersetzbarkeit der dimethylamidophosphinigen Säure und der Dimethylamidophosphinsäure ist also als Thatsache hinzunehmen. Dieselbe kommt jedoch nur denjenigen Verbindungen zu, die neben $N(CH_3)_2$ im aromatischen Kern ein Phosphor- und Sauerstoff, resp. Hydroxyl haltiges Radical enthalten. Ersetzt man z. B. die beiden Chloratome des Dimethylamidophosphenylchlorids durch Phenyl oder Alkyl, so ist in den so entstehenden Verbindungen der Phosphor sehr fest gebunden. Im ersteren Fall entsteht so das:

Dimethylamidotriphenylphosphin, $C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ P(C_6H_5)_2 \end{matrix}$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man eine Lösung von 1 Molekül Dimethylamidophosphenylchlorid in Benzol mit 2 Molekülen Chlorbenzol versetzt und dann etwa das $1^1/_2$fache der berechneten Menge Natrium in Scheiben oder als Band hinzufügt. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so geräth das Gemisch nach kurzer Zeit von selbst in heftiges Sieden, das man durch Abkühlen zeitweilig mässigt; tritt keine Selbsterwärmung mehr ein, so erhitzt man kurze Zeit am Rückflusskühler, giesst dann die Benzollösungen von dem zerfallenen Natrium ab, wäscht noch einigemal durch Decantiren mit Benzol nach (Filtriren ist nicht zweckmässig) und schüttelt die Benzollösung im Scheidetrichter mit halbverdünnter Salzsäure aus, wodurch dem Benzol alles

Dimethylamidotriphenylphosphin entzogen wird, während harzartige Substanzen in diesem verbleiben. Die trübe salzsaure Lösung wird zur völligen Klärung mit Aether ausgeschüttelt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom gelösten Aether befreit und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, wodurch das Phosphin sogleich krystallinisch ausfällt. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in einem heissen Gemisch von Alkohol und Benzol gelöst, aus dem es sich nach kurzer Zeit in harten gelben Krystallen ausscheidet. Dieselben werden nach dem Abwaschen mit Alkohol zur völligen Reinigung aus viel eines heissen Gemisches von Alkohol und Aether umkrystallisirt, aus dem die Verbindung in durchsichtigen, farblosen, dem Triphenylphosphin sehr ähnlichen Krystallen anschiesst. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	78.65	78.53	78.56 pCt.
H	6.57	6.7	6.58 »

Das Dimethylamidotriphenylphosphin ist eine leicht darstellbare, schön krystallisirende Verbindung, die bei 152° schmilzt, in Benzol sehr leicht, in Alkohol und in Aether ziemlich schwer löslich ist. Dieselbe ist nur eine schwache Base und wird aus der Lösung in concentrirter Salzsäure schon durch viel Wasser fast völlig wieder gefällt. Mit Benzylchlorid und Jodalkylen vereinigt sie sich leicht und lässt sich nach den bei Triphenylphosphin angewandten Methoden in Oxyd und Sulfid überführen. Die Verbindung lässt sich als ein dem Phenylendiamin nahestehendes, substituirtes gemischtes Aminphosphin, $C_6H_4<^{NH_2}_{PH_2}$, betrachten. Auch entsprechende Alkylphosphine wie $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{P(C_2H_5)_2}$ lassen sich leicht erhalten und sind sehr reactionsfähig.

Hexamethyltriamidotriphenylphosphin, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3P$.

Diese schon früher von Hanimann[1]) durch Erhitzen von Dimethylanilin mit Phosphorchlorid im zugeschmolzenen Rohr erhaltene, aber nicht näher beschriebene Verbindung wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Dimethylamidophosphenylchlorides erhalten. Verarbeitet man den beim Ausschütteln des Reactionsproductes mit Petroleumäther hinterbleibenden Rückstand auf dimethylamidophosphenyligsaures Natrium, so erhält man einen in überschüssiger Natronlauge unlöslichen Antheil, dem diese Verbindung mit heissem Alkohol entzogen werden kann. Sie bildet farblose feine Nadeln, die sich an

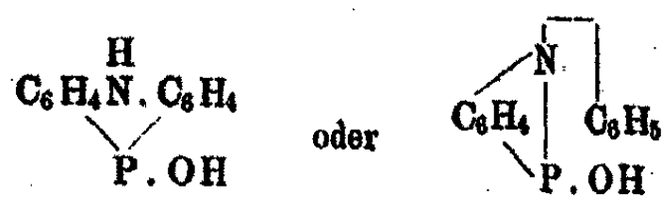
[1]) Diese Berichte IX, 845.

der Luft sehr leicht blau färben, und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	73.61	73.16 pCt.
H	7.68	7.72 »
P	7.93	7.75 »

Die sehr beständige Verbindung schmilzt bei 273°, ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht löslich. Ebenso löst sie sich leicht in verdünnter Salzsäure.

Erhitzt man ein Gemisch von Diphenylamin und Phosphorchlorür (die in der Kälte nicht aufeinander wirken) im zugeschmolzenen Rohr unter Zusatz von Chlorzink auf 250°, so erhält man unter starker Salzsäureentwickelung ein dickes Oel, aus dem sich durch Wasser eine weisse pulverförmige Substanz abscheiden lässt, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}NPO$ besitzt und in der der Phosphor sehr fest gebunden ist. Nach der Art und Weise der Darstellung dieser Verbindung kann derselben entweder die Formel:



zukommen, enthält also jedenfalls einen durch Phosphor geschlossenen, sehr beständigen Ring. Die Verbindung lässt sich nitriren und amidiren, ohne den Phosphor zu verlieren, alle so entstehenden Substanzen sind aber ausserordentlich schwer löslich und meist nur amorph zu erhalten.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen, die dadurch besonderes Interesse besitzen, dass sich in ihnen Atomgruppen befinden, die einerseits Stickstoff, andererseits Phosphor enthalten, sind wir beschäftigt.

Aachen, im April 1888.

---

264. Carl Dörken: Ueber Derivate des Diphenylphosphorchlorürs und des Diphenylphosphins.

[Mittheilung aus d. Organ. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. April.)

Das Diphenylphosphorchlorür $(C_6H_5)_2PCl$ hat durch die Darstellung des theoretisch wichtigen Phenoxyldiphenylphosphins $(C_6H_5)_2P(OC_6H_5)$ von Michaelis und La Coste ein grösseres Interesse erlangt; ich habe deshalb die noch wenig untersuchten Derivate desselben auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis einer genaueren Untersuchung unterzogen[1]).

Zur Beschaffung des Ausgangsmaterials, des Diphenylphosphorchlorürs standen mir zwei Wege offen: entweder Erhitzen von Phosphenylchlorid mit Quecksilberdiphenyl im zugeschmolzenen Rohr oder sehr langes und hohes Erhitzen von Phosphenylchlorid für sich im zugeschmolzenen Rohr:

$$2\,C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl_3.$$

Obgleich letztere Methode nur eine relativ geringe Ausbeute liefert, so hat sich dieselbe doch als die beste erwiesen, da man das nicht veränderte Phosphenylchlorid durch einfache Destillation stets wieder erhält und aufs Neue einschliessen kann. 6—12 ziemlich weite stark wandige Röhren werden zu etwa $^2/_3$ mit Phosphenylchlorid gefüllt, zugeschmolzen und mindestens 96—120 Stunden lang auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man von dem gewöhnlich zuerst abgeschiedenen rothen Phosphor, der seine Entstehung dem im Phosphenylchlorid von der Darstellung her aufgelöst enthaltenen gewöhnlichen Phosphor verdankt, ab und fractionirt, wobei man das bis 180° übergehende als meistens aus Phosphorchlorür bestehend für sich auffängt, dann das bis 260° übergehende als unverändertes Phosphenylchlorid und das von 260—330° übergehende als noch Phosphenylchlorid enthaltendes Diphenylphosphorchlorür. Die Fraction 180—200° wird aufs Neue erhitzt, fractionirt das von 180—260° siedende wiederum erhitzt und dies so oft wiederholt bis fast alles Phosphenylchlorid verbraucht ist. Zuletzt fractionirt man alles von 260—330° siedende und fängt die Fraction 290—330° als fast reines Diphenylphosphorchlorür auf. Die Eigenschaften des Diphenylphosphorchlorürs sind schon von früheren Untersuchungen her bekannt. Es ist eine dicke, ganz rein farblose, gewöhnlich aber schwach gelbe Flüssigkeit, die unter 53 mm Druck bei 210—215° bei 760 mm bei 320° siedet und ein spec. Gewicht von 1.2293 besitzt.

---

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers. Tübingen 1888.

Diphenylphosphorchlorür und Benzylchlorid.

Michaelis und La Coste beobachteten, dass das Diphenylphosphorchlorür ähnlich wie Triphenylphosphin Benzylchlorid zu addiren vermöge. Ich habe dies bestätigt gefunden, nur ist es sehr schwer das leicht veränderliche Product ganz rein zu erhalten. Am besten erhält man die Verbindung, indem man das Diphenylphosphorchlorür mit überschüssigem Benzylchlorid in zugeschmolzenem, mit trockener Kohlensäure gefülltem Glasrohr einige Stunden auf 180° erhitzt. Das Diphenylbenzylphosphinchlorid $(C_6H_5)_2C_6H_5CH_2PCl_2$ scheidet sich dann beim Erkalten in mitunter ziemlich langen, schwachgelb gefärbten Säulen aus, die sofort von der dunkelgefärbten Mutterlauge getrennt, mit etwas wasserfreiem Benzol möglichst rasch abgewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurden. Auch so ergab die Verbindung etwas zu wenig Chlor:

0.2710 g Substanz lieferten 0.2080 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.45	19.03 pCt.

Das Diphenylbenzylphosphindichlorid schmilzt bei 187°, ist in Aether und Benzol unlöslich und wird durch Alkohol oder Wasser rasch in das Diphenylbenzylphosphinoxyd übergeführt. Auch mit Jodmethyl vermag sich das Diphenylphosphorchlorür nach Michaelis und La Coste zu verbinden, doch ist diese Verbindung nur sehr schwer zu erhalten. Gewöhnlich erhält man durch Erhitzen von dem Chlorür und Jodmethyl eine dunkel gefärbte Flüssigkeit aus der auf Zusatz von Aether Diphenyldimethylphosphoniumjodid $(C_6H_5)_2(CH_3)_2PJ$ abgeschieden wird. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2PCl + 2JCH_3 = (C_6H_5)_2(CH_3)_2(PJ + JCl.$$

Etwas leichter verbindet sich Diphenylphosphorbromür $(C_6H_5)_2PBr$, das durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Chlorür erhalten wird, und eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit bildet, deren Siedepunkt fast mit dem des Chlorürs zusammenfällt, mit den Alkylbromiden. Mit Isobutylbromid wurde z.B. die Verbindung $(C_6H_5)_2C_4H_9PBr_2$ in farblosen Krystallen erhalten, doch erfolgt hier die Addition einerseits sehr viel schwieriger als bei den tertiären Phosphinen, anderseits sind die erhaltenen Verbindungen als Derivate des Phosphorpentachlorids resp. -bromids sehr viel leichter veränderlich als substituirte Phosphoniumchloride oder -bromide.

Diphenylbenzylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_2C_6H_5CH_2PO$. Diese schon von Michaelis und La Coste durch Zersetzung des Phenoxyldiphenylbenzylphosphoniumchlorides mit Wasser erhaltene Verbindung entsteht aus dem oben beschriebenen Diphenylbenzylphosphindichlorid durch Behandeln mit Wasser. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol

und krystallisirt aus dieser Lösung in kleinen weissen Prismen, die bei 195—196° schmelzen.

0.2385 g Substanz gaben 0.6830 g Kohlensäure und 0.1248 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	78.08	78.09 pCt.
H	5.82	5.79 »

Es ist bemerkenswerth, dass das Diphenylbenzylphosphinchlorid unmittelbar in das Oxyd übergeht, während aus dem Triphenylphosphindichlorid zunächst das Hydroxyd $(C_6H_5)_3P(OH)_2$ entsteht.

Trinitrodiphenylbenzylphosphinoxyd
$(C_6H_4NO_2)_2C_6H_4NO_2CH_2PO$

wird leicht erhalten, wenn man 5 Theile des eben beschriebenen Oxyds in ein Gemisch von 10 Theilen rauchender Salpetersäure und 25 Theile concentrirter Schwefelsäure ohne Abkühlung einträgt, die dicke Lösung in Wasser eingiesst und den abgeschiedenen bald fest und krystallinisch werdenden Körper mit Alkohol auskocht. Der Rückstand liefert dann beim Umkrystallisiren aus Eisessig die reine Verbindung als farbloses Krystallpulver.

0.2285 g Substanz gaben bei 17° und 737 mm Druck 19.7 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	9.88	9.70 pCt.

Das Trinitrodiphenylbenzylphosphinoxyd schmilzt bei 206°, ist in Alkohol, Aether u. s. w. unlöslich, ziemlich leicht in heissem Eisessig und lässt sich durch Zinn- und Salzsäure reduciren. Ich habe jedoch die Amidoverbindung, da dieselbe kein grösseres Interesse bot und mir nicht allzuviel Material zur Verfügung stand, nicht näher untersucht.

Diphenylphosphin, $(C_6H_5)_2PH$.

Diese Verbindung ist von Michaelis und Gleichmann[1]) im Jahre 1882 erhalten und seitdem nicht weiter untersucht worden. Ich habe dieselbe nach demselben Verfahren dargestellt, das die genannten Chemiker anwandten und ausserdem noch eine andere Darstellungsmethode aufgefunden. Nach dem ersten Verfahren lässt man zu Diphenylphosphorchlorür (20 g) in einer Wasserstoffatmosphäre überschüssige Sodalösung hinzufliessen, erwärmt eine Zeit lang, schüttelt mit Benzol aus, trocknet die Lösung mit Chlorcalcium und fractionirt. Das Diphenylphosphin geht dann zwischen 275 und 285° über und wird durch nochmalige Destillation ganz rein erhalten:

0.1305 g Substanz gaben 0.3710 g Kohlensäure und 0.0707 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	77.42	77.52 pCt.
H	5.91	6.02 »

[1]) Diese Berichte XV, 801.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$4(C_6H_5)_2PCl + Na_2CO_3 + H_2O = 2(C_6H_5)PH + 2(C_6H_5)_2PO_2Na + CO_2.$$

Aus der wässrigen Flüssigkeit lässt sich die Diphenylphosphinsäure durch Ausfällen mit Salzsäure leicht ausscheiden.

Die zweite Methode beruht darauf, dass man Diphenylphosphorchlorür mit metallischem Zink im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 230° erhitzt und die entstandene feste Verbindung mit Wasser zersetzt. Diese Verbindung, welche, wenn man das Rohr mit der Spitze aus dem Ofen herausstehen lässt, zum Theil in diese hineinsublimirt, hat die Zusammensetzung $(C_6H_5)_2P.ZnCl$, wie eine Chlorbestimmung ergab, welche jedoch, da man das Product nicht reinigen kann, nur annähernd ausfallen konnte.

0.2782 g Substanz gaben 0.1270 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.43	11.33 pCt.

Wird diese Verbindung mit Wasser behandelt, so zersetzt sie sich in basisches Chlorzink und Diphenylphosphin:

$$(C_6H_5)_2P.ZnCl + H_2O = (C_6H_5)_2PH + Zn{<}^{Cl}_{OH},$$

welch' letzteres sich wie vorher durch Ausschütteln mit Benzol, Trocknen mit Chlorcalcium und Fractioniren isoliren lässt. Diese Methode liefert zwar einen grösseren Procentsatz an Diphenylphosphin, bezogen auf das angewandte Diphenylphosphorchlorür, da sich keine Diphenylphosphinsäure daneben bildet, man muss aber das Chlorür mit dem Zink sehr lange erhitzen.

Das Diphenylphosphin bildet eine ölige farblose Flüssigkeit von sehr intensivem unangenehmen Geruch, die in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol leicht löslich ist und das specifische Gewicht 1.07 bei 16° besitzt. An der Luft oxydirt sich das Diphenylphosphin zwar leicht, aber schwer vollständig. Giesst man einige Gramme desselben auf ein Uhrglas, so oxydirt es sich zuweilen ohne bemerkbare Wärmeentwicklung, zuweilen jedoch sehr lebhaft, wahrscheinlich, wenn die Lufttemperatur etwas höher ist. Bei einem Versuch erhitzte sich das Phosphin ganz bedeutend, so dass ein hineingehaltenes Thermometer auf 90° stieg und sich dabei fortwährend Nebel bildeten. Das Oxydationproduct ist Diphenylphosphinsäure, die unverändertes Diphenylphosphin einschliesst oder damit eine leicht zersetztliche Verbindung bildet. Jedenfalls geht die weitere Oxydation dieses anhaftenden Diphenylphosphins sehr langsam vor sich. Monophenylphosphin oxydirt sich bekanntlich an der Luft sehr rasch unter lebhafter Erwärmung, indem phosphenylige Säure $C_6H_5PH_2O_2$ entsteht, während Triphenylphosphin sich nur indirect in das Oxyd $(C_6H_5)_3PO$ überführen lässt.

Jodmethyl setzt sich mit dem Diphenylphosphin leicht unter Entwicklung von Jodwasserstoff um, indem Diphenyldimethylphosphoniumjodid entsteht:

$$(C_6H_5)_2PH + 2CH_3J = (C_6H_5)_2(CH_3)_2PJ + HJ.$$

Acetylchlorid und Benzoylchlorid wirken lebhaft auf das Phosphin unter Salzsäureentwicklung ein, es ist mir aber nicht gelungen, auf diese Weise krystallinische Producte zu erhalten.

Diphenylphosphoniumchlorid, $(C_6H_5)_2PH_2Cl$. Das Diphenylphosphin ist in concentrirter Salzsäure löslich, doch wird aus dieser Lösung das Phosphin schon durch Wasser wieder abgeschieden. Gasförmige trockene Salzsäure vereinigt sich leicht mit demselben zu dem entsprechenden Phosphoniumchlorid, das eine weisse krystallinische Masse bildet, welche in Aether etwas löslich ist und sich an der Luft rasch zersetzt. 0.4380 g des Phosphins ergaben mit trockener Salzsäure behandelt nach Verdrängung der überschüssigen Säure durch trockene Luft 0.5238 g $(C_6H_5)_2PH_2Cl$, während sich 0.5175 g berechnen.

Diphenylphosphoniumplatinchlorid, $(C_6H_5PH_2Cl)_2PtCl_4$, wird aus der Lösung des Diphenylphosphins in concentrirter Salzsäure durch Platinchlorid gefällt und bildet ein gelbes Pulver.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.84	24.83 pCt.

Diphenylphosphoniumjodid, $(C_6H_5)_2PH_2J$, bildet sich beim Behandeln von Diphenylphosphin mit Jodwasserstoffsäure von 1.56 specifischem Gewicht als fester gelblichweisser krystallinischer Körper, der sich durch Abwaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum neben Kalk rein erhalten lässt.

0.3447 g Substanz gaben 0.2595 g Silberjod.

	Berechnet	Gefunden
J	40.35	40.61 pCt.

Die Verbindung lässt sich nicht wie das Triphenylphosphoniumjodid aus jodwasserstoffsäurehaltigem Eisessig umkrystallisiren und ist viel weniger beständig als dieses.

Tetraphenyldiphosphin, $(C_6H_5)_2P.P(C_6H_5)_2$.

Ebenso wie durch Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Monophenylphosphin das Phosphobenzol $(C_6H_5P)_2$ entsteht, die dem Azobenzol analoge Verbindung, so bildet sich durch Erwärmen von Diphenylphosphorchlorür mit Diphenylphosphin das Tetraphenyldiphosphin:

$$(C_6H_5)_2PCl + (C_6H_5)_2PH = (C_6H_5)_2P.P(C_6H_5)_2 + HCl,$$

zu dem eine entsprechende Stickstoffverbindung merkwürdigerweise nicht bekannt ist. Dagegen ist von Michaelis und Schulte[1]) eine

[1]) Diese Berichte XV, 1954.

analoge Arsenverbindung $(C_6H_5)_2As.As(C_6H_5)_2$ durch Reduction von Diphenylarsenoxyd mit phosphoriger Säure erhalten.

0.1820 g Substanz gaben 0.5195 g Kohlensäure und 0.0940 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	77.84	77.85 pCt.
H	5.40	5.74 »

Die Verbindung schmilzt bei 67°, siedet gegen 400° und oxydirt sich an der Luft nur allmählich. Geringe Temperaturerhöhung wie sie durch Reiben vermittelst eines Glasstabes eintritt, genügt jedoch, dass die Oxydation unter Rauchen lebhaft erfolgt. Durch Erwärmen mit Salpetersäure geht die Verbindung leicht in Diphenylphosphinsäure über.

Ein Versuch, das Tetraphenyldiphosphin ähnlich wie die Tetrazone durch Oxydation von Diphenylphosphin in ätherischer Lösung vermittelst Quecksilberoxyd zu erhalten, führte nicht zum Ziel; es bildet sich stets so Diphenylphosphinsäure, resp. deren Quecksilbersalz.

Michaelis und Köhler fanden früher, dass beim Erhitzen von Phosphobenzol freier Phosphor und eine durch oxydirende Substanzen Diphenylphosphinsäure liefernde Verbindung entsteht, die sie als Tetraphenyldiphosphin ansprachen. Diese Vermuthung wird durch die jetzt bekannten Eigenschaften dieser Verbindung bestätigt. Die Bildung erfolgt dann nach der Gleichung:

$$2C_6H_5P.PC_6H_5 = (C_6H_5)_2P.P(C_6H_5)_2 + P_2.$$

Dass durch Erhitzen von Diphenylphosphorchlorür mit metallischem Zink kein Tetraphenyldiphosphin sondern eine Verbindung $(C_6H_5)_2P.ZnCl$ erhalten wird, ist schon oben angegeben.

Diphenylphosphin und Schwefelkohlenstoff.

Diese beiden Substanzen wirken beim Erhitzen in ähnlicher Weise auf einander wie die secundären Amine der Fettreihe mit Schwefelkohlenstoff reagiren, d. h. es entsteht die Verbindung $CS<\begin{matrix}P(C_6H_5)_2\\SH([C_6H_5]_2PH)\end{matrix}$ so dass also 1 Molekül CS_2 auf 2 Moleküle Diphenylphosphin einwirkt:

$$CS_2 + 2P(C_6H_5)_2H = CS<\begin{matrix}P(C_6H_5)_2\\SP(C_6H_5)_2H_2\end{matrix}.$$

Dem entsprechend zeigte sich beim Erhitzen von Diphenylphosphin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 138° kein Druck. Das gebildete Oel schied nach dem Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs auf Zusatz von Aether ein weisses krystallinisches Pulver aus, das aus wenig warmem Alkohol umkrystallisirt, kleine glänzende Krystalle der oben genannten Verbindung lieferte:

0.1600 g Substanz gaben 0.1683 g Baryumsulfat.

0.1822 g Substanz gaben 0.4465 g Kohlensäure und 0.0850 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	66.96	66.84 pCt.
H	4.91	5.18 »
S	14.34	14.44 »

Die Verbindung schmilzt bei 157°, ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig und warmem Alkohol, unlöslich in Aether.

Erhitzt man Diphenylphosphin und Schwefelkohlenstoff auf höhere Temperatur (180—200°), so entstehen andere, noch der weiteren Untersuchung bedürfende Verbindungen.

p-Diphenyltolylphosphin, $(C_6H_5)_2PC_6H_4CH_3$.

Dieses Phosphin wird nach der Reaction von Michaelis und Reese durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von 1 Molekül Diphenylphosphorchlorür und 1 Molekül krystallisirtem *p*-Bromtoluol erhalten. Das mit Rückflusskühler verbundene Kölbchen, in dem man die Reaction vor sich gehen lässt, muss mit trockner Kohlensäure gefüllt und der Rückflusskühler oben vermittelst eines gebogenen Rohres durch Quecksilber abgesperrt sein, da das Diphenylphosphorchlorür durch Luft und Feuchtigkeit sehr leicht verändert wird. Die Reaction geht ohne erhebliche Wärmeentwicklung vor sich, nach etwa 12 Stunden ist das Natrium zu einem schön blauen Pulver zerfallen, man filtrirt alsdann, zieht den Rückstand noch einigemal mit Aether aus und destillirt die vereinigten Flüssigkeiten ab. Es hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, aus deren alkoholischer Lösung das Phosphin allmählich (am besten beim Abkühlen resp. bei Winterkälte) auskrystallisirt. Nachdem es einige Mal aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, ist es rein.

0.2320 g Substanz gaben 0.7020 g Kohlensäure und 0.1296 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	82.60	82.52 pCt.
H	6.16	6.21 »

Das Diphenyltolylphosphin krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, schmilzt bei 68° und ist in Aether sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich und zwar um so mehr, je reiner es ist. Die Verbindung ist, wie das Triphenylphosphin schwach basisch, löst sich daher leicht in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Wasser wieder völlig ausgefällt.

Diphenyltolylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_2C_7H_7PO$,

wird ganz entsprechend dem Triphenylphosphinoxyd durch Behandeln des Phosphins mit Brom und dann mit Alkali erhalten, wobei die anfangs ölige Verbindung zu einem festen weissen Kuchen erstarrt, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Diphenyltolylphosphinoxyd liefert.

0.247 g Substanz gaben 0.7095 g Kohlensäure und 0.1315 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	78.08	73.33 pCt.
H	5.82	5.91 »

Das Oxyd schmilzt bei 129—130° und ist in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich. Es ist mit dem oben beschriebenen Diphenylbenzylphosphinoxyd isomer.

Diphenyltolylphosphinsulfid, $(C_6H_5)_2C_7H_7PS$.

Löst man die der Formel entsprechenden Mengen von Diphenyltolylphosphin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff, so hinterbleibt beim Verdunsten obige Verbindung, die aus Alkohol umkrystallisirt lange Nadeln von lebhaftem Seidenglanz bildet.

0.117 g Substanz gaben 0.0899 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	10.39	10.53 pCt.

Das Sulfid schmilzt bei 139° ist in Alkohol mässig, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich und in Aether unlöslich.

Ditolylphenylphosphin, $C_6H_5P(C_6H_4CH_3)_2$.

Diese Verbindung wird entsprechend der vorhergehenden durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von 1 Molekül Phosphenylchlorid und 2 Molekül *p*-Bromtoluol erhalten, ist aber nur schwer von gleichzeitig gebildeten, harzartigen Verbindungen zu trennen. Man behandelt am besten den nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibenden öligen Rückstand mit concentrirter Salzsäure, giesst die durch längeres Stehen klar gewordene Lösung vom ungelösten Harz ab und fällt aus dieser Lösung das Phosphin durch Zusatz von viel Wasser. Die ausgeschiedenen Oeltröpfchen erstarren allmählich und geben aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt das reine Phosphin.

0.2247 g Substanz gaben 0.6810 g Kohlensäure und 0.1335 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	82.75	82.65 pCt.
H	6.55	6.64 »

Das Ditolylphenylphosphin bildet kleine farblose Krystalle, die bei 57° schmelzen, in Aether leicht und in Alkohol etwas schwerer löslich sind als das Diphenyltolylphosphin.

Wegen der geringen Ausbeute an dieser Verbindung konnten die Derivate derselben nicht näher untersucht werden.

Vergleicht man die gemischten Phenyltolylphosphine mit dem Triphenylphosphin, so ergiebt sich, dass die Schmelzpunkte der Phosphine selbst, sowie ihrer Derivate, mit Eintritt der Tolylgruppen sinken.

Triphenyl-phosphin	Schmelz-punkt	Diphenyltolyl phosphin	Schmelz-punkt	Ditolyl-phenylphosphin	Schmelz-punkt
$(C_6H_5)_3P$	79.0°	$(C_6H_5)_2C_7H_7P$	68°	$(C_7H_7)_2C_6H_5P$	57°
$(C_6H_5)_3PO$	153.5°	$(C_6H_5)_2C_7H_7PO$	129°	—	—
$(C_6H_5)_3PS$	157.5°	$(C_6H_5)_2C_7H_7PS$	139°	—	—

Dinitrodiphenylphosphinsäure, $(C_6H_4NO_2)_2PO.OH$.

Da ich bei der Darstellung des Diphenylphosphins nicht unbedeutende Mengen von Diphenylphosphinsäure als Nebenproduct gewonnen hatte, habe ich einige noch nicht bekannte Derivate derselben, und zwar die Nitro- und Amidoverbindung näher untersucht. Die Dinitrodiphenylphosphinsäure lässt sich sehr leicht und in fast quantitativer Ausbeute erhalten, indem man 1 Theil Diphenylphosphinsäure unter beständigem Umschütteln und Abkühlen in ein Gemisch von 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen rauchender Salpetersäure allmählich einträgt. Giesst man dann die gelbe Flüssigkeit in kaltes Wasser, so scheidet sich ein reichlicher gelber Niederschlag aus, der aus Eisessig umkrystallisirt die reine Nitrosäure liefert.

0.1708 g Substanz gaben 0.2038 g Kohlensäure und 0.0440 g Wasser.

0.1740 g Substanz gaben 13.7 ccm Stickstoff bei 20° und 739 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	46.89	46.75 pCt.
H	2.79	2.60 »
N	9.09	9.21 »

Die Dinitrodiphenylphosphinsäure schmilzt bei 268° ist in kaltem und warmem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol nur sehr wenig und auch in heissem Eisessig erst nach längerem Kochen löslich. Beim Erhitzen im Reagensrohr verpufft sie.

Salze der Dinitrodiphenylphosphinsäure.

Das charakteristischste Salz dieser Säure ist das Ammoniumsalz das sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet.

Dinitrodiphenylphosphinsaures Ammonium $(C_6H_4NO_2)_2PO.ONH_4$.

Löst man Dinitrodiphenylphosphinsäure in warmer Ammoniakflüssigkeit, so krystallisirt dies Salz beim Erkalten sogleich in kleinen gelben Säulen aus, die bei 260° schmelzen und in kaltem Wasser, sowie in Alkohol schwer löslich sind.

0.2642 g Substanz gaben 0.18 g $(NH_4)_2PtCl_6$ oder 0.0788 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
$(NH_4)_2PtCl_6$	68.20	68.13 pCt.
Pt	43.83	43.77 »

Das Salz ist wasserfrei.

Dinitrodiphenylphosphinsaures Kalium $(C_6N_4NO_2)_2POOK + 2H_2O$.

Wird durch Behandeln der Säure mit reinem Kaliumcarbonat, Verdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol als gelbes krystallinisches Pulver erhalten.

0.3320 g Substanz gaben 0.2126 g K_2PtCl_6.

0.3815 g Substanz verloren beim Trocknen bei 110° 0.0365 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
K	10.20	10.29 pCt.
H_2O	9.45	9.57 »

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich.

Dinitrodiphenylphosphinsaures Baryum $[(C_6H_4NO_2)_2PO.O]_2Ba + 6H_2O$.

Wird auf Zusatz von Chlorbaryum zu der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes als gelbes krystallinisches Pulver gefällt.

0.2259 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 110° 0.283 g Wasser.

0.1932 g Substanz gaben 0.6 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.24	18.26 pCt.
H_2O	12.57	12.58 »

Dinitrodiphenylphosphinsaures Blei $[(C_6H_4NO_2)_2PO.O]_2P_6$.

Wird wie das Baryumsalz erhalten und ist ein gelblich weisses in Wasser nicht lösliches Pulver.

0.2185 g Substanz gaben 0.0801 g $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pb	25.12	25.03 pCt.

Dinitrodiphenylphosphinsaures Silber $(C_6H_4NO_2)_2PO.OAg$.

Dies Salz ist in Wasser löslich, so dass also das Ammonium- oder Kaliumsalz mit Silbernitrat keinen Niederschlag giebt. Durch Kochen von Silberoxyd mit Dinitrodiphenylphosphinsäure und Wasser erhalten, bildet es ein schwachgefärbtes krystallinisches Pulver.

0.2811 g Substanz gaben 0.0967 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	25.95	25.87 pCt.

Diamidodiphenylphosphinsäure $(C_6H_4NH_2)_2PO.OH$.

Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure lässt sich die Nitrosäure leicht reduciren. Dampft man die durch Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung ein, so hinterbleibt das in Wasser sehr leicht lösliche Salz $(C_6H_4NH_2)_2PO.OH, HCl$, das sich direct nicht reinigen lässt. Es wurde daher in wässriger Lösung mit frischgefälltem Silber-

oxyd behandelt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber befreit und eingedampft.

Es schied sich dann die Amidosäure in kleinen braunen Krystallen aus, die in fast allen Lösungsmitteln nur in geringer Menge löslich waren.

0.2245 g Substanz gaben 0.4788 g Kohlensäure und 0.1120 g Wasser.

0.1556 g Substanz gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 18° und unter 744 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	58.06	58.16 pCt.
H	5.24	5.44 »
N	11.29	11.26 »

Die Säure schmilzt gegen 276° unter Zersetzung. Das salzsaure Salz $\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2HCl \end{matrix}>PO.OH$, lässt sich durch Behandeln der Säure mit Salzsäure und Alkohol und Ausfällen mit Aether jedoch nur schwer rein erhalten.

Von denjenigen Derivaten der Phosphorsäure die entstehen, indem die drei Hydroxylgruppen nach einander durch Phenyl ersetzt werden, sind nunmehr die *p*-Mononitro- und *p*-Monoamidoverbindungen sämmtlich bekannt.

Phenyl-phosphinsäure	Schmelz-punkt	Nitrosäure	Schmelz-punkt	Amidosäure	Schmelz-punkt
$(C_6H_5)PO(OH)_2$	158°	$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\PO(OH)_2\end{matrix}$	132°	$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\PO(OH)_2\end{matrix}$	zersetzt sich
Diphenyl-phosphinsäure					
$(C_6H_5)_2PO.OH$	190°	$(C_6H_4NO_2)_2PO.OH$	268°	$(C_6H_4NH_2)_2PO.OH$	276°
Triphenyl-phosphinoxyd					
$(C_6H_5)_3PO$	153.5°	$(C_6H_4NO_2)_3PO$	258°	$(C_6H_4NH_2)_3PO$	242°

Die Nitroverbindungen dieser drei Phenylderivate der Phosphorsäure sind relativ beständig und nicht schwer zu erhalten, während sich die Amidoverbindungen leicht verändern und schwieriger zu untersuchen sind. Am besten charakterisirt ist das Triamidotriphenylphosphinoxyd.

Aachen, im April 1888.

265. Robert Otto und Wilhelm Otto: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Salze von Fettsäuren und aromatischen Säuren.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 24. April.)

Chlorkohlensäureester und Alkalisalze organischer Sulfinsäuren zersetzen sich bei Gegenwart von Alkohol unter Bildung von Sulfinsäureestern, Kohlendioxyd und Chlormetall, benzolsulfinsaures Natrium und Chlorkohlensäureäthyläther z. B. nach Gleichung:

$$C_6H_5SO_2Na + ClCOOC_2H_5 = NaCl + CO_2 + C_6H_5SO\left.\begin{matrix}\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O,$$

unter Entstehung des dem Aethylphenylsulfon isomeren Benzolsulfinsäureäthyläthers. Diese von dem Einen von uns bereits vor längerer Zeit ermittelte Reaction [1]) legte den Gedanken nahe, zu versuchen, ob der Chlorkohlensäureäther auch auf Salze anderen Kategorien angehörender Säuren einwirkt und, wenn dieses der Fall, in welcher Weise. Gleich der erste von uns mit der einfachsten organischen Säure, der Ameisensäure, unternommene Versuch führte zu einem sehr ermuthigenden Resultate. Wenn man ameisensaures Natrium mit Alkohol übergiesst und zu der Flüssigkeit Chlorkohlensäureäther fügt, so beginnt fast momentan und unter gelinder Erwärmung eine ruhige Entwicklung von Kohlendioxyd. Führt man unter Abkühlung mit dem Zusatze des Esters in kleinen Antheilen solange fort, dass etwa auf jede Molekel des ameisensauren Salzes eine Molekel des Esters kommt, so enthält die Flüssigkeit schliesslich, ausser Chlornatrium und etwas Kohlensäurediäthyläther — dem Product der Einwirkung des Alkohols auf den Chlorkohlensäureäther — nur Ameisensäureäthyläther und freie Ameisensäure. Die Menge dieser Säure ist grösser als die, welche etwa aus dem Ameisensäuresalz durch die Salzsäure in Freiheit gesetzt werden kann, die sich neben dem Kohlensäureäther aus dem Chlorkohlensäureäther und Alkohol bildet. Aehnlich verhalten sich nun auch die Natriumsalze höherer Glieder der Reihe der aliphatischen Säuren und Chlorkohlensäureäther bei Gegenwart von Alkohol gegeneinander, sie zersetzen sich unter Austritt von Kohlendioxyd zu Chlornatrium, Fettsäureestern und freien Fettsäuren, so zwar, dass je kohlenstoffreicher und demnach weniger acide die Säuren sind, um so mehr die Esterbildung in den Hintergrund, die Bildung freier Fettsäuren in den Vordergrund zu treten

[1]) R. Otto und A. Rössing: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren; diese Berichte XVIII, 2493.

scheint, bis dann endlich jene völlig unterbleibt, d. h. das fettsaure Salz mit dem Chlorkohlensäureäther nur freie Fettsäure, Chlornatrium und Kohlendioxyd liefert. Letzteres scheint z. B. der Fall zu sein, wenn Chlorkohlensäureäther und stearinsaures Natrium in Wechselwirkung treten. Aus dem Ameisensäuresalze wurden unter gleichen Bedingungen ungefähr nur 20 pCt. vom Gewichte der darin anzunehmenden Ameisensäure, aus dem Isovaleriansäuresalze hingegen beiläufig 50 pCt. Säure in Freiheit gesetzt.

Was nun der Verlauf der Reaction anbelangt, so könnte man einfach annehmen, dass ein Theil des Chlorkohlensäureäthers sich direct in Kohlendioxyd und Chloräthyl spalte, wovon letzteres sofort esterificirend auf das fettsaure Salz einwirken würde. Der Rest des Chlorkohlensäureäthers könnte dann durch das Wasser des Weingeistes zu Kohlendioxyd, Alkohol und Salzsäure, die natürlich aus dem fettsauren Salz eine gewisse Menge von Fettsäure frei machen müsste, zersetzt werden. C. Ulsch[1]) hat vor einiger Zeit nachgewiesen, dass Chlorzink den Chlorkohlensäureäther »katalytisch« in Kohlendioxyd, Chloräthyl, Salzsäure und Aethylen zerlegt. Letztere Verbindung, wie auch freies Chloräthyl, scheint bei den fraglichen Vorgängen nicht zu entstehen, wenigstens konnten wir keine dieser Verbindungen auch nur in Spuren unter den Producten der Einwirkung des Clorkohlensäureesters auf propionsaures Calcium (40 g) nachweisen.

So einfach wie man nach den Endproducten der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf fettsaure Salze schliessen könnte, scheint nun aber in Wirklichkeit die Reaction nicht vor sich zu gehen. Als wir nämlich äquimoleculare Mengen von benzoësaurem Natrium und Chlorkohlensäureäther in Alkohol auf einander einwirken liessen, resultirten, neben Chlornatrium, Kohlendioxyd und nur sehr geringen Mengen freier Benzoësäure, als wesentliche Reactionsproducte Benzoësäureäther und Benzoësäureanhydrid.

Hiernach halten wir es für im hohen Grade wahrscheinlich, dass bei den fraglichen Reactionen jedesmal zunächst eine Carboxäthylverbindung intermediär gebildet wird und dass diese sich dann zum Theil mit dem bei der Reaction vorhandenen Wasser zu Kohlendioxyd, Alkohol und organischer Säure, beziehungsweise Säureanhydrid zerlegt, zum Theil aber ohne weiteres in Kohlendioxyd und Säureester zerfällt.

---

[1]) Zersetzung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink. Ann. Chem. Pharm. CCXXVI, 281.

So könnten sich z. B. Chlorkohlensäureäther und benzoësaures Natrium zunächst umsetzen, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5.COONa + ClCOOC_2H_5 = NaCl + C_6H_5.COO.COOC_2H_5,$$

zu Chlornatrium und Carbonbenzoësäureäthyläther und dieser weiterhin zerfallen, theils nach Gleichung:

$$C_6H_5.COO.COOC_2H_5 = CO_2 + C_6H_5.COOC_2H_5,$$

zu Kohlendioxyd und Benzoësäureäthyläther, theils unter Mitwirkung von Wasser, nach Gleichung:

$$2\,C_6H_5.COO.COOC_2H_5 + H_2O$$
$$= 2\,CO_2 + 2\,C_2H_6O + \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O$$

zu Kohlendioxyd, Alkohol und Benzoësäureanhydrid, im Falle aber ein Mehr von Wasser in Wechselwirkung mit der intermediären Carboxäthylverbindung träte, freier Benzoësäure. Für die intermediäre Bildung dieses Carbonbenzoësäureesters scheint uns auch die Thatsache zu sprechen, dass, wenn man die nach der Wechselwirkung äquimolecularer Mengen Benzoësäuresalz und Chlorkohlensäureester resultirende alkoholische Flüssigkeit mit Wasser zur Abscheidung der wasserunlöslicher Produkte versetzt, von neuem Gasentwicklung beginnt und dass diese auf der Ausscheidung von Kohlendioxyd beruht. Aehnlich bei den Versuchen mit den Salzen der Säuren der aliphatischen Reihe.

Wir beabsichtigen nun den Verlauf der fraglichen Reactionen durch weitere Versuche festzustellen und wollen uns durch diese kurze Mittheilung auch das Studium der etwa zwischen den Salzen anderer organischer Säuren und Chlorkohlensäureestern stattfindenden Vorgänge, zu welchen naturgemäss die mitgetheilten Beobachtungen anregen, vorbehalten haben. Erwähnt möge endlich bei diesem Anlasse schon werden, dass auch phenylessigsaures Natrium, sowie oxalsaures Natrium bei Anwesenheit von Weingeist mit Chlorkohlensäureäther sofort unter Kohlensäureentwicklung in Reaction treten.

266. Alex. Classen: Zur Kenntniss des Titantrioxyds.

(Eingegangen am 23. April.)

Hr. Prof. A. Piccini [1]) nimmt die Priorität für eine Verbindung in Anspruch, welche er thatsächlich bisher nicht isolirt hat. Dass Hr. Piccini Oxydationsversuche von Titansäurelösungen mittelst Wasserstoffsuperoxyd angestellt hat, ersehe ich erst heute aus seiner Originalmittheilung [2]); in dem bezüglichen Referat über diesen Gegenstand [3]) sind diese Versuche nicht erwähnt. Hr. Piccini führt aus, dass er den Nachweis der Existenz der Verbindung TiO_3 mittelst einer strengen und exacten Methode bereits geliefert habe. Diese Methode besteht nun darin [4]), dass eine Lösung von Titansäure mit *einer* titrirten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd versetzt wird, bis, mit Hülfe von Kaliumbichromat, ein Ueberschuss der ersteren nachgewiesen wird. Aus der verbrauchten Menge von Wasserstoffsuperoxyd findet Hr. Piccini, dass 100 Theile Titansäure, 20.17 (Mittelzahl) Sauerstoff aufnehmen, eine Menge, welche der Rechnung $TiO_2 + O$ entspricht. Hr. Piccini hat demnach die Verbindung TiO_3 überhaupt nicht in Händen gehabt, vielweniger die Eigenschaften derselben beschrieben. Die von Hrn. Piccini an gedachter Stelle erwähnten, aus einem bis vier Molekülen TiO_2 mit einem Molekül TiO_3 bestehenden Verbindungen sind thatsächlich nur Gemische; ich habe etwa 50 solcher Niederschläge untersucht und glaube zu diesem Ausspruch berechtigt zu sein.

Hr. Piccini hält es für geboten, daran zu erinnern, dass er Fluooxypertitanate dargestellt habe, und hält meine Zweifel bezüglich der Natur der Verbindung TiO_3 für unzutreffend. Nun bezieht sich meine Aeusserung lediglich auf die feste Verbindung TiO_3, mit welcher Hr. Piccini bislang nicht experimentirt hat, und auf die verschiedenen Lösungen und Umsetzungen der letzteren. Dass aus den interessanten Fluooxypertitanaten (welche ich ebenfalls dargestellt habe), das Verhalten des TiO_3 nur bis zu einem gewissen Grade hervorgeht, giebt Hr. Piccini am Schlusse seiner Note ja selbst zu.

Aachen, 21. April 1888.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1391.
[2]) Atti della Reale Academia dei Lincei, 1882, 1.
[3]) Diese Berichte XVI, 1216.
[4]) Reale Academia dei Lincei, 1882, 7.

267. G. H. Bailey: Die Componenten der Absorptionsspektren erzeugenden seltenen Erden.

(Eingegangen am 15. März.)

In ihrer letzten Mittheilung[1]) über diesen Gegenstand haben die HH. Krüss und Nilson es vermieden, auf die Angaben in meiner Notiz[2]) zu erwidern und mir Behauptungen in den Mund gelegt, die ich nie gemacht habe.

In einer meiner Notizen habe ich den folgenden Satz: »Es ist einleuchtend, dass bei den Absorptionsspektren beobachtete Verschiedenheiten in der Art, wie es die HH. Krüss und Nilson annehmen, als Führer bei der Auffindung und Trennung der constituirenden Elemente dienen können.« (Vordersatz 1). »Etwas ganz anderes aber ist es, auf Grund eines solchen Hinweises eine Gruppe von neuen Elementen anzukündigen.« (Schlusssatz 2.)

1. In ihrer letzten Notiz citiren die HH. Krüss und Nilson zum zweiten Male den angeführten Vordersatz, ohne den Schlusssatz auch nur zu erwähnen, und geben dem Leser dadurch einen ganz falschen Begriff von dem, was ich meine. In dem Vordersatz sage ich, dass, wenn die HH. Krüss und Nilson weiter nichts beansprucht hätten, als dass ihre Beobachtungen »als Führer« dienen könnten, man nichts dagegen einwenden könnte, wenn sie diese oder irgend eine andere Methode gewählt hätten, die nach ihrer Meinung Licht auf diese Region der Chemie werfen könnte. In meinem Schlusssatze, andererseits, protestire ich dagegen, dass auf solche Evidenz, wie die Herren Krüss und Nilson bringen, »die Existenz von mehr denn zwanzig Elementen« bekannt gemacht wird, oder gar, wie sie es thun, diese Elemente in das periodische System eingereiht werden. Nun beanspruchen allerdings die HH. Krüss und Nilson in ihrer letzten Notiz[3]) nur noch, »dass die früher als Elemente betrachteten Körper Holmium, Thulium, Samarium, Didym, zusammengesetzte Substanzen sind.« Dadurch verliert ihre erste Abhandlung ihr Interesse und ihre Originalität, denn Lecoq de Boisbaudran, Crookes, Auer von Welsbach und Andere haben bereits früher gewichtvollere Evidenz dafür gebracht.

2. Die Autoren nehmen vorerst an, dass ich mit zwei verschiedenen Spektroskopen gearbeitet habe, und kommen bald zur festen Ueberzeugung, dass dies der Fall war, und dass ich meine Beobachtungen theilweise mit dem einen und theilweise mit dem andern

---

[1]) Diese Berichte XXI, 585.
[2]) Diese Berichte XX, 3325.
[3]) Diese Berichte XXI, 585.

Instrumente gemacht habe. Nachdem diese Herren die Prämisse aus ihrem inneren Bewusstsein erfunden haben, wird es ihnen auch nicht schwer, daraus ihre Schlüsse zu ziehen, und sie sagen: »Da also die von Bailey beobachtete Erfindung des verschiedenen Verhaltens der Streifen im Blau und Roth vornehmlich von einer verhältnissmässig starken Absorption seines Apparates im Blau zeigt, so geht auch hieraus hervor, dass die Bailey'sche Behauptung nicht als allgemeiner Satz aufzustellen ist und die Resultate unserer Beobachtungen nicht beeinflusst.« Nun habe ich aber bereits früher bemerkt, dass ich durchaus nicht einen »allgemeinen Satz« aufstelle, sondern nur einfach beobachtete Thatsachen constatire, und ich kann nicht mehr thun, als dies hier wiederholen. Es ist wohl auch kaum nöthig zu bemerken, dass ich in diesen Beobachtungen nicht mit zwei Instrumenten gearbeitet habe.

3. Die Autoren sagen ferner, dass meine Bemerkungen über die Intensität der Belichtung nichts mit der Frage zu thun haben, da dieselbe Quelle der Belichtung immer benutzt wurde. Sie legen Gewicht darauf (und mit Recht), dass die Quelle der Belichtung constant sei; aber nach ihrer Meinung macht es nichts aus (ich erinnere daran, dass sie absorbirende Medien von verschiedener Stärke und Composition benutzten), ob in einem Falle ein viel grösserer Bruchtheil des Lichtes, ehe es die Spalte trifft, absorbirt wird, als in einem andern Falle! Es macht also keinen Unterschied, ob über ganze Strecken des Spektrums in einem Falle das Medium meist blaue Strahlen, oder in einem andern Falle meist rothe oder grüne Strahlen absorbirt; die Quelle der Belichtung war ja constant, und nach Krüss und Nilson können daher die verschiedenen Beobachtungen der Intensität genau mit Bezug auf irgend einen Streifen und irgend einen Theil des Spektrums verglichen werden!

4. Handelt mit dem Folgenden: »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 Hülfsmitteln diese Beobachtungen mit Genauigkeit auszuführen.« Diesen Satz verdanken wir wieder der lebhaften Einbildungskraft der Autoren, denn was mich anbetrifft, so habe ich nirgends eine Bemerkung gemacht, die sich auch nur entfernt in dieser Weise construiren liesse. Es ist mir ferner unbegreiflich, dass die HH. Krüss und Nilson immer wieder die Aufmerksamkeit auf die Messungen der Position der Streifen lenken, wenn sie doch ganz genau wissen, dass, was ihre Arbeit anbetrifft, dies nichts mit der relativen Intensität derselben zu thun hat; und dass die Constatirung der Wellenlänge eines Streifens einfach zur Identification desselben dient. Darauf habe ich bereits früher klar und deutlich bestanden, und trotzdem wird wieder das Hauptgewicht

auf die Messungen gelegt und die Intensität, von der alles abhängt, mit einer gelegentlichen Bemerkung abgethan. Wollen die HH. Krüss und Nilson nur das folgende einfache Experiment machen. Wollen die Herren die Lösung eines Salzes, z. B. Didym, nehmen und die relative Intensität der Streifen in der gewöhnlichsten Weise beobachten; wollen sie dann die Lösung eines Samariumsalzes interponiren und wieder die Intensität der Didymstreifen aufzeichnen, und dann die Resultate vergleichen. Sie werden natürlich finden, dass die Resultate differiren. Dies ist aber doch sicherlich kein Beweis dafür, dass das Didym im ersten Falle nicht dasselbe Didym war, das wir im zweiten Falle beobachteten. Nun sind aber doch die Experimente der HH. Krüss und Nilson de facto genau in dieser Weise gemacht worden; in einem Falle haben sie Didym fast rein, im andern Falle haben sie eine Mischung von Didym mit Samarium, Erbium etc. benutzt.

5. Es folgt weiter: »Bailey führt nun vier Fälle aus unseren Beobachtungen auf, nach denen diese Linie $\lambda = 4285$ scheinbar keine X-, sondern eine Didymlinie ist. Hieraus zieht Bailey sofort die in der That sehr merkwürdige Schlussfolgerung, dass Holmium kein zusammengesetzter Körper sei.« Wo habe ich »diese seltsame Schlussfolgerung« gemacht? Ich habe absolut keine Schlussfolgerung mit Bezug auf Holmium gezogen, sondern einfach constatirt, dass die von den Autoren citirten Beobachtungen die Schlussfolgerungen durchaus nicht berechtigen, die sie daraus ziehen. Die HH. Krüss und Nilson haben es nicht versucht, die Fälle, die ich citire, zu erklären, und, wie bereits früher, haben sie den Gegensatz, der viel wichtiger als der Vordersatz ist, übergangen. Ich sage nämlich: Aber ein noch evidenterer Beweis ergiebt sich beim Fractioniren; wo auch immer bei dem Process des Fractionirens X an Quantität zunimmt, da wird $\lambda = 4285$ schwächer und umgekehrt.« Die Resultate der HH. Krüss und Nilson geben keinen Beweis dafür, dass $\lambda = 4285$ eine X-linie ist, im Gegentheil die Evidenz liegt ganz nach der andern Seite; und unter diesen Umständen haben wir daher durchaus keinen Beweis, dass Brevig-Thorit mehr als eine geringe Spur von Holmium enthält.

The Owens College, Manchester, den 12. März 1888.

268. G. Magnanini: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure.

(Eingegangen am 24. April.)

Im Anschlusse an die im hiesigen Laboratorium unternommenen Untersuchungen über Tetrolverbindungen [1]) habe ich versucht, aus Lävulinsäure zu einem Furfuranderivate zu gelangen. Der Gedankengang, von dem ich mich bei meinen Versuchen leiten liess, ist der folgende. Vor einiger Zeit hat Bredt [2]) ein Acetylderivat der Lävulinsäure beschrieben, dessen Constitution noch nicht endgiltig festgestellt ist. Nimmt man an, dass dieser Körper auch in der Form

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH.CH_2.COOH \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; CO \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; CH_3 \end{array}$$

bestehen kann, so lässt sich die Möglichkeit der Existenz einer Diacetylverbindung der Lävulinsäure:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH.CH.COOH \\ \qquad\qquad\;\; | \quad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; CO \;\; CO \\ \qquad\qquad\;\; | \quad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; CH_3 \; CH_3 \end{array}$$

leicht voraussehen, aus welcher durch Wasserabspaltung, nach Art der von Knorr und von Paal in den letzten Jahren ausgeführten Synthesen von Tetrolverbindungen, ein Furfuranderivat von der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.C \text{---} C.COOH \\ \qquad\qquad\;\; \| \qquad\;\; \| \\ \qquad\;\; CH_3.C \qquad C.CH_3 \\ \qquad\qquad\;\; \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\qquad\qquad O \end{array}$$

entstehen könnte.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure bei 200—225° habe ich in der That einen Körper von dieser Zusammensetzung erhalten und möchte mir durch die gegenwärtige kurze Mittheilung dessen weiteres Studium vorbehalten.

Erhitzt man 3 g Lävulinsäure mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid im Rohr auf 200—225°, so entweicht beim Oeffnen der Röhren nur wenig Kohlensäure und der Inhalt derselben besteht aus einer dunklen Flüssigkeit. Destillirt man im Vacuum das unver-

---

[1]) Ich gebrauche die Bezeichnung »Tetrolverbindungen« in dem von Hrn. Prof. Dr. G. Ciamician (Il pirrolo ed i suoi derivati. Monografia. Atti della Reale Acc. dei Lincei [4] IV, 1888) vorgeschlagenen Sinne, d. i. als Sammelname für Pyrrol-, Furfuran-, Thiophen-, Indol- und Cumaron-Körper.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 225.

änderte, überschüssige Anhydrid und die gebildete Essigsäure ab, und kocht den Rückstand mit Wasser auf, so scheiden sich aus der mit Thierkohle entfärbten siedenden Lösung beim Erkalten kleine Nädelchen ab, die aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisirt bei 151.5—152° schmelzen.

Die Analyse derselben führt zur einfachsten Formel:

$$C_9H_{10}O_4.$$

	Gefunden	Berechnet
C	59.21	59.34 pCt.
H	5.42	5.49 »

Die neue Verbindung ist eine Säure, und die angeführte Formel enthält ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom.

Das Silbersalz, ($C_9H_9O_4Ag$), erhält man als krystallinischen Niederschlag beim Versetzen der neutralen Ammonsalzlösung mit Silbernitrat. Es ist in Wasser schwer löslich und sehr lichtbeständig.

Bei der Analyse lieferte es folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9O_4Ag$
Ag	37.10	37.37 pCt.

Das Barytsalz, [$(C_9H_9O_4)_2Ba + H_2O$], wurde durch Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat erhalten. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt und die erhaltene krystallinische Ausscheidung auf dem Filter, mit Hilfe der Saugpumpe, mit Eitelalkohol ausgewaschen. Das bei 100° getrocknete Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei 110—120° entweicht.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $(C_9H_9O_4)_2Ba + H_2O$	$(C_9H_9O_4)_2Ba$
H_2O	3.57	—	3.48	— pCt.
Ba	—	27.32	—	27.45 »

Ueber die Constitution der beschriebenen Säure lässt sich vorläufig natürlich nichts mit Bestimmtheit aussagen. Sie hat, wie anfangs erwähnt wurde, die Zusammensetzung einer Diacetyllävulinsäure weniger ein Molekül Wasser:

$$C_5H_6O_3(C_2H_3O)_2 - H_2O = C_9H_{10}O_4,$$

hat aber ebensogut die Zusammensetzung eines Homologen der Dehydracetsäure (Methyldehydracetsäure), schliesslich mag auch erwähnt sein, dass sie auch eine der von Fittig der Carbopyrotritar- und der Methronsäure zugeschriebenen, ähnliche Constitution haben könnte.

Ich hoffe in nicht zu langer Frist der Gesellschaft weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vorlegen zu können.

Padua, den 21. April 1888.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

269. Casimir Wurster: Activer Sauerstoff in lebendem Gewebe.

(Eingegangen am 25. April.)

Th. Bokorny bezweifelt im letzten Hefte dieser Berichte die Anwesenheit grösserer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzensäften, und spricht sich gegen die Anwendung des Tetramethylparaphenylendiamins zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds aus.

Die gegen das empfindliche Reagens ausgesprochenen Bedenken habe ich in meinen bezüglichen Veröffentlichungen selbst zur Genüge hervorgehoben.

Dass das Tetrapapier im feuchten Zustande an der Luft sich im Laufe von Stunden bläut ist nebensächlich, da man durch einen Kontrolversuch mit feuchtem Papier immer bestimmen wird, wie viel der Färbung durch die Luft, wie viel durch die zu untersuchende Flüssigkeit entsteht.

Man kann stundenlang Luft oder reinen Sauerstoff über das feuchte Tetrapapier leiten ohne dass eine annähernde Bläuung entstände, wie diejenige die viele Pflanzensäfte in einer Minute erzeugen. Bei allen meinen Versuchen bin ich deshalb quantitativ vorgegangen, die von Dr. Schuchardt in Görlitz hergestellte Tetrascala gestattet dies in einfacher Weise.

Viele Pflanzensäfte oxydiren stärker wie eine $^1/_{250}$, ja eine $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung.

Der Speichel gesunder, blonder, junger Männer oxydirt Ammoniak in eisessigsaurer Lösung rasch zu salpetriger Säure.

Aus Gründen, die ich früher entwickelt, kann nach unseren heutigen Kentnissen die oxydirende Substanz der Pflanzensäfte nur salpetrige Säure oder Wasserstoffsuperoxyd sein.

Ich habe in hunderten von Pflanzen diesen stark oxydirenden Saft vorgefunden, war aber niemals im Stande mit Hülfe der Griessschen Reagentien Salpetrigsäure in den Pflanzen nachzuweisen. Hingegen erzeugen die pathogenen Mikroorganismen, die in salpeterhaltigen Nährmedien wachsen, viel salpetrige Säure.

Wenn das Tetrapapier unter so vielen Umständen gebläut wird, so ist dies ein Zeichen, dass Sauerstoff viel leichter activirt wird, als wir bis jetzt annahmen.

Dass die Dauerform des activen Sauerstoffs in der Regel Wasserstoffsuperoxyd ist, lässt sich in vielen Fällen wie z. B. beim belichteten Aether nachweisen.

Ueber den Unterschied in dem Verhalten des Tetrapapiers gegen Jodzink oder Jodkaliumstärkepapier habe ich ebenfalls früher berichtet.

Das schwach gefärbte Tetrapapier ist in der Regel durch 7 Sauerstoffatome entfärbt, ehe die blaue Jodstärke sich bildet.

Pflanzensäfte, die stark oxydirend auf das Tetrapapier wirken, reagiren ebenfalls auf Jodstärkepapier. Liegt keine salpetrige Säure vor, so ist diese Reaction nur auf Wasserstoffsuperoxyd zu deuten.

Wasserstoffsuperoxyd ist demnach in Pflanzensäften enthalten und spielt jedenfalls eine wichtige Rolle.

Dass der oxydirende Körper wirklich Wasserstoffsuperoxyd ist, geht besonders aus dem Umstande hervor, dass die oxydirende Kraft in wenigen Minuten verschwindet, wenn die chloropyllhaltige Pflanze zerrieben wird, der oxydirende Saft mit dem Chlorophyll in Berührung kommt.

Im Gegensatz hierzu activiren chlorophyllfreie Gewebe wie das Fleisch vieler Früchte, Wurzeln und Knollen, Sauerstoff, wenn das Gewebe mit Luft in Berührung kommt.

Zur Prüfung meiner Angaben hat Bokorny die Kartoffel mit Tetrapapier untersucht. Auch in diesem Falle bekam derselbe kein entscheidendes Resultat, was um so merkwürdiger ist, als es keinen günstigeren Gegenstand wie die jungen, frischen Kartoffeln giebt, um die schöne Erklärung von Hoppe-Seyler vorzuzeigen, dass durch Reductions-Vorgänge Sauerstoff activirt werden könne, wie Hoppe-Seiler dies mit dem Palladium Wasserstoff nachwies.

Der frische Schnitt einer jungen frisch der Erde entnommenen Kartoffel entfärbt das gebläute Tetrapapier durch Reduction, oxydirt das Papier rasch bei Luftzutritt. Presst man das gebläute Papier zwischen zwei frische Schnittflächen, so wird dasselbe wieder reducirt. Hat die Kartoffel einige Zeit an der Luft gelegen, so ist der oxydirende Körper schon im Gewebe, besonders in der Nähe der Schaale enthalten. Die gekochte Kartoffel bläut das Papier nicht.

Hingegen reducirten die Zwiebel und manche Gemüse immer, nur beim Auskeimen der Zwiebel kann zuweilen eine schwache Sauerstoffactivirung beobachtet werden.

Mit Hülfe des Tetrapapiers gelingt es demnach makroskopisch in der Pflanze gewisse Processe und Zustände nachzuweisen, wie dies mit anderen Reagentien nicht möglich war.

Viele dieser Thatsachen passen allerdings nicht in den Rahmen der heutigen Lehren der Pflanzenphysiologie.

Besonders Loew und Bokorny wird der leichte Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds nicht angenehm sein, da dieselben die Reduction des salpetersauren Silbers, welche durch gebildetes Wasserstoffsuperoxyd entsteht, der Anwesenheit von Metaldehyd zuschrieben, und an die Annahme der Aldehydgruppe im Eiweiss weitgehende Speculationen knüpften, ja sogar damit die chemische Ursache des Lebens ergründet haben wollen.

Bekanntlich hat schon vor Jahren Baumann das Irrthümliche

dieser Auffassung nachgewiesen, und ebenfalls den silberreducirenden Körper für Wasserstoffsuperoxyd angesprochen.

Das Tetrapapier weist nun eine dauernde starke Reduction in vielen chlorophyllfreien Organen nach. Chorophyllhaltige Organe, ja die Chlorophyllkörnchen wirken oxydirend auf das Reagens ein.

Die Assimilation, die Reduction der Kohlensäure setzt natürlich eine starke Reductionskraft des betreffenden Protoplasmas voraus. Da diese starke Reductionskraft hauptsächlich chloropyllfreien Organen zukommt, so dürften gegen die Erklärung der Reduction der Kohlensäure durch das Chlorophyll sehr berechtigte Zweifel auftreten.

Hingegen ist es zweifellos, dass das chloropyllfreie Protoplasma in gewissen Lebensstadien, bei Luftzutritt einen stark oxydirenden Körper erzeugt, der sich wie Wasserstoffsuperoxyd verhält, durch eine fermentartige Wirkung chlorophyllhaltiger Organe unter Sauerstoff-Entwicklung hingegen rasch diese oxydirende Eigenschaft verliert.

Zerquescht man Stengel von Leontodon Taraxacum unter Quecksilber, so kann das Auftreten freien Sauerstoffs nachgewiesen werden.

Ich habe deshalb schon früher [1]) die Wirkung des Chloropylls dahin gedeutet, dass dieselbe nicht eine assimilirende, sondern eine lediglich schützende ist. Das Chloropyll zersetzt besonders im Sonnenlichte das von dem Protoplasma erzeugte Wasserstoffsuperoxyd, bildet gewöhnlichen Sauerstoff, verhindert demnach eine Selbstverbrennung der Pflanze.

Dass hierbei ein Gegensatz zwischen dem activen Sauerstoff des Chlorophylls und dem activen Sauerstoff des Saftes stattfindet, wie ich denselben für die Geschlechtsproducte des Frosches wahrscheinlich gemacht habe derart, dass das Chlorophyll wie der Samen dem Ozon gleichkommt, der Zellsaft wie das Ei dem Wasserstoffsuperoxyd entspricht, ist wahrscheinlich, da die Chlorophyllklümpchen das Tetrapapier langsam färben, nicht aber das Dipapier.

Jedenfalls ist die Anwendung des Tetrapapiers im Stande zum Nachweise neuer Thatsachen und Vorgänge zu führen.

Ich will diese Veranlassung benutzen kurz zu erörten, weshalb ich auf den Nachweis des activen Sauerstoffs solch grossen Werth lege.

Für die Erklärung der Thätigkeit des Protoplasmas bedürfen wir der Annahme stark reducirender Gruppen.

Entstehen solche reducirende Atomcomplexe durch Einwirkung des activen Sauerstoffs auf das Ammoniak, so kommen wir der Lösung des Räthsels der vielfachen Lebensthätigkeiten des Protoplasmas einen Schritt näher.

Victor Meyer und seine Schüler haben in dem Hydroxylamin einen Körper mit stark activen Wasserstoffatomen kennen gelehrt. Die

---

[1]) Centralblatt für Physiologie 1887, 33.

Wasserstoffatome der Gruppen $H.O.NH_2$ sind im Stande den fest gebundenen Aldehyd-Sauerstoff an sich zu reissen. Ebenso verhält sich die Hydrazingruppe Emil Fischer's.

Entsteht durch Oxydation aus dem Ammoniak als erstes Product Hydroxylamin $H.O.NH_2$ oder eine Verbindung von Wasserstoff mit Stickoxydul $H_2.N.O.NH_2$, so wäre damit auch eine Erklärung für die reducirende Wirkung des Protoplasmas angebahnt.

Victor Meyer und E. Schulze haben jedoch vergeblich in Pflanzensäften nach Hydroxylamin gefahndet. Auch mir ist es trotz jahrelanger Versuche bis jetzt noch nicht gelungen, Hydroxylamin direct durch Oxydation des Ammoniaks zu gewinnen.

Dies ist leicht erklärlich, da das Hydroxylamin so rasch zu Stickoxydul, Salpetrigsäure und Salpetersäure weiter oxydirt wird.

Ebenso dürfte es wohl kaum möglich sein das erste Oxydationsproduct des Ammoniaks die stark reducirende Gruppe $O{<}^{NH_2}_{NH_2}$ zu fassen.

Dass ein dem Hydroxylamin ähnlicher Körper als Zwischenproduct bei der Oxydation des Ammoniaks entsteht, geht jedoch mit Sicherheit aus der von mir veröffentlichten Thatsache hervor, dass Ammoniak bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd und Phenolen so rasch Chinonimide, also Derivate des Hydroxylamins bildet.

Chinonimide entstehen aus Ammoniak und Phenolen, nicht nur durch zugefügtes Wassersuperoxyd, sondern auch durch Einwirkung der Luft allein. Mischt man Ammoniak, Phenol und kohlensaures Natron in den früher angegebenen Verhältnissen, so entsteht bei Luftzutritt rasch das blaue Salz des Chinonimids.

Besonders schön zeigt diese Bildung das Thymol, welches als schwache Säure bei Gegenwart von Ammoniak allein freies, rothes Thymochinonimid bildet, bei Anwesenheit von Soda entsteht jedoch das blaue Natriumsalz.

Die Chinonimide selbst sind wieder sehr active Körper, werden in saurer Lösung in Amidophenole und das stark oxydirende Chinon gespalten.

Das Amidophenol hingegen wirkt in alkalischer Lösung stark reducirend, verbindet sich mit den Phenolen direct zu dem Reductionsproduct der Chinonimide.

Ich habe in Kürze die Gesichtspunkte dargelegt, welche mich bewogen haben, dem Auftreten des activen Sauerstoffs so viel Bedeutung beizulegen, und hoffe dadurch auch Andere zu veranlassen, diesem schwierigen Gebiet die nöthige Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Berlin, den 25. April 1888.

Gad's Abtheilung, Physiologisches Institut.

270. Th. Weyl: Zur Kenntniss der Seide. II.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In einer ersten Mittheilung [1]) über die Seide wurden diejenigen bekannten und neu ermittelten Thatsachen aufgeführt, auf Grund deren Fibroïn und Sericoïn, das aus Fibroïn durch rauchende Salzsäure gebildet wird, zu den eiweissähnlichen Stoffen (Albuminoïden oder Proteïden) gehören. Einen noch zwingenderen Beweis liefert das Studium der Zersetzungsproducte beider Körper.

Ich berichte zunächst über die Zersetzungsproducte des Fibroïns.

Dieser Gegenstand ist bereits mehrfach behandelt worden.

Nach Waltenberger [2]) und Städeler [3]) liefert Fibroïn beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Leucin und Tyrosin. Cramer [4]), der gleichfalls Seide mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte, erhielt hierbei neben den genannten Stoffen das Glycocoll und bestätigte die Entstehung des Leucins bei diesem Processe.

Endlich studirten Schützenberger und Bourgeois [5]) die Einwirkung des Barythydrates bei 150—200° auf Seide. Ihre Resultate haben sie (a. a. O.) nur kurz mitgetheilt. Sie erhielten Tyrosin (10 pCt.), ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Glycocoll und Alanin (60 pCt.), sowie Amidobuttersäure (10 pCt.) und 20 pCt. einer Amidosäure der Acrylsäurereihe mit vier Kohlenstoffatomen. Diese Autoren geben auch eine Zersetzungsgleichung für den Zerfall des Fibroïns durch Barythydrat. Auf eine Mittheilung derselben glaube ich verzichten zu können, da die experimentellen Grundlagen für eine solche nicht ausreichend sein dürften.

Ich kochte 250 g technisch degommirte, dann nach Städeler mit Natronlauge gereinigter weisser Seide mit 3 L Schwefelsäure (1 : 5) unter Rückfluss 18 Stunden lang. Nach dieser Zeit war die während der ersten zehn Stunden deutliche Biuret-Probe (Roth- bis Violett-Färbung durch wenig Kupferoxyd und viel Natronlauge) verschwunden [6]). Es hatte sich fast alles zu einer gelblich braunen Flüssigkeit gelöst, auf welcher eine geringe Menge Fettsäure in Gestalt öliger Tropfen schwamm. Dieselben liessen sich zum Theil mit Wasser-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1407 (1888).

[2]) Jahresber. f. Chem. 1853, 616.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 111, 15 (1859).

[4]) Journ. f. prakt. Chem. 96.

[5]) Compt. Rend. de l'Acad. des Sciences 81, 1191 (1875).

[6]) Nur im Anfange des Versuchs reducirte die Zersetzungsflüssigkeit beim Kochen alkalische Kupferlösung.

dämpfen abtreiben, zum Theil wurden sie mit einem geringen — hauptsächlich anorganischen — Niederschlage abfiltrirt. Das schwefelsaure Filtrat wurde mit heiss gesättigtem Barytwasser neutralisirt. Das Filtrat des mehrmals mit heissem Wasser ausgekochten und ausgepressten Niederschlages ergab beim Eindampfen und Erkalten zunächst eine Krystallisation von Tyrosin. Dieselbe wog nach nochmaliger Krystallisation aus heissem Wasser, Absaugen auf Porzellan und längerem Trocknen bei 100° 15 g, entspricht also 5.2 pCt.

	Berechnet	Gefunden
N	7.7	7.5 pCt.

Die zur Stickstoffbestimmung benutzte Substanz war bei 115 bis 120° getrocknet worden.

Das schön krystallisirende Tyrosinkupfer ergab nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum:

	Berechnet	Gefunden
Cu	14.97	15.07 pCt.

Aus der vom Tyrosin abfiltrirten Lösung schieden sich bei weiterem Eindampfen circa 30 g (15 pCt.) krystallinische Massen aus, die in ihrem Verhalten an das Leucin, wie man es bei der Zersetzung des Horns und der Eiweissstoffe mit Säuren zu erhalten pflegt, erinnerten. Die erhaltenen Krystalle wurden mit circa 40 pCt. Spiritus unter Zusatz von etwas Ammoniak ausgekocht und von einem geringen Rückstande heiss abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich aus dem gelben Filtrate weisse Spiesse oder Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt und nochmals aus sehr verdünntem Spiritus, in welchem sie sehr schwer löslich sind, in der Hitze umkrystallisirt. Die Analyse der bei 115 bis 120° getrockneten Substanz ergab Werthe, welche mit Alanin (Amidopropionsäure), aber keineswegs auf Glycocoll oder Amidobuttersäure stimmen.

	Theorie	Versuch				
C_3	40.4	40.8	40.7	—	—	pCt.
H_7	7.8	8.1	7.9	—	—	»
N	15.7	—	—	15.7	15.5	»
O_2	35.9	—	—	—	—	»

Die Krystalle — lange, anscheinend rhombische Säulen — lösen sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, Ammoniak und Natronlauge, sehr schwer in heissem 40procentigen Spiritus. In Aether sind sie unlöslich. Die wässrige Lösung derselben ist durch salpetersaures Quecksilberoxyd nicht fällbar [1]) und entwickelt beim Kochen mit Natronlauge kein Ammoniak. Eine wässrige, ungefähr dreiprocentige Lösung war im 2-Decimeterrohr optisch inactiv. Bei vorsichtigem Erhitzen

[1]) Auch Glycocoll und reines Leucin aus Eiweiss sind durch salpetersaures Quecksilberoxyd nicht fällbar.

giebt der trockene Körper — ähnlich wie Leucin — ein Sublimat von wolligen Flocken, bei stärkerem Erhitzen findet Abscheidung einer öligen Masse von basischem Geruche statt. Im Capillarrohr lässt sich das Alanin ohne sichtbare Veränderung auf circa 230° erhitzen. Sie bräunt sich dann bei circa 237° und ist bei circa 255° in eine braune, zum Theil ölige Masse verwandelt. Synthetisches α-Alanin aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure zeigte die gleiche Krystallform und das gleiche Verhalten beim Erhitzen wie das Alanin aus Seide.

β-Alanin schmilzt schon bei 180°.

Das Alanin der Seide ist hiernach höchst wahrscheinlich α-Alanin.

Das tiefblau gefärbte Alaninkupfer wurde mehrfach aus Wasser umkrystallisirt. In reinem Zustande ist es in diesem Lösungsmittel nicht mehr allzu leicht löslich.

0.3830 g des bei 120° getrockneten Kupfersalzes ergaben 0.1275 Kupferoxyd.

	Ber. für wasserfr. Salz	Gefunden
CuO	33.0	33.28 pCt.

Das Alanin findet sich bei Untersuchung der durch Kochen von Seide mit Schwefelsäure erhaltenen Lösung an derselben Stelle, an welcher bei Zersetzung der Eiweissstoffe und Proteïde das Leucin angetroffen wird. Von letzterem unterscheidet es sich leicht — ausser durch die Analyse — durch seine Krystallform, durch die optische Inactivität seiner wässerigen Lösung, durch den Mangel eines Schmelzpunktes und durch die relative Leichtlöslichkeit seiner Kupferverbindung. Immerhin dürfte es nöthig sein, alle diejenigen Stoffe von Neuem zu untersuchen, welche in der physiologisch-chemischen Literatur, ohne analysirt zu sein, als Leucin bezeichnet werden.

Leucin, das Cramer (a. a. O.) ohne Beifügung einer Analyse unter den Zersetzungsproducten der Seide aufführt, habe ich bisher nicht auffinden können.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich das Rohalanin ausgeschieden hatte, wird nach dem Eindampfen mit Alkohol gefällt.

Der krystallinische Niederschlag wog nach dem Absaugen und längeren Trocknen bei 100° ca. 15 g (7.5 pCt.). Aus diesem liess sich Glycocoll in bekannter Weise leicht isoliren.

Einen Theil verwandelte ich in die Kupferverbindung.

0.4363 g der lufttrocknen Kupferbindung gaben 0.1515 g Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden
CuO	34.58	34.5 pCt.

Mit demselben Salz wurde auch die folgende Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.3842 g ergaben 0.04816 g Stickstoff. v = 42.75, t = 19°, Barom. 755 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	12.17	12.5 pCt.

Durch vorstehende Untersuchung ist Alanin zum ersten Male mit Sicherheit als Zersetzungsproduct eines Proteïd's nachgewiesen worden, während Leucin nicht auffindbar war.

Da die Proteïde in ihrem Verhalten gegen Reagentien, also in ihrer chemischen Constitution einander sehr nahe stehen, dürften mehrere derselben den Atomcomplex des Alanins enthalten.

Ich denke demnächst über die Zersetzungsproducte des Sericoïns zu berichten. Von denselben habe ich bereits Tyrosin und Glycocoll isolirt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

271. Paul Tust: Ueber Tetrachlorbenzoësäure aus Tetrachlorphtalsäure.

(Eingegangen am 27. April.)

Zur Ergänzung meiner Abhandlung über Tetrachlorbenzoësäure aus Tetrachlorphtalsäure[1]), möchte ich noch einige seither mit dieser Chlorbenzoësäure vorgenommenen Versuche mittheilen.

Da zu erwarten war, dass dieselbe mit der von Claus und Bücher[2]) aus (2. 3) und (3. 4)-Dichlorbenzoësäure durch Chloriren dargestellten Tetrachlorbenzoësäure identisch sein möchte, obwohl Claus und Bücher ihrer Säure einen beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt (165°) zuweisen, als ich für die meinige gefunden (186°), so habe ich von meiner Säure noch das Barytsalz dargestellt, um seine Eigenschaften mit denen des von Claus und Bücher erhaltenen Baryumsalzes zu vergleichen. In der That verhalten sich beide Baryumsalze ganz gleich.

Tetrachlorbenzoësaurer Baryt $(C_6H\overset{4.5}{\underset{2.3}{Cl_4}}\overset{1}{CO_2})_2Ba + 3^1/_2 Aq$ fällt beim Versetzen einer wässrigen Lösung von tetrachlorbenzoësaurem Ammoniak mit Chlorbaryumlösung sofort aus In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten, ganz wie Claus und Bücher angeben, in hübschen farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln, die an der Luft schnell verwittern. In Folge dessen ist es nicht ganz leicht, das Salz gerade

---

[1]) Diese Berichte XX, 2439.

[2]) Diese Berichte XX, 1627.

genau lufttrocken zu erhalten. Hierfür wurde das Baryumsalz auf Fliesspapier abgetrocknet und auf erneutem trocknen Papier ungefähr 1 Stunde liegen gelassen.

Die bei 130° C. ausgeführte Krystallwasserbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_6HCl_4CO_2)_2Ba + 3^1/_2$ Aq
H_2O	8.68	8.77 pCt.

Die entwässerte Substanz enthielt

	Gefunden	Ber. für $(C_6HCl_4CO_2)_2Ba$
Ba	20.52	20.91 pCt.

Das Baryumsalz verliert sein Wasser auch bereits im Exsiccator, wenn auch nicht ganz vollkommen. Nach 14 tägigem Verweilen im Exsiccator wurde noch 1.39 pCt. Wasser ($^1/_2$ Molekül Wasser, berechnet 1.37 pCt.) gefunden.

Das vorstehende Verhalten passt genau zu der Schilderung des Baryumsalzes von Claus und Bücher. Vielleicht finden Claus und Bücher bei erneuter Untersuchung auch den Schmelzpunkt ihrer Säure noch höher, der möglicherweise durch seiner Darstellungsart nach ihrem Präparat noch beigemischte Tri- und Pentachlorbenzoësäure herabgedrückt war. Dann dürfte ihre Säure mit der meinigen identisch sein, während a priori kein Grund vorliegt, wie dies Claus und Bücher anzunehmen scheinen, dass ihre Säure, weil sie aus (2. 3) und (3. 4). Dichlorbenzoësäure entsteht, alle vier Chloratome benachbart haben müsste.

Aus der durch Nitriren der Tetrachlorbenzoësäure und Reduciren der so entstandenen Nitrotetrachlorbenzoësäure erhaltenen Tetrachloranthranilsäure habe ich ferner durch Kohlensäureabspaltung Tetrachloranilin dargestellt.

Tetrachloranilin, $C_6H\overset{4.5}{\underset{2.3}{Cl_4}}NH_2$.

Tetrachloranthranilsäure wurde mit dem vierfachen Gewichte Eisessig etwa 5 Stunden im Rohre bei 280—300° C. erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich heftig Kohlensäure. Der dunkle Rohrinhalt wurde in einem geräumigen Kolben mit Alkali übersättigt und das gebildete Tetrachloranilin mit Wasserdämpfen überdestillirt. Dasselbe ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und scheidet sich in der Vorlage als weisse krystallinische Masse aus.

Aus Ligroïn umkrystallisirt erhält man es in glänzenden sternförmig gruppirten Nadeln, welche leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Ligroïn löslich sind. Sie schmelzen bei 118° C.

Die Ausbeute war sehr mangelhaft, 65 g Tetrachloranthranilsäure gaben nur 9 g Tetrachloranilin.

	Gefunden	Ber. für $C_6HCl_4NH_2$
C	31.29	31.16 pCt.
H	1.43	1.29 »
Cl	61.71	61.47 »
N	6.22	6.06 »

Dieselben Eigenschaften zeigt das von Beilstein und Kurbatow[1]) durch Reduction von Nitrotetrachlorbenzol dargestellte Tetrachloranilin, dem die Entdecker auch bereits die Constitution $NH_2 : Cl_4 = 1:2:3:4:5$ zuschreiben. Diese Constitution wird durch die neue Bildungsweise der Verbindung bestätigt.

Tetrachloracetanilid, $C_6H\overset{2.3}{\underset{4.5}{Cl_4}}.NH.CO.CH_3$ in bekannter Weise dargestellt, bildet aus Eisessig krystallisirt, farblose glänzende Nadeln, die bei 154° schmelzen und in Eisessig, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_6HCl_4NH.CO.CH_3$
C	35.31	35.09 pCt.
H	2.45	1.83 »

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

272. St. Niementowski: Ueber die *m*-homo-Anthranilsäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 24. April.)

Von den einfachsten Abkömmlingen der Benzoësäure gehört die Anthranilsäure zu den bestens untersuchten Körpern. Anders ist die Sachlage in der Reihe des Toluols. Von den vier theoretisch möglichen *o*-Amidotoluylsäuren ist bis jetzt meines Wissens nur eine einzige genauer bekannt — es ist dies die sogen. *p*-homo-Anthranilsäure von Jacobsen[2]) und Panaotovic[3]).

Vor einiger Zeit habe ich versucht durch die Reduction des *o*-Amido-*p*-Tolunitrils (1) $CH_3.C_6H_3.(3)NH_2.(4)CN$, *o*-Amido-*p*-Tolylamin (1) $CH_3.C_6H_3$ (3) NH_2 (4) CH_2NH_2 zu gewinnen. Von

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 237.
[2]) O. Jacobsen, diese Berichte XIV, 2354.
[3]) W. Panaotovic, Journ. für prakt. Chem. [II.] 33, 62.

diesen Versuchen sind mir grössere Mengen des *o*-Amido-*p*-Tolunitrils zurückgeblieben. Aus Rücksicht auf die angedeuteten Mängel der bezüglichen Literatur unterzog ich dieses Nitril und die von ihm derivirende *o*-Amido-*p*-Toluylsäure der näheren Untersuchung. Ueber die dabei erhaltenen Resultate möchte ich nun der Gesellschaft einen kurzen, vorläufigen Bericht erstatten.

o-Nitro-*p*-Tolunitril, ($CN:NO_2:CH_3 = 1:2:4$).

Das Nitro-*p*-Toluidin ($NH_2:NO_2:CH_3 = 1:2:4$) lässt sich nach der von Traugott Sandmeyer[1]) angegebenen Methode mit Leichtigkeit in das betreffende Nitril verwandeln. Zu diesem Behufe verfährt man ganz ähnlich wie Sandmeyer für das *p*-Nitranilin ausführlich angiebt. Aus dem Reactionsproduct wird das Nitril durch Auskochen mit grossen Mengen Wasser in langen, gelben Nadeln erhalten. Die Ausbeute beträgt bis 85 pCt. der theoretischen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $CH_3 . C_6H_3 < {NO_2 \atop CN}$
C	59.09	—	59.26 pCt.
H	3.83	—	3.70 »
N	—	17.74	17.28 »

In sämmtlichen organischen Solventien ist der Körper sehr leicht löslich. In siedendem Wasser sehr schwer löslich. Krystallisirt in Nadeln, die bei 101° C. schmelzen. Er lässt sich ziemlich leicht sublimiren und destillirt, allerdings nur schwierig, mit Wasserdämpfen.

o-Amido-*p*-Tolunitril, ($CN:NH_2:CH_3 = 1:2:4$).

Wurde erhalten aus dem Nitrotolunitril durch Reduction mit Zinn und Salzsäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $CH_3 . C_6H_3 < {NH_2 \atop CN}$
C	71.81	—	72.72 pCt.
H	6.12	—	6.06 »
N	—	21.75	21.21 »

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, meistens hexagonalen Blättchen, seltener in abgestumpften Spiessen. Schmilzt bei ca. 94° C. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, — löslich in gewöhnlichem Aether und in Petroläther. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Durch concentrirte Salzsäure bei 180° wird es in Kohlensäure, Ammoniak und Metatoluidin gespalten.

---

[1]) Traugott Sandmeyer, diese Berichte XVIII, 1492.

o-Acetamido-*p*-Tolunitril. Wurde erhalten durch Kochen des Amidotolunitrils mit Essigsäureanhydrid. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 133° C.

	Gefunden	Berechnet für $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} CN \\ NH . CO . CH_3 \end{matrix}$
N	16.27	16.00 pCt.

Unlöslich in kaltem Wasser — schwer löslich in siedendem. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und in gewöhnlichem Aether. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und in siedendem Petroläther (Sdp. 100—120°). Es ist weder in Säuren noch in Alkalien, in der Kälte, löslich.

o-Amido-*p*-Toluylamid, ($CONH_2 : NH_2 : CH_3 = 1 : 2 : 4$).

Die Bildung dieses Körpers wurde beobachtet bei der Verseifung des *o*-Amido-*p*-Tolunitrils mit verdünnter wässriger Kalilauge[1]). Wenn

[1]) Von den meisten Fachgenossen wird es wahrscheinlich angenommen, dass bei der Verseifung der Nitrile zu den entsprechenden Carbonsäuren intermediär Säureamide entstehen. Trotzdem wird diese Reaction bei der Aufzählung der allgemeinen Bildungsweisen der Säureamide in den meisten Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie nicht erwähnt, und doch würde sie in vielen Fällen den Vorzug vor allen anderen üblichen, gewöhnlich recht umständlichen und mühsamen Methoden, verdienen.

Es finden sich in der Literatur zerstreut, Angaben, die die Allgemeinheit der Reaction bestätigen: So erhielt z. B. Weith (diese Berichte VI, 419) aus dem *o*-Tolunitril beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, *o*-Toluylamid (1)$CH_3 . C_6H_3$(2)$CONH_2$; Ferdinand Tiemann und R. Stephan (diese Berichte XV, 2035) gewannen das Amid der *α*-Anilidopropionsäure $CH_3 . CH(NH . C_6H_5)CONH_2$ durch Stehenlassen einer Lösung des Nitrils mit concentrirter Schwefelsäure; in derselben Weise haben Tiemann (diese Berichte XV, 2042) das Amid der *α*-Anilidoisobuttersäure $(CH_3)_2 : C . (NH . C_6H_5) . CONH_2$, A. W. Hofmann (diese Berichte XVII, 1408) das Octoxylamid $C_7H_{15}CONH_2$, E. Bornemann (diese Berichte XVII, 1471) das *m*-Toluylanilidoessigsäureamid (1)$CH_3 . C_6H_4$(3)$[CH(C_6H_5NH)CONH_2]$, E. Lutz (diese Berichte XIX, 1439) das Tridecylamid $C_{12}H_{25}CONH_2$ und das Duodecylamid (l. c. S. 1441) $C_{11}H_{23}CONH_2$ dargestellt. In ähnlicher Weise, durch Stehenlassen mit concentrirter Salzsäure, überführte Arnold Reissert das *α*-Phenylhydrazidopropionitril in das entsprechende Amid $CH . CH(N_2H_2 . C_6H_5)CONH_2$ (diese Berichte XVII, 1453); C. Nourisson (diese Berichte XX, 1016) erhielt das Amid der *p*-Brom-*o*-Toluylsäure ($CONH_2 : CH_3 : Br = 1 : 2 : 4$) durch 1½stündiges Kochen des Nitrils mit alkoholischem Natron. Nach einer Privatmittheilung von Prof. Dr. Aug. Freund hat derselbe vor mehreren Jahren bei der Verseifung des Isobutylcyanids das Valeroamid vom Schmp. 136 bis 136.6° C. beobachtet, dasselbe, welches später von Ernst Schmidt und Rudolf Sachtleben (Ann. Chem. Pharm. 193, 102) aus dem isobutylameisensauren Methyläther und alkoholischem Ammoniak dargestellt wurde. — Bei genauerer Durchsicht der Literatur würde man noch mehrere derartige

man nämlich das Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit in dem Momente unterbricht, wo alles *o*-Amido-*p*-Tolunitril sich aufgelöst hat, so scheidet sich beim Erkalten das *o*-Amido-*p*-Toluylamid in schönen, weissen Blättchen aus. Der Körper ist somit entstanden aus dem *o*-Amido-*p*-Tolunitril durch Anlagerung von 1 Molekül Wasser, nach der Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ CN \end{matrix} + H_2O = CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ CONH_2 \end{matrix}$$

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$
N	18.69	18.66 pCt.

Das *o*-Amido-*p*-Toluylamid krystallisirt in weissen, sehr dünnen, stark irisirenden, Blättchen, — seltener in langen, seideglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 146—147° C.

In Alkohol, Aceton und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich; — löslich in siedendem Wasser und in siedendem Benzol, ziemlich schwer in siedendem Petroläther. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Salzsaures Salz. Sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt in Nadeln, die Krystallwasser enthalten, welches schon beim Stehen im Exsiccator, über Schwefelsäure, entweicht.

Anhydro-acetyl-*o*-amido-*p*-toluylamid,
(β-Methyl-δ-oxy-*m*-toluchinazolin).

A. Weddige[1]) hat vor einiger Zeit die Beobachtung gemacht, dass das *o*-Amidobenzamid resp. dessen Acetylverbindung, analog dem *o*-Phenylendiamin, mit Essigsäureanhydrid eine Anhydroverbindung liefert. Gänz ähnlich verhält sich das nächste Homologe des *o*-Amidobenzamids, das *o*-Amido-*p*-Toluylamid. Kocht man es nämlich einige Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und schüttet dann die Reactionsmasse in Wasser, oder lässt ruhig stehen, so krystallisirt das Condensationsproduct in Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bei 255° C. schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$
N	16.29	16.09 pCt.

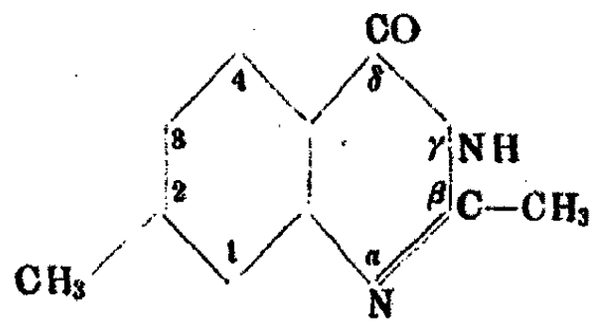
Der Körper ist somit entstanden durch Wasserabspaltung aus dem in der ersten Phase der Reaction gebildeten *o*-Acetamido-*p*-Toluylamid, nach der Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} CO . NH_2 \\ NH . CO . CH_3 \end{matrix} = H_2O + C_{10}H_{10}N_2O.$$

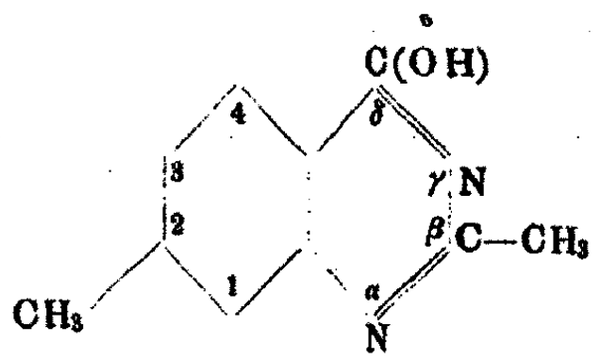
Beispiele auffinden. — Diese Zeilen werden wohl genügen, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese leichte Bildungsweise der Säureamide zu lenken.

[1]) A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. (II.) 31. 124; 36, 141.

Gestützt auf die Untersuchungen von A. Weddige[1]) wird man ihm mit gewisser Wahrscheinlichkeit folgende Constitutionsformel zuschreiben können:



oder



Der Körper wäre demnach ein β-Methyl-δ-oxymetatoluchinazolin.

Das β-Methyl-δ-oxy-*m*-Toluchinazolin krystallisirt in haarfeinen, sehr langen, strahlig gruppirten, weissen Nadeln. In Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich schon in der Kälte, — sehr schwer löslich in gewöhnlichem Aether und in siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in siedendem Benzol, bedeutend schwieriger in siedendem Petroläther (Frkt. 100—120°). Es löst sich sowohl in Säuren, wie auch in Alkalien.

Ein ähnlich constituirtes Condensationsproduct liefert das *o*-Amido-*p*-Toluylamid mit Acetessigäther.

Toluylazimid.

In der Absicht zum Amid der *m*-Homosalicylsäure zu gelangen liess ich salpetrige Säure auf *o*-Amido-*p*-Toluylamid einwirken. Die salzsaure Lösung des Amids wurde zu dem Ende mit äquimolecularer Menge einer wässrigen Lösung des Natriumnitrits versetzt, und auf dem Wasserbade langsam erhitzt. Es schied sich dabei ein weisser Körper in langen Nadeln aus. Eine Stickstoffentwickelung wurde dabei nicht beobachtet.

Dieser letztere Umstand zeigte schon, dass die Reaction nicht in gewöhnlicher Weise verlaufen ist, das *o*-Amido-*p*-Toluylamid verhielt sich vielmehr auch hier völlig analog dem *o*-Phenylendiamin. Es ist

[1]) A. Weddige, Journ. für prakt. Chem. (II.), 36, 148—150.

eine neue Art der Azimidoverbindungen entstanden, offenbar im Sinne folgender Gleichungen:

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} CO . NH_2 \\ NH_2 . HCl \end{matrix} + HNO_2 = 2H_2O + CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} CONH_2 \\ N:N . Cl \end{matrix}$$

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} CO . NH_2 \\ N:N . Cl \end{matrix} = HCl + CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} CO . NH \\ N:N \end{matrix}$$

Die Ergebnisse der Analysen bestätigten vollkommen diese Vermuthung.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_8H_7N_3O$
C	59.34	—	59.62 pCt.
H	4.57	—	4.35 »
N	—	26.10	26.09 »

Der neue Körper, für den der Name Toluylazimid sich am besten eignen dürfte, schmilzt und zersetzt sich bei 226° C. Er ist in Wasser fast ganz unlöslich, — sehr leicht löslich in Alkohol, — löslich in siedendem Chloroform, schwieriger in Benzol.

In concentrirten Säuren, z. B. in concentrirter Salzsäure, ist das Toluylazimid leicht löslich, — doch scheidet es sich aus diesen Lösungen beim Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Sehr leicht löslich ist es auch in ganz verdünnten Alkalilaugen.

Auch von anderen, in der *o*-Stellung amidirten, Säureamiden, in erster Linie vom *o*-Amidobenzamid, gedenke ich derartige Azimidoderivate darzustellen, um deren Verhalten und Constitution näher zu erforschen.

m-Homoanthranilsäure,

(*o*-Amido-*p*-Toluylsäure $COOH:NH_2:CH_3 = 1:2:4$).

Wird das *o*-Amido-*p*-Tolunitril, oder das entsprechende Amid, mit wässriger Kalilauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht, so scheidet sich nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit die *m*-Homoanthranilsäure aus. Sie wird am schnellsten durch Umkrystallisiren aus 96 pCt. Weingeist gereinigt.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_8H_9NO_2$
C	63.32	—	63.58 pCt.
H	6.15	—	5.96 »
N	—	9.62	9.27 »

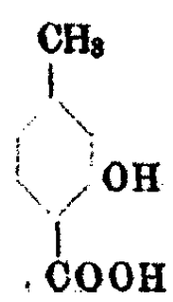
Aus 96 pCt. Weingeist krystallisirt sie in derben, abgestumpften Nadeln, aus stark verdünntem Weingeist in undeutlichen Blättchen, oder in haarfeinen, gekrümmten Nadeln.

Schmilzt bei 177° C. unter gleichzeitiger Entwickelung der Kohlensäure.

Sie ist sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol, — dagegen schwer löslich in siedendem Wasser, Petroläther (Frkt. 100—120) und Schwefelkohlenstoff.

Sie bildet zwei Reihen von Salzen: mit Säuren und mit Metalloxyden.

Durch salpetrige Säure wird sie in *m*-Homosalicylsäure



übergeführt. Dieselbe schmilzt bei 174° C. (uncorr.) und liefert mit Eisenchlorid die charakteristische bläulich-violette Färbung.

Analog der Anthranilsäure liefert auch die *m*-Homoanthranilsäure beim Zusammenschmelzen mit Harnstoff, unter Entwickelung von Ammoniak, ein oberhalb 360° schmelzendes Condensationsproduct.

Bei längerem Kochen mit Acetessigäther liefert sie einen, aus Amylalkohol in langen, feinen Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 220° noch nicht geschmolzen ist.

Mit der Untersuchung dieser Condensationsproducte bin ich noch beschäftigt.

o-Acetamido-*p*-Toluylsäure.

Wurde erhalten durch Kochen der freien Säure mit Essigsäureanhydrid. Aus wässrigem Alkohol krystallisirt sie in derben Nadeln, die bei 183° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $CH_3 . C_6H_3 < {COOH \atop NH . CO . CH_3}$
N	7.49	7.25 pCt.

Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, — leicht löslich in kaltem Chloroform und in siedendem Benzol. — In siedendem Wasser und Petroläther ist sie sehr wenig löslich.

Das Ammoniumsalz der *o*-Acetamido-*p*-Toluylsäure krystallisirt in Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Silbersalz scheidet sich als weisser, scheinbar amorpher Niederschlag beim Versetzen der wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat aus. Es ist in siedendem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in undeutlich ausgebildeten, rehbraunen Drusen.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Br. Rozanski auch die *o*-Nitro-*p*-toluylsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen habe, — und dass wir bemüht sind aus der Homoanthranilsäure die Homophtalsäure darzustellen.

Lwów, den 20. April 1888.

Allgemeines chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

---

278. Andrew Barr: Ueber die Darstellung von Nitraminen aus Nitrophenolen.

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Ueberführung des Benzolphenols und seiner Homologen durch Ammoniak in Amine gelingt bekanntlich nur bei hoher Temperatur und unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen.

Viel reactionsfähiger verhalten sich dem Ammoniak gegenüber, wie schon vor längerer Zeit ermittelt worden ist, die Alkyläther der meisten nitrirten Phenole[1]) — und es scheint das Reactionsvermögen, wenigstens im Allgemeinen, mit der Zahl der Nitrogruppen zu wachsen.

V. Merz und Chr. Ris[2]) haben nun gefunden, dass das *o*- und *p*-Nitrophenol beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak direct in das *o*- und *p*-Nitranilin übergehen und zwar mit Ausbeuten, welche denjenigen aus den Aethern der obigen Phenole keineswegs nachstehen.

Ganz ebenso verhält sich zum Ammoniak nach Witt[3]) das α-Dinitronaphtol.

Hr. Prof. V. Merz hat mich veranlasst zu untersuchen: in wie fern auch andere Nitrophenole der gleichen Metamorphose zugänglich sind? und ob nicht bei der Darstellung von Nitraminen in manchen Fällen auf die intermediäre, lästige Bereitung von Phenol-Alkyläthern verzichtet werden kann?

Ich wende mich zu den einzelnen Versuchen und gedenke in erster Linie der Einwirkung des Ammoniaks auf das:

α-Dinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$).

3 g des Dinitrophenols (käufliches Präparat vom Schmelzpunkt 112°) wurden mit 7 ccm 27 procentigem Ammoniak 7 Stunden auf

---

[1]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 257.

[2]) Diese Berichte XIX, 1749.

[3]) Diese Berichte XIX, 2032.

170° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt eine rothe Flüssigkeit und rothe Nadeln. Diese erwiesen sich als in Wasser nahezu unlöslich. Die abfiltrirten und zerriebenen Krystalle wurden mit ammoniakhaltigem Wasser (behufs sicherer Bindung von allenfalls noch vorhandenem Dinitrophenol) und mit Aether geschüttelt, welcher sie vollständig löste. Der abgehobene, mit Chlorcalcium entwässerte, dann abdestillirte Aether hinterliess bräunlich-gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 175°, welche beim Umkrystallisiren lichtgelb wurden und nicht mehr veränderlich bei 176° schmolzen.

Der Schmelzpunkt des sog. α-Dinitranilins ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) wird von Rudnew zu 175°, von Schaumann zu 182° angegeben.

Dass diese Substanz entstanden war, bestätigte die Bestimmung des Stickstoffgehalts.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	22.95	22.93 pCt.

Beim Erhitzen meines Präparats mit verdünnter Kalilauge trat unter Ammoniakentwicklung Lösung ein, aus welcher überschüssige Salzsäure reines, bei 114° schmelzendes α-Dinitrophenol abschied.

Die ammoniakalische Mutterlauge vom rohen Dinitranilin im Versuchsrohr enthielt noch viel intactes Dinitrophenol — und sind daher bei einem zweiten Versuch wieder 3 g der Dinitroverbindung und 10 ccm 27 proc. Ammoniak länger und etwas höher, 16 Stunden auf 175°, erhitzt worden.

Der Rohrinhalt bestand jetzt aus gelbrother Flüssigkeit und einer dunkelbraunen krystallinischen Masse, welche sich in Aether bis an einen geringen kohleartigen Rückstand löste, übrigens nach dem beim ersten Versuch angewandten Verfahren verarbeitet wurde und sich auch wiederum als α-Dinitranilin erwies. α-Dinitrophenol war kaum mehr als in Spuren vorhanden.

Bei einem dritten Versuch mit 5 g Dinitrophenol, 20 ccm 27 procentigem Ammoniak und circa 10 stündigem Erhitzen auf 160° trat gar keine Reaction ein.

Die Ausbeute an mit Aether extrahirtem, übrigens schon nahezu reinem Dinitranilin betrug beim ersten Versuch 20, beim zweiten aber 60 pCt. vom Gewicht des Dinitrophenols. Und es empfiehlt sich also die im letzten Fall eingehaltene Versuchsdauer und Versuchstemperatur.

m-Nitro-*p*-kresol ($CH_3 : OH : NO_2 = 1 : 4 : 3$).

3 g des reinen Nitrokresols (Schmelzpunkt 33.5°) und 8 ccm 27 procentiges Ammoniak wurden 10 Stunden auf 180° erhitzt. Der Inhalt des Versuchsrohrs bildete eine dunkelrothe, krystallinische Masse mit umgebender rother Flüssigkeit. Ich verarbeitete ihn nahezu

ebenso wie vordem das Product aus α-Dinitrophenol. Der Rückstand des Auszugs mit Aether krystallisirte aus warmer concentrirter Essigsäure in kleinen, rothen Prismen, welche bei 113—114° und nach erneuter Krystallisation nun constant bei 116° schmolzen.

Dies ist der Schmelzpunkt des *m*-Nitro-*p*-toluidins ($CH_3:NH_2:NO_2 = 1:4:3$) und auch die übrigen Eigenschaften stimmen durchaus auf diesen Körper.

Stickstoffgehalt nach Voraussetzung.

	Ber. für $C_7H_8N_2O_2$	Gefunden
Stickstoff	18.42	18.68 pCt.

Da noch viel unverändertes Nitrokresol zugegen war (im ammoniakalisch-wässerigen Auszug der rohen Reactionsmasse), so habe ich 3 g Nitrokresol und 8 ccm 27 procentiges Ammoniak 16 Stunden auf 180—190° und bei einem dritten Versuche eben dieselbe Menge des Nitrokörpers mit 8 ccm 35 procentigem Ammoniak wiederum 16 Stunden auf 170—180° erhitzt.

Beim zweiten Versuch hatte sich ziemlich viel kohleartige Substanz gebildet, beim dritten aber nur sehr wenig. Druck im Versuchsrohr übereinstimmend Null. Nitrokresol bei jedem der Versuche nur noch spurweise vorhanden.

Die Ausbeute an *m*-Nitro-*p*-toluidin (Rückstand aus Aether vom Schmelzpunkt 113°) belief sich beim ersten, resp. zweiten und dritten Versuch auf 30, 40 und 63 pCt. vom Gewicht des angewandten Nitrokresols.

Hiernach ergab sich das beste Resultat beim andauernden Erhitzen mit hochprocentigem Ammoniak nicht über 180°.

Dinitro-*o*-kresol ($CH_3:OH:NO_2:NO_2 = 1:2:3:5$).

Bereitet aus *o*-Kresol in Eisessiglösung bei guter Kühlung mit concentrirter Salpetersäure. Schmelzpunkt 86°.

3 g des Dinitrokörpers und 10 ccm 27 proc. Ammoniak wurden 20 Stunden auf 175—185° erhitzt. Versuchsrohr enthält massenhaft rothe Nadeln in gelblichrother Flüssigkeit. Beim Durchschütteln mit Aether löste sich wenig. Die Krystalle wurden nun abfiltrirt, getrocknet und mit Xylol gekocht; sie gingen in Lösung und krystallisirten daraus beim Erkalten in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 208°, welcher dem reinen 3:5-Dinitro-*o*-toluidin zukommt.

Stickstoffbestimmung.

	Ber. für $C_7H_7N_3O_4$	Gefunden
Stickstoff	21.32	21.11 pCt.

Bei einem zweiten Versuche erhitzte ich wieder gleiche Substanzmengen 15 Stunden auf 170°. Aussehen des Rohrinhalts wie früher.

Die ammoniakalische Flüssigkeit enthielt hier, abweichend vom ersten Versuch, noch intactes Dinitrokresol. Verarbeitung der Reactionsmasse in Gleichem.

Ausbeute an reinem Dinitrotoluidin bei Versuch I 60, bei Versuch II 50 pCt. vom Gewicht des Dinitrokresols.

Dinitroisobutylphenol.

Diese Verbindung wurde nach dem Verfahren von Studer[1]) dargestellt und mit dem von ihm angegebenen Schmelzpunkt zu 93° erhalten.

Ich habe 3 g des Dinitrophenols mit 10 ccm 27 proc. Ammoniak 15 Stunden lang auf 175° erhalten. Druck im Versuchsrohr Null. Der Rohrinhalt bestand aus gelblich braunen Blättchen und gleichfarbiger Flüssigkeit. Beim wiederholten Durchschütteln mit Aether löste sich die feste Substanz bis an geringe Mengen eines kohleartigen Körpers. Der Aether wurde abdestillirt und die rückständige Substanz aus warmem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, wobei ich federbartig gruppirte, schwach gelblichbraune Krystalle erhielt, welche bei 127° schmolzen und unschwer zu schönen gelben Nadeln noch mit demselben Schmelzpunkt sublimirten.

Das Analysenergebniss stimmte auf ein Dinitroisobutylanilin: $C_6H_2(C_4H_9)(NO_2)_2(NH_2)$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	50.21	50.21 pCt.
Wasserstoff	5.44	5.65 »
Stickstoff	17.57	17.20 »

Die Amidodinitroverbindung löst sich leicht in Aether und in warmem Alkohol, aber auch bei Siedehitze nicht in Wasser. Sie ist relativ beständig. Beim Erhitzen derselben mit mässig verdünnten Mineralsäuren oder mit solcher Kalilauge bildete sich kein Ammoniak und fand eine Zersetzung nicht statt.

Die Ausbeute an nahezu reiner Amidodinitrosubstanz betrug 60 und bei einem andern, in fast gleicher Weise ausgeführten Versuch 66 pCt. vom Gewicht des Dinitroisobutylphenols.

Kleine Mengen dieses Körpers waren noch vorhanden und liessen sich in der ammoniakalischen Lösung aus dem Einschmelzrohr leicht nachweisen.

Dinitroresorcin.

Der obige Nitrokörper ist durch Einwirkung von Salpetrigsäuredampf auf in Aether gelöstes Dinitrosoresorcin dargestellt worden.

Versuche mit je 3 g Dinitroresorcin und 10 ccm 27 procentigem Ammoniak ergaben, dass bei 5 ständigem Erhitzen auf 175° ganz

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 234.

überwiegend, auf 160° noch in hohem Betrage ein dunkler, kohleartiger Körper entsteht, ohne dass sich aber Druck im Versuchsrohr zeigt.

Der bei 175° gebildete Körper trat an kochenden Eisessig nur kleine, das Product von 160° aber relativ reichliche Mengen einer dunkelgelben Substanz ab, welche in Nadeln krystallisirte und viel höher schmolz als das Dinitroresorcin. Unverändertes Dinitroresorcin nicht aufzufinden.

Offenbar war die Temperatur auch von 160° noch zu hoch.

Ich habe daher 4 g Dinitroresorcin und 15 ccm 27-procentiges Ammoniak 20 Stunden nur auf 115° erhitzt. Das Versuchsrohr umschloss einen broncefarbenen krystallinischen Körper und eine rothe Flüssigkeit. Letztere enthielt noch etwas intactes Dinitroresorcin. Die feste Substanz krystallisirte aus kochendem Eisessig leicht. Gewicht der Krystalle 2.5 g, d. i. 62 pCt. von demjenigen des Dinitroresorcins.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus concentrirter Essigsäure erhielt ich zu Büscheln vereinigte, licht gelbbraune Nadeln, welche nicht ohne Zersetzung gegen 250° schmolzen.

Der Stickstoffgehalt stimmte auf denjenigen nach der Formel $C_6H_6N_4O_4$ für ein dinitrirtes Phenylendiamin.

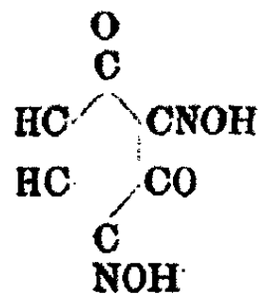
	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Stickstoff	28.28	27.94	28.54 pCt.

Die obige Dinitrodiamidoverbindung wird von Alkohol, Aether oder Benzol nur sehr wenig und auch von kochendem Eisessig nicht gerade reichlich gelöst.

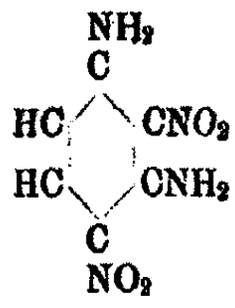
Concentrirte warme Salzsäure wirkt auf den Nitroamidokörper nicht ein, dagegen löste er sich in concentrirter warmer Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak, aber ohne dass Dinitroresorcin auftrat, insofern überschüssige Salzsäure keine Fällung hervorrief und Aether der sauren Flüssigkeit nichts entzog. Nähere Versuche noch ausstehend.

Nach H. v. Kostanecki[1]) besitzt das als Ausgangsmaterial in Betracht kommende Dinitrosoresorcin die Structurformel sub I, wonach dem correspondirenden Dinitrodiamidobenzol die sub II aufgeführte Formel zukommen muss.

I.



II.



[1]) Diese Berichte XX, 3133.

Mit obiger Dinitrodiamidoverbindung vermuthlich isomer ist das von Nietzki und Hagenbach[1]) dargestellte Dinitrometaphenylendiamin, welches die Amido- und die Nitrogruppen in folgenden Orthostellungen:

$$NH_2 : NO_2 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 5$$

enthalten soll.

N. und H.Verbindung schmilzt gegen 300°, also um ca. 50° höher wie mein Präparat.

Trinitroresorcin.

Versuche zeigten, dass reines Trinitroresorcin und concentrirtes Ammoniak bei 190° noch kaum auf einander wirken; nach mehrstündigem Erhitzen auf 210° fand sich noch unverändertes Ammoniumsalz vor, aber daneben war viel kohleartige Substanz entstanden — und bei einer nur wenig höheren Temperatur griff diese Zersetzung vollständig durch, ohne dass übrigens im Versuchsrohr Druck auftrat.

Nach anderweitigen Erfahrungen war vorauszusetzen, dass der Methyl- oder Aethyläther des Trinitroresorcins wohl leichter als dieses selbst mit Ammoniak reagiren und also in ein:

Trinitro-*m*-phenylendiamin, $C_6H_2 < \begin{matrix}(NO_2)_3\\(NH_2)_2\end{matrix}$

übergehen würden.

Ich habe den Diäthyläther des Trinitroresorcins aus dessen Silbersalz mit Jodäthyl dargestellt. Schmelzpunkt des Athers 120.5°, wie Stenhouse angiebt.

Durch alkoholisches Ammoniak ging der Diäthyläther sofort mit rother Farbe in Lösung. Nun wurde kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Die rothe Farbe schlug zunehmend ins Gelbe um und es schied sich ein gelbes, krystallinisches Pulver aus. Dieses konnte aus heisser concentrirter Essigsäure umkrystallisirt und so gereinigt werden.

Seine Analyse stimmte auf ein Trinitrophenylendiamin: $C_6H_5N_5O_6$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	29.63	30.08 pCt.
Wasserstoff	2.06	2.71 »
Stickstoff	28.80	28.54 »

Die Diamidotrinitroverbindung bildet kleine gelbe Krystallkörner. Sie schmilzt noch nicht bei 250° und verpufft über der Flamme auf Platinblech nur schwach. Durch die üblichen Solventien, nur mit Ausnahme des Eisessigs, wird der Nitroamidokörper fast gar nicht gelöst. Auch in Eisessig ist seine Löslichkeit nicht gross.

---

[1]) Diese Berichte XX, 334.

Verdünnte kochende Sodalösung wirkt auf das Trinitrophenylendiamin unter Ammoniakentwicklung lösend ein.

Versetzt man die Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so präcipitirt reines Trinitroresorcin vom sofort normalen Schmelzpunkt 175°.

Pentamidobenzol.

Das Trinitrophenylendiamin wird beim Digeriren mit concentrirter Salzsäure und der berechneten Zinnsalzmenge unter schwacher Gelbfärbung und nur geringer Erwärmung vollständig gelöst. Durch bis zum Ueberschuss in die Lösung geleiteten Chlorwasserstoff wurden feine, weisse, zinnhaltige Nadeln abgeschieden, welche sich aber durch Aufnahme in wenig Wasser und erneute Fällung mit Chlorwasserstoff von allem Zinn befreien liessen. Die Krystalle sind an der Saugpumpe abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, über Aetzkali und schliesslich bei 100° getrocknet worden.

Das Analysenergebniss zeigte, dass ich eine Salzsäureverbindung des Pentamidobenzols, $C_6H(NH_2)_5 . 3HCl$, in Händen hatte.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	27.43	27.27 pCt.
Wasserstoff	5.34	5.79 »
Stickstoff	26.66	26.26 »
Chlor	40.57	40.47 »

Die reine Salzsäureverbindung bildet haarfeine, weisse Nädelchen; sie ist auch in kaltem Wasser ungemein leicht löslich, aber fast unlöslich in Alkohol und Aether.

An der Luft zersetzt sich die wässerige Lösung vollständig; sie färbt sich violett und scheidet später eine dunkle, anscheinend kohleartige Substanz aus. Eisenchlorid erzeugt gleichfalls Violettfärbung und fällt darauf einen dunklen Körper.

Versuche zur Isolirung des Pentamidobenzols scheiterten an dessen grosser Veränderlichkeit. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge oder Soda, so erfolgt fast sofort intensiv dunkelviolette Färbung und in nur kurzer Zeit bildet sich ein starker dunkler Niederschlag.

Pentacetylirtes Pentamidobenzol, $C_6H(NH.C_2H_3O)_5$.

Salzsaures Pentamidobenzol wurde mit Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt.

Nach wenigen Minuten begann die Bildung einer gelatinösen weissen Masse. Als alle Reaction vorüber war, wurde die Mischung erkalten gelassen und mit überschüssigem Wasser versetzt. Ich habe den ausgeschiedenen weissen Körper mit kochendem Wasser extrahirt,

an der Saugpumpe abfiltrirt, gut gewaschen, an der Luft und schliesslich bei 100° getrocknet.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_6H(NH.C_2H_3O)_5$	Gefunden
Kohlenstoff	52.89	53.19 pCt.
Wasserstoff	5.80	6.13 »
Stickstoff	19.28	19.21 »

Das reine pentacetylirte Pentamidobenzol bildet ein weisses, amorphes, in Wasser und allen anderen üblichen Solventien so gut wie nicht lösliches Pulver.

Auf Bittermandelöl, Phenanthrenchinon, Benzil u. s. w wirkt der Pentamidokörper unschwer ein und es entstehen zum Theil gut charakterisirte, krystallisirende Substanzen.

Leider ist es mir infolge anderweitiger Inanspruchnahme nicht möglich geworden, die Derivate des Dinitro- und Trinitrophenylendiamins und ihre Reactionsverhältnisse einlässlicher zu studiren.

Zusammenfassung.

α-Dinitrophenol, *m*-Nitro-*p*-kresol, 3:5-Dinitro-*o*-kresol reagiren mit überschüssigem concentrirtem Ammoniak bei 170—180° in der Art des *o*- und *p*-Mononitrophenols, also unter Bildung von *o*-*p*-Dinitranilin, *m*-Nitro-*p*-toluidin und 3:5-Dinitro-*o*-toluidin.

Das Dinitroisobutylphenol verwandelt sich unter gleichen Umständen in das noch nicht bekannte Dinitroisobutylanilin, $C_6H_2(C_4H_9)(NO_2)_2(NH_2)$. Dieser Körper bildet gelbe Krystallnadeln, schmilzt bei 127° und sublimirt leicht. Basische Eigenschaften beinahe Null.

Dinitroresorcin (Schmp. 143°) geht mit wässerigem Ammoniak schon wenig oberhalb 100° über in ein Dinitrophenylendiamin, $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$. Die Nitroamidosubstanz krystallisirt in zu Büscheln vereinigten, lichtgelbbraunen Nadeln, schmilzt gegen 250°, löst sich spärlich in heissem Eisessig und so gut wie nicht in anderen Solventien.

Trinitroresorcin und concentrirtes Ammoniak sind bei 190° noch ohne Reaction; wenig höher, gegen 210°, entstand wie Kohle aussehende Substanz. Dagegen liefern der Aethyläther des Trinitroresorcins und alkoholisches Ammoniak schon bei Wasserbadtemperatur glatt das erwartete Trinitrophenylendiamin, $C_6H(NO_2)_3(NH_2)_2$. Kleine gelbe Krystallkörner. Schmelzen noch nicht bei 250°. Löslichkeit gering. Kochende Lauge entwickelt Ammoniak und regenerirt Trinitroresorcin.

Durch Reduction mit Zinnsalz und Salzsäure erhalten, in feinen weissen Nadeln krystallisirendes salzsaures Pentamidobenzol, $C_6H(NH_2)_5 . 3HCl$.

Oxydirt sich in wässeriger Lösung bei Luftzutritt rasch, und noch viel veränderlicher ist die freie Base.

Mitgetheilte Versuche ergeben, dass das Verhalten der Nitrophenole und dasjenige ihrer Alkyläther zu Ammoniak nicht immer parallel geht.

Ueberraschend ist die Inactivität des Trinitroresorcins, weil ja dessen Aethyläther und auch das freie Dinitroresorcin im Gegensatz dazu mit Ammoniak leicht reagiren.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

274. E. Drechsel: Pseudotriphenylmelamin.

(Eingegangen am 30. April.)

Im Jahre 1876 hat G. Gerlich [1]) in meinem Laboratorium eine krystallinische Substanz $C_7H_6N_2$ dargestellt, welche mit den bekannten Triphenylmelaminen nicht identisch, sondern nur isomer ist und deshalb als Pseudotriphenylmelamin bezeichnet wurde; sie ist bei den neuerlichen Discussionen über die Constitution der Triphenylmelamine nicht berücksichtigt worden. Ich habe die Untersuchung derselben jetzt wieder aufnehmen lassen und werde seinerzeit über die gewonnenen Resultate berichten; Zweck dieser Zeilen ist nur, mir dieses Arbeitsfeld für einige Zeit zu sichern.

Leipzig, den 28. April 1888.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 13, 270 ff.

275. Rob. Manzelius: Ueber die Aethylester der Sulfoessigsäure und der Aethylidendisulfosäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Eingegangen am 1. Mai.]

Seit Ende des vorigen Jahres mit einer Untersuchung über das Verhalten der Säureester

$$CH_2 \begin{cases} SO_2OC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{cases} \quad \text{und} \quad CH_2 \begin{cases} SO_2OC_2H_5 \\ SO_2OC_2H_5 \end{cases}$$

gegen Natrium beschäftigt, sehe ich mich durch eine Abhandlung von Franchimont[1]) veranlasst, die bisher erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Die Sulfoessigsäurediäthylester.

Schon Melsens[2]) hat durch die Einwirkung von Salzsäuregas auf sulfoessigsaures Silber, in Alkohol suspendirt, den Monoäthylester $HO\,SO_2 . CH_2 . COOC_2H_5$ erhalten. Da es nach dieser Angabe unmöglich erschien einen Diäthylester durch die Einwirkung von Salzsäure auf eine Alkohollösung der freien Säure oder ein in Alkohol geschlämmtes Salz zu erhalten, stellte ich denselben durch Einwirkung von Aethyljodid auf das entwässerte Silbersalz dar. Das Reactionsproduct wurde mit Aether ausgezogen und die Aetherlösung mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers resultirt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Wird sie aber in einem Becherglase eben bis zur Entwickelung von Dämpfen erhitzt, so erhält man sie fast farblos.

Analyse:

0.2458 g gaben 0.1376 g Wasser und 0.3313 g Kohlensäure.

0.1963 g gaben 0.2341 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}SO_5$
C	36.76	36.73 pCt.
H	6.22	6.12 »
S	16.40	16.33 »

Die Analyse spricht für die Reinheit des Präparates. Wendet man reine Materialien an, so kann man also die Destillation in Vacuum leicht umgehen. Diese liefert nämlich, wie Franchimont angiebt, kein reines Product, da eine theilweise Zersetzung kaum zu vermeiden ist.

---

[1]) Sur l'acide sulfoacétique et ses dérivés. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. Tome VII, 1, p. 25.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 52, 283.

Was die Einwirkung von Natriumalkoholat betrifft, so kann ich die Angaben von Franchimont nur bestätigen. Doch wurde (bei Anwendung von 1 Atom Natrium auf 1 Molekül des Esters) ausser der in Wasser löslichen Masse auch eine geringe Quantität eines in Wasser unlöslichen Oeles erhalten, das bei der Elementaranalyse 44.79 pCt. Kohlenstoff und 7.76 pCt. Wasserstoff gab. Es war somit ein Gemisch von mono- und diäthylsubstituirtem Sulfoessigsäureester.

Da Franchimont seine Untersuchung fortzusetzen beabsichtigt, denke ich diese Arbeit nicht zu verfolgen.

Aethylidendisulfosäureester.

Wird äthylidendisulfosaures Baryum (aus Thialdin) mit einer berechneten Menge von Silbersulfat gekocht, so erhält man das sehr lösliche Silbersalz, welches in feinen Nädelchen krystallisirt. Enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° leicht weggeht. Das wasserfreie Salz kann ohne Zersetzung bis 160° erhitzt werden.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4S_2O_6Ag_2 + H_2O$
Ag	51.20	51.14 pCt.
H_2O	4.25	4.27 »

Einmal wurde das Salz in mehr derben Krystallen erhalten, die sich als wasserfrei erwiesen (Gefunden 53.83 pCt. Silber statt 53.47).

Aethyljodid wirkt bei gelindem Erwärmen sehr heftig auf das entwässerte Silbersalz ein. Das dabei entstandene Product wurde genau wie bei der Darstellung des Sulfoessigsäureesters isolirt. Der Aethylidendisulfosäurediäthylester bildet nach dieser Methode dargestellt ein schwach röthliches Oel von eigenthümlichem Geruch. Er ist in Wasser und kalter Natronlauge unlöslich, in Aether und Alkohol löst er sich aber leicht. Wird beim Erhitzen leicht zersetzt.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}S_2O_6$
C	29.41	29.27 pCt.
H	5.86	5.69 »
S	26.28	26.02 »

Beim Vermischen gleicher Moleküle von Ester und Natriumalkoholat, beide in Aether gelöst, erhält man nach wenigen Minuten einen reichlichen Niederschlag von zu kugeligen Krystallen vereinigten kleinen Nädelchen, die wahrscheinlich die Natriumverbindung

$$CH_3 . C\begin{cases} SO_2OC_2H_5 \\ Na \\ SO_2OC_2H_5 \end{cases}$$

darstellen, obgleich die Analyse derselben wenig gut stimmende Re-

sultate lieferte. Kocht man diese Verbindung mit Alkohol und Aethyljodid auf dem Wasserbade unter Rückflusskühler, so erhält man bald eine stark saure Masse, die sich nach Verdunsten des überschüssigen Aethyljodids in Wasser klar löst. Wird diese Lösung mit Natronlauge neutralisirt, dann mit Alkohol gefällt und das ausgepresste Salz aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man lange, plattgedrückte farblose Nadeln, die in Wasser sehr löslich sind. Das Krystallwasser geht bei 100° leicht weg. Ueber Schwefelsäure verwittert das Salz nur sehr langsam. Die Analyse der bei 160° getrockneten Substanz gab:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8S_2O_6Na_2$
C	18.14	18.32 pCt.
H	3.49	3.05 »
S	24.48	24.43 »
Na	17.60	17.56 »

Die Wasserbestimmung gab 17.01 pCt. (Ber. für $3H_2O$ 17.09 pCt.).

Dies ist somit das Natriumsalz einer Butandisulfosäure von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} SO_2OH \\ SO_2OH \end{matrix}.$$

Es ist mithin möglich alkylsubstituirte Metandisulfosäuren nach derselben Methode wie alkylsubstituirte Malonsäuren zu erhalten, obgleich man wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Gruppe $SO_2OC_2H_5$ verseift wird, nicht in erster Hand die entsprechenden Aethylester erhält.

Es war meine Absicht gewesen, die Metandisulfosäure selbst in demselben Sinne zu untersuchen. Da aber Franchimont sagt, dass Hr. Klobbie diese Arbeit schon unternommen hat, wird nur die Untersuchung der Säuren $\begin{matrix} CH_3 \\ R \end{matrix}\!\!>\!C(SO_3H)_2$ von mir fortgesetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium, im April 1888.

276. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung von Methyl- und Aethylamin auf Salicylaldehyd.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. April.)

Es erschien uns nicht unmöglich, durch Condensation des Salicylaldehyds mit primären Aminen der aliphatischen Reihe zum Indol und Homologen desselben resp. zu diesen Basen isomeren Körpern gelangen zu können. Obgleich der Versuch unseren Erwartungen nicht entsprach, glauben wir doch, unsere Beobachtungen, die wir bei der Einwirkung des Methyl- und Aethylamins gemacht haben, in Kürze beschreiben zu sollen.

Lässt man in einem kleinen mit Rückflusskühler versehenen Kolben durch eine abgewogene Menge Salicylaldehyd (1 Molekül) in langsamem Strom Methylamin (1 Molekül) eintreten, so scheiden sich sehr bald derbe, lebhaft gelb gefärbte Krystalle ab; dieselben sind leicht zersetzlich und bestehen aus einem dem Aldehydammoniak entsprechenden Additionsproduct.

Bei weiterem Einleiten erwärmt sich die Flüssigkeit, die Krystalle verschwinden wieder und gleichzeitig wird die Abspaltung von Wasser beobachtet. Obwohl die Temperatur bis zum Siedepunkt des Salicylaldehydes steigt, wird der Geruch nach Methylamin nur schwach wahrgenommen. Man lässt nach Beendigung der Reaction erkalten, nimmt mit Aether auf und trocknet mit Chlorcalcium. Nach dem Absieden des Aethers bleibt ein gelb gefärbtes Oel zurück, das vollkommen constant bei 229° siedet. Es wurde der Analyse unterworfen und ergab die folgenden auf die Zusammensetzung C_8H_9NO stimmenden Resultate:

I. 0.3136 g Substanz lieferten 0.8180 g Kohlensäure und 0.1839 g Wasser entsprechend 71.14 pCt. Kohlenstoff und 6.49 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2524 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 11° und 752.5 mm Druck, entsprechend 10.28 pCt. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_8	96	71.11	71.14	—	pCt.
H_9	9	6.66	6.51	—	»
N	14	10.37	—	10.28	»
O	16	11.86	—	—	»
	135	100.00			

Das demnach unter Austritt eines Moleküls Wasser gebildete Condensationsproduct wird sowohl beim Behandeln mit Säuren als auch mit Alkalien schon in der Kälte wiederum in seine Bestandtheile,

Salicylaldehyd und Methylamin, zerlegt. Wir haben es, um auch ein zweites Molekül Wasser abzuspalten, mit gekörntem Chlorzink vorsichtig im Oelbade erhitzt. Wasserabspaltung tritt allerdings aber unter vollständiger Verharzung ein; die Bildung von Indol oder einer ihm isomeren Base konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

Ganz ebenso wie Methylamin verhält sich auch Aethylamin gegen Salicylaldehyd, das entstehende Condensationsproduct der Zusammensetzung $C_9H_{11}NO$ siedet constant bei 237° und ist ebenfalls ein gelb gefärbtes, in Wasser unlösliches, schweres Oel.

Die Analyse bestätigte die obige Zusammensetzung.

0.1548 g gaben 0.4120 g Kohlensäure und 0.1061 g Wasser entsprechend 72.59 pCt. Kohlenstoff und 7.62 pCt. Wasserstoff.

Aus der Formel berechnet sich für Kohlenstoff 72.84 pCt. und für Wasserstoff 7.38 pCt.

---

277. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Reduction des Pyrrolenphtalids.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. April.)

Dass der von Ciamician und Dennstedt mit dem Namen Pyrrolenphtalid belegte Körper durch Natriumamalgam reducirt werden kann, ist von uns schon bei früherer Gelegenheit kurz erwähnt worden. (Siehe diese Berichte XIX, 2206.) Obwohl die Ausbeute bei dieser Reaction keine besonders gute und namentlich die Reindarstellung des entstehenden Körpers mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft ist, haben wir es doch für nöthig gehalten, durch den Versuch festzustellen, dass von dem Pyrrolenphtalid 2 Wasserstoffatome aufgenommen werden und so das erwartete Pyrrolenhydrophtalid gebildet wird.

Die Reduction wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt: 2 — 3 g feingepulvertes Pyrrolenphtalid werden in ca. 250 g Wasser suspendirt und allmählich achtprocentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen hinzugethan. Nach 2 — 3 Tagen ist das Pyrrolenphtalid nahezu verschwunden; man filtrirt über Asbest ab, säuert sehr schwach mit ganz verdünnter Schwefelsäure an und zieht schnell mehrere Male mit Aether aus. Den schwach röthlich gefärbten Aether, der sich an der Luft allmählich dunkler färbt, lässt man freiwillig verdunsten, wobei eine schön krystallisirende Substanz sich abscheidet. Es ist schwer,

die Krystalle vollkommen farblos zu erhalten, weil beim Auflösen stets geringe Verharzung stattfindet, am besten gelingt es noch aus verdünntem Alkohol, wenngleich auch hier Verluste nicht zu vermeiden sind. Man erhält die Krystalle so in Form derber Nadeln, die bei 118° schmelzen; schon nach kurzer Zeit nehmen sowohl die Krystalle als auch die Lösung eine röthliche oder grünliche Färbung an. Die Krystalle sind in kaltem Wasser unlöslich, lösen sich aber ziemlich leicht in heissem Wasser. In Aether, Alkohol und den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln sind sie leicht löslich. Die Analysen wurden mit vollständig farbloser Substanz ausgeführt und bestätigen den neuen Körper als

Pyrrolenhydrophtalid, $C_{12}H_9NO_2$, $C_6H_4 \begin{matrix} C(C_4H_3N) \\ CH(OH) \end{matrix} > O.$

I. 0,2822 g Substanz gaben 0.7522 g Kohlensäure und 0.1158 g Wasser, entsprechend 72.69 pCt. Kohlenstoff und 4.56 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1863 g Substanz gaben 11.5 ccm Stickstoff bei 10° und 763 mm Druck, entsprechend 7.42 pCt. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{12}	144	72.36	72.69	—	pCt.
H_9	9	4.52	4.56	—	»
N	14	7.04	—	7.42	»
O_2	32	16.08	—	—	»

Während bekanntlich das Pyrrolenphtalid kein Silbersalz bildet, erhält man ein solches aus dem Pyrrolenhydrophtalid, wenn man die Lösung desselben in verdünntem Alkohol mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Silbernitrat versetzt. Es fällt sofort ein krystallinischer Niederschlag von röthlicher Färbung. Die Verbindung ist wenig beständig, am Licht färbt sie sich schnell dunkler und beim Trocknen, selbst wenn man es unter Lichtabschluss vornimmt, zersetzt sie sich unter heftiger Explosion. Von einer Analyse musste daher abgesehen werden.

Wenn man eine ätherische Lösung des Pyrrolenhydrophtalides sehr allmählich verdunsten lässt, so erhält man wohl ausgebildete Krystalle. Auf unsere Bitte übernahm Hr. Dr. Fock eine krystallographische Bestimmung derselben und sind wir ihm für die folgenden Angaben zu Dank verpflichtet:

System hexagonal rhomboëdrisch tetartoëdrisch:

$$a : c = 1 : 0.8491.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (10\bar{1}0) \text{ und } s = x\pi(21\bar{3}3)$$

Schwach bräunlich gefärbte, kleine glänzende Krystalle, von prismatischem Habitus. Als Endfläche wurde einzig das Rhomboëder 3. Ordnung s beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
m : m = $10\bar{1}0 : 01\bar{1}0$	= 60° —′	60° —′
s : s = $21\bar{3}3 : \bar{3}213$	= 76° 46′	—
s : m = $21\bar{3}3 : 10\bar{1}0$	= 48° 54′	48° 57′
s : m = $21\bar{3}3 : 01\bar{1}0$	= 64° 4′	64° 2′
s : m = $21\bar{3}3 : 1\bar{1}00$	= 77° —′	77° 22′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Zur Herstellung einer Platte nach der Basis behufs optischer Untersuchung waren die Krystalle zu klein.

278. Edmund Knecht: Zur Kenntniss der chemischen Vorgänge, welche beim Färben von Wolle und Seide mit den basischen Theerfarben stattfinden.

(Eingegangen am 2 Mai.)

Es ist nicht nur jedem Färber, sondern auch den meisten Laien wohl bekannt, dass, wenn Wolle oder Seide in Lösungen der basischen Theerfarben wie z. B. Fuchsin, Methylviolett u. s. w. erwärmt werden, der Farbstoff durch die Faser angezogen und das Material dabei dauernd gefärbt wird. Die Erklärung dieser fast allgemein bekannten, aber dennoch sehr interessanten Erscheinung war bisher entweder die, dass der Farbstoff einfach in einer unveränderten Form von der Faser absorbirt wird (mechanische Theorie) oder damit eine unbestimmte und nicht näher untersuchte chemische Verbindung eingeht (chemische Theorie). Viele hervorragenden Chemiker haben von Zeit zu Zeit entweder die eine oder die andere dieser gegenseitigen Ansichten unterstützt, aber sonderbarer Weise gründen sich diese Ansichten mit wenigen Ausnahmen nicht auf quantitative Bestimmungen.

Die folgenden Versuche wurden zuerst angefangen, um auf die einfache Frage, was findet statt, wenn Wolle mit Fuchsin gefärbt wird? eine definitive Antwort zu bekommen. Die natürlichste Beantwortung dieser Frage wäre von vornherein zu Gunsten der mechanischen Theorie, nämlich die Faser hat einfach eine bestimmte Menge des Farbstoffes im unveränderten Zustande absorbirt und ist dabei fuchsin-

roth gefärbt worden. Eine einfache quantitative Bestimmung genügt aber, dieser Annahme, wie sich aus Folgendem ergiebt, direct zu widersprechen.

Versuche mit Wolle.

I. Genau 0.2 g krystallisirtes Fuchsin wurden in etwa 500 ccm Wasser gelöst und Wolle wurde in der Lösung bis zur vollständigen Entfärbung der letzteren gekocht. Die zurückbleibende Flüssigkeit zeigte neutrale Reaction. Mit Nessler's Reagens konnte Ammoniak darin entdeckt werden. Der angewandte Farbstoff enthielt 8.15 pCt. Salzsäure.

Die in der entfärbten Lösung zurückbleibende Salzsäure wurde nach der Methode von Volhard (Ann. Chem. Pharm. 190, 1) maassanalytisch bestimmt.

Ursprüngliche im angewandten Fuchsin enthaltene Salzsäuremenge 0.01630 g.
Salzsäuremenge in der Lösung zurückgeblieben 0.01622.

II. Auf ähnliche Art wurden genau 0.2 g krystallisirtes Chrysoïdin in Wasser gelöst und die Lösung mit Wolle entfärbt.

Die Bestimmung der Salzsäure im Chrysoïdin konnte nicht direct geschehen, da sich das gebildete Chlorsilber in der heissen Farbstofflösung auflöste. Eine Bestimmung nach Carius ergab 12.23 pCt. Salzsäure.

Ursprüngliche im angewandten Chrysoïdin enthaltene Salzsäuremenge 0.02446 g.

Salzsäuremenge in der Lösung zurückgeblieben 0.02476 g.

III. Mit Krystallviolett ergab sich ein ähnliches Resultat. Das Product enthielt (nach Carius' Methode) 6.73 pCt. Salzsäure.

Ursprüngliche im angewandten Krystallviolett enthaltene Salzsäuremenge 0.01346 g.

Salzsäuremenge in der Lösung zurückgeblieben 0.01310 g.

Versuche mit Seide.

I. Abgekochte Seide wurde in einer Lösung von 0.2 g krystallisirtem Fuchsin bis zur Entfärbung der letzteren erwärmt.

Ursprüngliche im angewandten Farbstoffe enthaltene Salzsäuremenge 0.01630 g.

Salzsäuremenge in der Lösung zurückgeblieben 0.01616.

II. Eine Lösung von 0.2 g Krystallviolett wurde auf ähnliche Art mit Seide entfärbt.

Ursprüngliche im angewandten Farbstoffe enthaltene Salzsäuremenge 0.01346 g.

Salzsäuremenge in der Lösung zurückgeblieben 0.01238 g.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich in erster Linie, dass das Färben thierischer Fasern mit den basischen Theerfarben nicht eine

einfache mechanische Absorption, sondern eine quantitative chemische Umsetzung ist. Diese Ansicht wird durch zwei weitere qualitative Erscheinungen unterstützt. Erstens ist die Flüssigkeit neutral geblieben; die Salzsäure hat sich mit dem Ammoniak und wahrscheinlich auch mit anderen bei der theilweisen Zersetzung der Wolle sich bildenden basischen Körpern verbunden. Zweitens lässt sich Wolle in der farblosen wässrigen Lösung von Rosanilin intensiv fuchsinroth färben ohne Gegenwart von Säure.

Giebt man nun zu, dass das Färben von Wolle mit diesen basischen Farbstoffen wenigstens ein chemischer und nicht ein mechanischer Vorgang ist, so erhebt sich zunächst die weitere Frage: Was für Verbindungen bilden sich auf der Faser beim Färben mit diesen Farbstoffen? Diese Frage lässt sich heute noch nicht definitiv entscheiden. Wolle und Seide sind höchst wahrscheinlich sehr complexe (vielleicht nicht einmal einheitliche) Körper, über deren chemische Zusammensetzung wir gegenwärtig nichts weiteres wissen als die empirischen Formeln und diese auch nicht einmal mit Sicherheit. Wir wissen aber, dass sich unter ihren Zersetzungsproducten, die z. B. beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure bilden, Amidosäuren vorfinden, die nicht nur der Fettreihe, sondern auch der aromatischen Reihe angehören. Es ist nun kaum denkbar, dass die Amido- sowohl als die Carboxylgruppen dieser Amidosäuren durch blosses Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure aus diesen Faserstoffen ohne weiteres erzeugt werden könnten. Die Gruppen müssen wohl im ursprünglichen Material vorhanden sein, nur sind sie da wahrscheinlich an viel complexere Atomgruppen gebunden. Wenn es gelingen sollte, diese Ansicht zu beweisen, so wird dadurch die chemische Theorie bedeutend verstärkt. Man könnte sich leicht vorstellen, dass sich die Farbbase beim Färben mit den im Keratin oder im Fibroïn enthaltenen Carboxylgruppen zu einem unlöslichen oder schwerlöslichen Lacke vereinigt, während beim Färben mit sauren Farbstoffen sich die Farbsäure mit der Amidogruppe vereinigt und so eine andere Art von gefärbtem Lack bildet.

Meinen Schülern, Hrn. Percy Kay und J. R. Appleyard, bin ich für die Ausführung der erwähnten quantitativen Bestimmungen verpflichtet. Wir sind mit dem weiteren Studium dieses Themas beschäftigt und möchten uns daher das Feld reserviren.

Technical College. Bradford, im April 1888.

279. Peter Griess: Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen.

[XV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Mai.)

1. *p*-Amidotriazobenzol (*p*-Amidobenzolimid),

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ N-N \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}$$
$$N$$

Diese Verbindung habe ich genau ebenso erhalten wie das früher von mir kurz beschriebene[1]), mit ihm isomere *m*-Amidotriazobenzol. Ich habe nämlich *p*-Phenylenamidooxaminsäure[2]), $C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH.C_2O_2.OH \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}$, in ihre Diazoverbindung übergeführt, diese in das Perbromid $C_6H_4 < \begin{matrix} N:NBr_3 \\ NH.C_2O_2.OH \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}$ verwandelt, letzteres mit Ammoniak zersetzt und die so entstehende, in Wasser schwer lösliche und daraus in kleinen weissen Wärzchen krystallisirende *p*-Phenylentriazooxaminsäure dann mit Kalilauge gekocht, wobei sie, nach folgender Gleichung, in das gesuchte *p*-Amidotriazobenzol umgebildet wurde.

$$\underbrace{C_6H_4 < \begin{matrix} NH.C_2O_2.OH \\ N_3 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}}_{\text{p-Phenylentriazooxaminsäure}} + H_2O = \underbrace{C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ N_3 \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}}_{\text{p-Amidotriazobenzol}} + \underbrace{C_2O_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Wie bei dem *m*-Amidotriazobenzol ist es auch hier nöthig, die letztere Umsetzung in einer mit einem Kühlapparate verbundenen Retorte vorzunehmen und das sich zunächst ölig ausscheidende *p*-Amidotriazobenzol mit Anwendung eines Dampfstromes abzudestilliren, wobei es schon im Kühlrohre zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Nachdem man es zwischen Fliesspapier gepresst hat, ist es ohne weiteres für fast alle Zwecke als genügend rein zu betrachten. Präparate, welche zur Analyse dienen sollen, müssen jedoch vorher noch einmal aus möglichst wenig Aether umkrystallisirt werden.

Das *p*-Amidotriazobenzol bildet längliche, vierseitige, weisse, sich aber am Licht leicht etwas röthlich färbende Blättchen, die sowohl in Alkohol als auch in Aether und Chloroform sehr leicht löslich sind, von Wasser aber, auch bei Siedhitze, nur sehr wenig aufgenommen werden. Es schmilzt im Haarröhrchen bei 65°, beim stärkeren Er-

[1]) Diese Berichte XVIII, 963.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2409.

hitzen im trockenen Zustande verpufft es. Auch schon durch längeres Kochen mit Wasser wird es allmählich vollständig zersetzt. Es hat einen aromatisch süssen Geschmack. Den Mineralsäuren gegenüber spielt es die Rolle einer einsäurigen Base.

Salzsaures *p*-Amidotriazobenzol, $C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\,(1)\\N_3\quad(4)\end{matrix}, HCl$.

Es ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich und wird daraus durch Zusatz von Salzsäure in weissen oder in der Regel etwas röthlich gefärbten Nadeln oder Blättchen abgeschieden. Beim öfteren Eindampfen seiner wässrigen Lösung verwandelt es sich in eine braune amorphe Substanz.

Platindoppelsalz, $\left(C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\,(1)\\N_3\quad(4)\end{matrix}, HCl\right)_2, PtCl_4$.

Dasselbe krystallisirt in hellgelben, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln.

2. *p*-Diazotriazobenzol.

Wie fast alle aromatischen Amidoverbindungen kann auch das zuvor beschriebene *p*-Amidotriazobenzol durch Behandlung seiner Auflösungen in verdünnten Mineralsäuren leicht diazotirt werden, jedoch habe ich von dem so entstehenden Diazotriazobenzol bis jetzt nur dessen Platindoppelsalz und sein Perbromid im festen Zustande dargestellt.

Platindoppelsalz, $\left(C_6H_4<\begin{matrix}N_2Cl\\N_3\end{matrix}\right)_2, PtCl_4$.

Versetzt man die mit salpetriger Säure behandelte Lösung des *p*-Amidotriazobenzols in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid, so scheidet sich dieses Doppelsalz, je nachdem die Lösung verdünnt oder concentrirt ist, entweder in dunkelgelben, langen, schmalen Blättchen, oder in heller gefärbten Nadeln ab, die im trockenen Zustande, in höherer Temperatur, lebhaft explodiren.

p-Diazotriazobenzolperbromid, $C_6H_4<\begin{matrix}N_2, Br_3\\N_3\end{matrix}$

Auf Zusatz einer Mischung von Brom und Bromwasserstoffsäure zu einer wässrigen Lösung von bromwasserstoffsaurem *p*-Diazotriazobenzol fällt dasselbe anfänglich als schweres Oel nieder, das sich jedoch nach und nach zu rothgelben spiessigen Krystallen umwandelt. — Mit Phenolen und aromatischen Amidoverbindungen verbindet sich das *p*-Diazotriazobenzol zu Farbstoffen, welche sich von den ihnen entsprechenden Azokörpern, die vermittelst des *m*-Diazotriazobenzols erhalten werden[1]), namentlich dadurch auszeichnen, dass sie viel röthere Farbentöne liefern.

[1]) Diese Berichte XVIII, 963.

3. *p*-Ditriazobenzol (*p*-Hexazobenzol),

$$C_6H_4<\begin{matrix}N_3\ (1)\\ N_3\ (4)\end{matrix} = C_6H_3<\begin{matrix}N\\ N\ \ N\ (1)\\ N\ \ N\\ N\ (4)\end{matrix}$$

Diese sehr eigenthümliche Verbindung bildet sich aus dem *p*-Diazotriazobenzolperbromid durch Eintragen in wässriges Ammoniak nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N:NBr_3\ (1)\\ N_3\ \ \ \ \ \ (4)\end{matrix} + 4NH_3 = C_6H_4<\begin{matrix}N_3\ (1)\\ N_3\ (4)\end{matrix} + 3NH_4Br.$$

Sie scheidet sich dabei zunächst als ein graugefärbtes Gerinsel ab, dass aber, wenn es mit der ammoniakalischen Mutterlauge der Destillation unterworfen wird, als farbloses Oel übergeht, das schon im Kühlrohre krystallinisch erstarrt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether wird sie vollständig rein erhalten. Folgendes sind die wichtigsten Eigenschaften des so dargestellten *p*-Ditriazobenzols. Dasselbe krystallisirt in oft sehr scharf ausgebildeten Täfelchen von weisser Farbe, die aber am Lichte nach und nach braun werden und einen kratzenden, süsslichen Geschmack besitzen.

Es ist so gut wie ganz unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, und sehr leicht in Aether und Chloroform. Gegen Basen und Säuren ist es in der Kälte vollkommen indifferent, kocht man es aber längere Zeit mit starker Salzsäure am Rückflusskühler, so zersetzt es sich allmählich vollständig unter Stickgasentwicklung und Bildung einer noch nicht näher untersuchten Base. Im Haarröhrchen schmilzt es bei 83°. Erhitzt man es stärker, so explodiren selbst sehr kleine Mengen mit äusserster Heftigkeit und unter lebhafter Feuererscheinung. Mit den Wasserdämpfen kann es jedoch, wie sich schon aus dem Obigen ergiebt, verhältnissmässig leicht verflüchtigt werden, wobei es einen betäubend aromatischen Geruch verbreitet.

Wegen seiner ausserordentlichen Explosionsfähigkeit habe ich es bis jetzt noch nicht wagen wollen, das *p*-Hexazobenzol der Elementaranalyse zu unterwerfen. Dass ihm jedoch wirklich die beigelegte Formel zukommt, wird nicht allein durch seine Bildungsweise, sondern namentlich auch durch die Analyse der mit ihm übereinstimmend constituirten, weiter unten zu beschreibenden Hexazobenzoësäure, die ohne Gefahr ausgeführt werden konnte, vollständig ausser Zweifel gesetzt.

Das *p*-Hexazobenzol kann, wie ich früher bereits vermuthete[1]), auch aus dem *p*-Tetrazobenzol dargestellt werden, obwohl man es auf diese Weise, wie ich mich nun überzeugt habe, viel weniger leicht rein erhält.

[1]) Diese Berichte XIX, 320.

4. *m*-Amidotriazobenzoësäure,

$$C_6H_3\begin{cases}CO.OH & (1)\\ NH_2 & (3)\\ N_3 & (5)\end{cases}.$$

Auch die Darstellung dieser Verbindung beruht auf denselben Prinzipien wie diejenige des *p*- und *m*-Amidotriazobenzols, und zwar dient als Ausgangspunkt ihrer Bereitung die gewöhnliche 1, 3, 5-Diamidobenzoësäure. Diese wird zunächst durch längeres Kochen ihrer stark salzsauren Lösung, mit beiläufig der doppelten Menge Oxalsäure, in Amidooxalamidobenzoësäure, übergeführt, die in weissen in Wasser fast unlöslichen Körnchen krystallisirt und nach der Formel $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\ NH_2\\ NH.C_2O_2.OH\end{cases}$ zusammengesetzt ist. Fügt man nun zu einem frisch bereiteten, viel überschüssige Salzsäure enthaltenden, wässerigen Brei dieser Säure eine genügende Menge salpetrigsaures Natron, so wird sie nach einiger Zeit unter Bildung ihrer Diazoverbindung gelöst, deren Perbromid, $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\ N_2Br_3\\ NH.C_2O_2.OH\end{cases}$, auf Zusatz einer Mischung von Brom und Bromwasserstoffsäure, als rothgelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden wird. Letzterer wird in Ammoniak eingetragen, die Lösung concentrirt und dann durch Salzsäure die darin enthaltene

m-Triazooxalamidobenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}CO.OH & (1)\\ N_3 & (3)\\ NH.C_2O_2.OH & (5)\end{cases}$

in Freiheit gesetzt. Dieselbe ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in gelblichweissen Wärzchen. Kocht man sie einige Zeit mit verdünnter Kalilauge, so liefert sie die gewünschte *m*-Amidotriazobenzoësäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ N_3 & (3)\\ NH.C_2O_2.OH & (5)\end{cases} + H_2O = C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\ N_3\\ NH_2\end{cases} + C_2O_2<^{OH}_{OH}.$$

Man gewinnt die *m*-Amidotriazobenzoësäure im freien Zustande, wenn man deren alkalische Lösung stark concentrirt und dann mit etwas überschüssiger Salzsäure versetzt, worauf sie nach einigem Stehen auskrystallisirt. Durch ferneres Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird sie vollständig rein erhalten. Sie ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich jedoch beim Erkalten daraus fast vollständig wieder aus, und zwar in weissen oder schwachröthlich gefärbten Nadeln. Von Alkohol und Aether wird sie schon

in der Kälte leicht aufgenommen. Sie schmeckt schwach säuerlich und zugleich etwas bitter und verpufft beim Erhitzen im trocknen Zustande. Sie ist fähig sowohl mit Mineralsäuren als auch mit Basen salzartige Verbindungen zu bilden.

Salzsaure *m*-Amidotriazobenzoësäure,

$$C_6H_3\begin{cases} CO.OH & (1) \\ N_3 & (3), \\ NH_2 & (5) \end{cases} HCl.$$

Sie krystallisirt in kleinen, schon in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Nädelchen. Durch starke Salzsäure wird sie aus der wässrigen Lösung wieder abgeschieden.

Platindoppelsalz, $\left(C_6H_3\begin{cases} COOH & (1) \\ N_3 & (3), \\ NH_2 & (5) \end{cases} HCl\right)_2, PtCl_4.$

Es fällt in weissgelben Wärzchen aus, wenn die nicht zu verdünnte, wässrige Lösung des zuvor erwähnten Salzes mit Platinchlorid versetzt wird.

5. *m*-Diazotriazobenzoësäure.

Im freien Zustande scheint diese Säure nicht zu existiren, doch habe ich mehrere salzartige Verbindungen derselben mit der grössten Leichtigkeit darstellen können.

Salpetersaure *m*-Diazotriazobenzoësäure,

$$C_6H_3\begin{cases} CO.OH & (1) \\ N_3 & (3) \\ N_2.NO_3 & (5) \end{cases}$$

Sie scheidet sich in weissen, scharf ausgebildeten, schwerlöslichen Prismen aus, wenn eine kalte möglichst concentrirte Lösung von *m*-Amidotriazobenzoësäure mit salpetriger Säure behandelt wird. Durch kochendes Wasser wird sie unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Perbromid, $C_6H_3\begin{cases} CO.OH & (1) \\ N_3 & (3) \\ N_2Br_3 & (5) \end{cases}$

Auf Zusatz einer Mischung von Brom und Bromwasserstoffsäure zu einer concentrirten, wässrigen Lösung des vorigen Salzes wird es in gelben, schiffchenförmigen Krystallen erhalten.

Platindoppelsalz, $\left(C_6H_3\begin{cases} CO.OH & (1) \\ N_3 & (3) \\ N_2Cl & (5) \end{cases}\right)_2 PtCl_4,$

bildet in Wasser sehr schwer lösliche, gelbe, krystallinische Körner.

m-Diazotriazoamidobenzol, $C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO.OH\\N_3\\N:N.NH.C_6H_5\end{array}\right.$.

Dasselbe entsteht beim Vermischen einer wässerigen Lösung der salpetersauren *m*-Diazotriazobenzoësäure mit Anilin. Es ist unlöslich in Wasser, aber sehr leicht in Aether, aus welchem es in intensiv gelben Wärzchen krystallisirt. Mit den Naphtylaminen und Phenolen verbindet sich die Diazotriazobenzoësäure, wie zu erwarten stand, zu Azofarbstoffen, die ich jedoch noch nicht genauer untersucht habe.

6. *m*-Ditriazobenzoësäure (Hexazobenzoësäure),

$$C_6H_3\left\langle\begin{array}{ll}CO.OH & (1)\\N_3 & (3)\\N_3 & (5)\end{array}\right..$$

Diese Säure bildet sich aus dem oben erwähnten Perbromid der Diazotriazobenzoësäure durch Auflösen in wässerigem Ammoniak und wird durch Zusatz von Salzsäure zu der ammoniakalischen Lösung im freien Zustande erhalten. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Weingeist, mit Anwendung von Thierkohle. Sie krystallisirt in kleinen, weissen Nädelchen, die selbst in kochendem Wasser fast ganz unlöslich sind, leicht aber in heissem Alkohol und sehr leicht in Aether und einen kratzenden, bitteren Geschmack besitzen. Im Probirröhrchen erhitzt explodirt sie mit Feuererscheinung und Bildung eines schwarzen Rauchs, jedoch viel weniger heftig als das *p*-Hexazobenzol. Sie ist eine ziemlich starke Säure; ihre Salze sind sehr beständig und durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

m-Hexazobenzoësaures Baryum, $\left(C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CO.O\\N_3\\N_3\end{array}\right.\right)_2Ba$.

Auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer kochenden ammoniakalischen Lösung der Hexazobenzoësäure scheidet sich dieses Salz sofort in kleinen, weissen, in Wasser fast ganz unlöslichen Nadeln ab. Bei 100° getrocknet wurde seine Zusammensetzung obiger Formel entsprechend gefunden; nur an der Luft getrocknet enthält es noch Krystallwasser, dessen Menge ich jedoch noch nicht bestimmt habe.

7. Benzolazodiphenyldisulfosäure,
$C_6H_4(SO_3H)N:NC_6H_4.C_6H_4(SO_3H)$.

Ganz kürzlich hat Hr. M. Locher in diesen Berichten (XXI, S. 912) mitgetheilt, dass die Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2$, welche ich schon vor langer Zeit neben anderen Producten bei der Einwirkung von Blutlaugensalz auf Diazobenzol erhielt, bei der Re-

duction mit Zinn und Salzsäure in Anilin und Amidodiphenyl übergeführt werde, woraus er den Schluss zieht, dass derselben nicht die ihr von mir früher zugeschriebene Constitution: $\begin{matrix} C_6H_5N \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!>C_6H_4$ zukommen könne, sondern dass sie vielmehr als Benzolazodiphenyl: $C_6H_5N : NC_6H_4 . C_6H_5$ zu betrachten sei. Vor etwa zwei Jahren habe ich selbst ebenfalls wiederum einige Versuche mit dieser Verbindung angestellt und dabei genau dieselben Beobachtungen wie Hr. Locher gemacht, weshalb ich auch mit seiner Ansicht bezüglich ihrer Constitution vollkommen übereinstimme. Auch das Verhalten dieser Verbindung gegen rauchende Schwefelsäure habe ich geprüft, wobei sich ergab, dass sie durch letztere mit grosser Leichtigkeit in eine Disulfosäure übergeführt wird, welche ich nach der Formel: $C_6H_4(SO_3H)N : NC_6H_4 . C_6H_4(SO_3H)$ constituirt betrachtete und die ich in dem Nachfolgenden kurz beschreiben möchte.

Die Darstellung dieser Säure geschieht, indem man 1 Theil Benzolazodiphenyl in die drei- bis vierfache Menge rauchender Schwefelsäure einträgt und die Mischung dann so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe derselben in heissem Wasser vollständig löslich erscheint. Ist dieser Zeitpunkt erreicht, so giesst man die gesammte Lösung in etwa die sechsfache Quantität kaltes Wasser und lässt sie erkalten, worauf das Ganze zu einem gelbrothen Krystallbrei erstarrt. Man bringt diesen auf ein leinenes Filter, wäscht ihn so lange mit Salzsäure, bis alle Schwefelsäure ausgezogen ist, und trocknet darauf den Rückstand bei 100°. Die ganz reine Säure bereitet man sich zweckmässig aus ihrem nachher zu beschreibenden Baryumsalz, indem man dieses in heissem Wasser suspendirt, mit einer gerade hinreichenden Menge Schwefelsäure zersetzt, vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat zur Trockene verdampft, wobei sie als rothbraune stark saure Masse hinterbleibt. Sie ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich, wird daraus aber durch Zusatz von starker Salzsäure in dunkelrothen Körnchen wieder abgeschieden. Auch von Alkohol wird sie sehr leicht aufgenommen. Ihre Salze sind in der Regel gut krystallisirt und zum Theil durch sehr grosse Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet.

Kaliumsalz, $C_6H_4(SO_3K)N : NC_6H_4 . C_6H_4(SO_3K) + 1^1/_2H_2O$.

Es wurde durch Neutralisation der freien Säure mit Kalilauge und Eindampfen der Lösung bis zur Krystallbildung erhalten. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht in heissem, aus welchem es in sehr schön ausgebildeten Prismen krystallisirt.

Baryumsalz, $C_6H_4 . SO_3N : NC_6H_4 . C_6H_4SO_3Ba$.

Versetzt man die selbst sehr verdünnte kochende wässerige Lösung des vorigen Salzes mit Chlorbaryum, so fällt dasselbe sofort als ein weissgelber körnig krystallinischer Niederschlag aus.

Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure wird die neue Disulfosäure in eine in silberglänzenden schmalen Blättchen krystallisirende und selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche Amidosäure verwandelt, und ganz dieselbe Amidosäure scheint auch bei ihrer Behandlung mit Schwefelammonium zu entstehen.

Einigermassen auffallend ist das Verhalten der Benzolazodiphenyldisulfosäure gegen Kalihydrat. Sie liefert nämlich beim Schmelzen damit, bis zum Aufhören der Gasentwickelung, neben etwas von einer braunen humusartigen Säure, eine phenolartige Substanz, die aus kochendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, in sehr kleinen Prismen krystallisirt, die vollkommen farblos sind und demnach höchst wahrscheinlich keinen Stickstoff enthalten. Ich beabsichtige später noch einmal auf dieselbe zurückzukommen.

---

280. B. Tollens und F. Mayer: Ueber die Bestimmung der Moleculargrösse der Raffinose und des Formaldehydes mittelst Raoult's Gefriermethode.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Nachdem besonders durch die Mittheilungen von V. Meyer [1]) und Auwers [2]) die bis vor kurzem wenig beachtete Methode von Raoult [3]), aus der Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen der betr. Substanzen gegenüber dem Erstarrungspunkt des Lösungsmittels das Moleculargewicht dieser Körper zu bestimmen, nach Gebühr gewürdigt worden ist [4]), haben wir die Methode zur Bestimmung der Moleculargrösse einiger Körper angewandt, welche den sonst gebräuchlichen zu dem genannten Zwecke dienenden Methoden entweder nicht zugänglich sind, oder mittelst jener keine brauchbaren Resultate geliefert haben.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 536.

[2]) Diese Berichte XXI, 701.

[3]) Die betr. Citate in der Abh. von Auwers.

[4]) s. a. Beckmann, diese Berichte XXI, 766; Hollemann, diese Berichte XXI, 860.

Es sind diese Körper, die Raffinose, deren Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ zwar mit dem Wassergehalt, sowie allen Reactionen und Zersetzungen übereinstimmt, dagegen nicht zu der Existenz einer Natriumverbindung mit 6—7 pCt. Natrium passt, so dass Rischbieth und Tollens[1]) die verdoppelte Formel $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ als die wahrscheinlichere aufgestellt haben, ferner das Hexamethylenamin, welchem nach der Analyse des Chlorhydrates und des Platindoppelsalzes die Formel $C_6H_{12}N_4$ zukommt, von welchem jedoch keine gut passende Dampfdichtebestimmung bekannt ist[2]), und endlich das Formaldehyd oder Oxymethylen in wässriger Lösung, bei welchem man die Wahl zwischen CH_2O, $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$, usw. hat.

Wir sind den Angaben von Raoult und auch Auwers möglichst gefolgt und haben den von letzterem in der Göttinger chemischen Gesellschaft vorgezeigten Apparat[3]) angewandt, nur haben wir statt des auf- und abbewegten Rührers einen gebogenen, rotirenden Glasstab benutzt. Letzterer wurde durch eine Wasserturbine, welche Dr. Runkel[4]) vor längerer Zeit uns eingerichtet hatte, und Fadenübertragung in schnelle Umdrehung versetzt. Das Thermometer war ein in $^1/_{10}$ Grade getheiltes, und die Ablesung der Zehntelgrade und Schätzung der Hundertstelgrade liess sich mit Hülfe einer Loupe gut ausführen, indem man die Loupe so hielt, dass die Theilstriche der Skala völlig gerade erschienen.

Eisessig konnten wir nicht als Lösungsmittel anwenden, weil er Dextrose selbst bei 50—60° nur schwer löst, und weil bei Raffinose und Hexamethylenamin die Gefahr der Zersetzung dieser Substanzen nicht ausgeschlossen schien; so haben wir trotz der sich entgegenstellenden Bedenken[5]) Wasser als Lösungsmittel angewandt, (und folglich das Chlorcalciumrohr des Apparates von V. Meyer und Auwers fortgelassen). Wir konnten Wasser anwenden, weil das Verhalten wässeriger Lösungen der der Raffinose nahestehenden Kohlenhydrate, Rohrzucker und Milchzucker von Raoult sowohl als auch von uns vergleichend genau studirt worden ist, und weil wir genügend Substanz zur Untersuchung besassen.

Den Apparat tauchten wir in ein mit viel Wasser, Eis und Kochsalz beschicktes Becherglas, in welchem die Temperatur, besonders innerhalb der an der Oberfläche schwimmenden Eisstücke zwischen — 3 und — 6° C. schwankte, bis unter beständigem Rotiren des Rührers die Temperatur auf 1—$1^1/_2$° unterhalb des Gefrierpunktes der

---

[1]) Ann. Chem. 232, 182.
[2]) Tollens, diese Berichte XVII, 654.
[3]) Diese Berichte XXI, 712. Chemiker-Zeit. 12, No. 21, S. 340.
[4]) s. a. Ebstein, die Zuckerharnruhr, Wiesbaden 1887, 82—84.
[5]) V. Meyer und Auwers, diese Berichte XXI, 706, 1068.

betr. Lösung gefallen war, worauf wir nach Raoult's Vorschrift mittelst eines Glasstabes oder Platindrahtes eine Spur derselben in einer kräftigeren Kältemischung erstarrten Lösung einbrachten.

Der höchste Standpunkt des alsbald steigenden Quecksilberfadens liess sich sehr gut feststellen. Er variirte etwas, je nachdem während des Steigens des Thermometers das Gefriergefäss sich in der Kältemischung befand, oder letztere entfernt worden war.

In Folge dessen haben wir in einigen Versuchen (b) s. u.) während des Steigens des Thermometers das Gefriergefäss nur halb eintauchen lassen, und in anderen Versuchen (c) haben wir nach Einbringung des Pröbchens der gefrorenen Substanz die Kältemischung sofort entfernt, den Apparat schnell abgetrocknet und ein mit Watte ausgesetztes Becherglas darübergeschoben, um Erwärmung sowohl als Abkühlung von aussen zu hindern, und dies möchte das empfehlenswertheste Verfahren sein.

Selbstverständlich haben wir stets das Wasser und die betr. Lösungen gleichmässig behandelt[1]).

Mittelst dieses Apparates haben wir zuerst Rohrzucker, Dextrose, Milchzucker, Essigsäure, also Substanzen, welche mit Ausnahme der Dextrose von Raoult schon untersucht sind, geprüft, um uns mit der Operation vertraut zu machen.

Selbst die zuerst erhaltenen Zahlen (a) waren einigermaassen brauchbar, und die später gewonnenen (b und c) stimmen befriedigend mit den Moleculargrössen überein, wenn man die ältere Raoult'sche Durchschnittszahl[2]) 18.5 für die moleculare Depression in wässerigen Lösungen anwendet, und zum Theil noch besser bei Verwendung der neueren Raoult'schen Zahl 19[3]).

Substanz	Wasser	Gefrierpunkt-erniedrigung C		Erniedrigung für 1 g Substanz und 100 g Wasser A	$\frac{19}{A}$	Molecular-gewicht
Dextrose						$C_6H_{12}O_6$
a) 10 g	80 g	1.34 1.34 1.30 (f. Tag)	1.33°	$\frac{1.33}{12.5} = 0.1064°$	179	180
b) 8 g	80 g	1.03° (15 Min.) 1.03° (25 ») 1.04° (9 Std.) 1.02° (30 »)		$\frac{1.03}{10} = 0.103°$	184	180

[1]) Raoult, Ann. chim. phys. [6] 2, 98.
[2]) Ann. chim. phys. [5] 28, 143.
[3]) Ebendas. [6] 8, 324.

Substanz	Wasser	Gefrierpunkt-erniedrigung C	Erniedrigung für 1 g Substanz und 100 g Wasser A	$\frac{19}{A}$	Molecular-gewicht
Rohr-zucker					$C_{12}H_{22}O_{11}$
a) 20 g	80 g	1.48, 1.49 } 1.485°	$\frac{1.485}{25} = 0.0594°$	320	342
b) 15 g	80 g	1.09°, 1.09°	$\frac{1.09}{18.75} = 0.058°$	328	342
Milch-zucker					$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
b) 15 g	79.86 g	1.02, 1.01, 1.01 } 1.013°	$\frac{1.013}{18.78} = 0.0539°$	353	360
Essigsäure					$C_2H_4O_2$
b) 3.12 g	80 g	1.14°, 1.14°	$\frac{1.14}{3.9} = 0.292°$	65	60

A. Raffinose.

Zur Prüfung der Raffinose dienten zwei Lösungen eines Präparates aus Rest-Melasse von Waghäusel und eine Lösung von Baumwoll-Raffinose.

Raffinose	Wasser	Gefrier-punkts-erniedrigung C	Erniedrigung für 1 g Substanz in 100 g Wasser A	$\frac{19}{A}$	Molecular-gewicht für $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$	Molecular-gewicht für $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$
		0.92 (erster Versuch)				
a) 20 g } aus Melasse	80 g	0.87, 0.87, 0.88 } 0.873°	$\frac{0.873}{25} = 0.0349°$	544	594	1188
b) 15 g } aus Melasse	80 g	0.59, 0.60, 0.61 } 0.60°	$\frac{0.60}{18.75} = 0.032°$	594		
c) 12 g aus Baumwoll-samen	70 g	0.50, 0.51 } 0.505°	$\frac{0.505}{17.143} = 0.0295°$	644		
b) » »		0.55, 0.55 } 0.55°	$\frac{0.550}{17.143} = 0.032°$	594		

Es ergiebt sich folglich unzweifelhaft die besonders von Scheibler vertretene Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ als die richtigere, und wir stehen nicht an, die doppelt so grosse Formel als weniger wahr-

scheinlich fallen zu lassen, und dies umsomehr, als de Vries[1]) neuerdings auf ganz andere Weise zu derselben kleineren Formel gelangt ist. Das leicht zersetzliche und schwierig zu reinigende Raffinosenatrium mit 6—7 pCt. Natrium, welches Rischbieth und Tollens früher als nicht mit der C_{18} enthaltenden Formel vereinbar aufführten, wird nicht die Bedeutung der von uns nach Raoult's Methode erhaltenen Zahlen oder des von de Vries aufgeführten pflanzenphysiologischen Moments haben.

Die sonstigen Eigenschaften der Raffinose, d. h. der Wassergehalt der krystallisirten Substanz, die Existenz von 3 Glycosen darin, die Bildung von 20—21 pCt. Schleimsäure mit Salpetersäure, passen ebensogut zu der kleineren Formel wie zu der grösseren.

B. Hexamethylenamin.

Weniger entscheidend sind die Versuche mit Hexamethylenamin ausgefallen.

Hexamethylenamin	Wasser	Gefrierpunktserniedrigung C	Erniedrigung für 1 g Substanz und 100 g Wasser A	$\frac{19}{A}$	Molecular-gewicht für $C_3H_6N_2$	Molecular-gewicht für $C_6H_{12}N_4$
a) 10 g	80	2.12, 2.10, 2.10 } 2.107°	$\frac{2.107}{12.5} = 0.169°$	112	70	140
b) 8.74 g	80	1.79, 1.77, 1.77 } = 1.777°	$\frac{1.777}{10.925} = 0.163°$	117		

Man erhält also mit der Zahl 19 ein Molecular-gewicht 112—117, während die Formel $C_6H_{12}O_4$ 140 verlangt; somit ergiebt sich circa $^4/_5$ des berechneten Werthes, und das Resultat ist ähnlich dem von Tollens früher in einem Versuche, die Dampfdichte des Hexamethylenamins zu bestimmen, beobachteten.[2]) Folglich spricht auch nach dem Resultate der Gefriermethode die Wahrscheinlichkeit mehr für die Formel $C_6H_{12}N_4$ als etwa für die halbirte Formel $C_3H_6N_2$, doch ist noch keine ganz sichere Entscheidung zu treffen.

Wenn man statt der Zahl 19 eine grössere, etwa 22—23, verwendete, würde die Uebereinstimmung des beobachteten Molecular-gewichtes mit 140 eine völlige sein, denn $\frac{22.5}{0.169} = 133$ und $\frac{22.5}{0.163} = 138$.

---

[1]) Comptes rendus 106, 751.
[2]) Diese Berichte XVII, 654.

C. Formaldehyd. Oxymethylen.

Lösungen von Formaldehyd haben wir durch Erhitzen von Oxymethylen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhalten. Tagelanges Erhitzen auf 100° bewirkte nur unvollständige Lösung, indem gallertartige Flocken blieben[1]), und erst bei 130—150° war völliges Verschwinden der eingebrachten Substanz eingetreten.

Die im folgenden zuerst aufgeführten Lösungen wurden einige Tage nach der Herstellung, die letzte einige Stunden nach der Bereitung untersucht.

Oxymethylen	Wasser	Gefrierpunktserniedrigung C	Erniedrigung für 1 g Substanz und 100 g Wasser A	$\frac{19}{A}$	Moleculargewicht für CH_2O
4 g	70.41 g	3.03, 3.20, 3.12 } 3.12°	$\frac{3.12}{5.681} = 0.549°$	35	30
b) 2.853 g	100 g [2])	1.59, 1.59, 1.59 } 1.59°	$\frac{1.59}{2.853} = 0.557°$	34	
c) 2 g	72.92 g	1.53, 1.50, 1.52 } 1.52°	$\frac{1.52}{2.743} = 0.554°$	34	

Die Zahl 34 zeigt sofort, dass Lösungen von Oxymethylen wenigstens in der Zeit einiger Tage nach erfolgter Lösung Formaldehyd von der einfachen Formel CH_2O enthalten, denn der Abstand zwischen 34 und 60 oder gar 90, d. h. der zwei- oder dreifachen Formel, ist viel zu gross, als dass es möglich wäre, ihn den Versuchsfehlern zuzuschreiben. Es geht also das polymerisirte Formaldehyd, d. h. das Oxymethylen, nicht nur beim Verdampfen[3]), sondern auch beim Lösen in der Wärme in einfaches Formaldehyd über, während aber Formaldehyddampf beim Abkühlen wieder Oxymethylen liefert, bleibt das in Wasser gelöste Formaldehyd wenigstens einige Zeit als solches bestehen. Ob es sich nach längerer Zeit wieder polymerisirt, muss die Untersuchung unserer Lösungen nach einigen Monaten ergeben.

---

[1]) Landwirthsch. Vers.-Stationen 29, 374, 378.

[2]) 43.42 g der obigen Lösung wurden mit 40.72 g Wasser verdünnt.

[3]) Diese Berichte XV, 1632.

Jedenfalls ist Raoult's Methode, so subtil sie auch von vornherein zu sein scheint, bei näherer Vertrautheit ganz gut ausführbar, und wir denken zwar selbstverständlich nicht die Methode als solche, wohl aber ihre Anwendung auf verschiedene Kohlenhydrate oder ähnliche Substanzen zu studiren, sowie die oben niedergelegten Zahlen noch zu revidiren, um womöglich noch bessere Uebereinstimmung zu erlangen.

281. B. Tollens und W. E. Stone: Ueber die Gährung der Galactose.

(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt von B. Tollens.)

Bei wenigen Gegenständen sind die Meinungen so getheilt und haben die Versuche so verschiedene Resultate gegeben wie bei der Frage, ob die Galactose im Stande ist, mit Hefe zu gähren oder nicht.

Nach Pasteur[1]), Fudakowski[2]), v. Lippmann[3]), Stone und Tollens[4]) gährt Galactose mit Bierhefe leicht und vollständig, nach Kiliani[5]), Koch[6]), Herzfeld[7]), Hayduck[7]) und Bourquelot[8]) dagegen gährt sie nicht. Es stehen also 4—5 Beobachtern mit positivem Resultate ebenso viele mit negativem Resultate entgegen.

Für die Gährungsfähigkeit der Galactose spricht ferner die vollständige Vergährung der Raffinose[9]), welche bei der Hydrolyse und auch wohl zuerst bei der Gährung zu einem Drittel Galactose liefert.

Bourquelot (und theilweise auch Koch) hat nun gesucht, diesen Widerspruch dadurch zu beseitigen, dass er aus den von ihm ange-

---

[1]) Ann. chim. phys. III, 68, 337.

[2]) Diese Berichte VIII, 599; IX, 42, 278, 1602; XI, 1069; Hoppe-Seyler's Med. chem. Untersuch. 164.

[3]) Diese Berichte XVII, 2238, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerfabrikation d. deutsch. Reiches 34, 1384.

[4]) Tagebl. d. Nat.-Vers. Wiesbaden 1887, 87, Chemiker-Zeitung, Tollens, Kurzes Handbuch d. Kohlenhydrate, Breslau 1888, 98.

[5]) Diese Berichte XIII, 1364.

[6]) Pharm. Zeit. f. Russl., 25. Jahrg., 1886, Nr. 47, 764.

[7]) s. o. v. Lippmann's Abhandlung i. d. Ver.-Zeitschr.

[8]) Comptes rendus 106, 283.

[9]) Rischbieth und Tollens, Ann. Chem. 232, 195.

stellten Versuchen folgert, es gähre zwar nicht die reine Galactose, wohl aber Galactose, welche mehr oder weniger anderer Glycosen, speciell Dextrose oder Lävulose, enthält, und der nächste Schluss ist derjenige, dass alle Chemiker, welche die Galactose mit Hefe in Gährung gebracht haben, mit unreiner noch Dextrose haltender Galactose gearbeitet haben.

Dieser Schluss schien mir in Hinsicht auf die Mittheilungen und auch die Pasteur's und v. Lippmann's und von Stone und mir im vorigen Jahre mit grosser Sorgfalt angestellten Versuche, über welche bald ausführlich berichtet werden soll, unwahrscheinlich, da die verwendete Galactose mehrfach umkrystallisirt worden war, und sie die richtige specifische Drehung gezeigt hatte, doch war der obige Schluss Bourquelot's nicht eher sicher zu entkräften, als die Versuche mit Galactose, welche mit noch grösserer Sorgfalt gereinigt worden war, wiederholt waren, indem in selbst einige Male umkrystallisirter Galactose allenfalls noch ein weniges an Dextrose zurückgeblieben sein kann, welches nicht oder kaum durch Beobachtung der specifischen Drehung zu entdecken ist.

Dies ist nun von mir ausgeführt worden; 50 g aus Milchzucker von stud. Horton hergestellte Galactose, welche bei Zimmertemperatur in 10 procentiger Lösung $(\alpha)D = 80.2^0$ besass, also jedenfalls schon recht rein war, wurden von mir noch 4 Mal umkrystallisirt, indem die Galactose stets mit $^4/_5$ ihres Gewichtes Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst und darauf mit dem doppelten Gewichte des Wassers an 93 procentigem Alkohol vermischt wurde. Nach 1—2 Tagen war aus der anfänglich klaren Mischung, welche von Zeit umgerührt wurde, die Galactose krystallinisch wieder ausgeschieden, worauf sie mittelst der Saugpumpe auf einem Trichter von Mutterlauge befreit, mit Alkohol gewaschen, und von neuem mit stets etwas verringerten Mengen Wasser und Alkohol gelöst und auch noch einmal mit reiner Knochenkohle behandelt wurde.

Schliesslich wurden gegen 21 g reinste Galactose erhalten. Diese zeigten bei 20.5^0 eine specifische Drehung $= 80.7^0$, denn aus $p = 4.4782$, $p + q = 43.9831$, $d\,^{20}_{4} = 1.03947$, $l = 4$, $\alpha = 34.168^0$ folgt

$$(\alpha)D = \frac{34.168 \times 43.9831}{4.4782 \times 4 \times 1.03947} = 80.702^0$$

Diese Zahl stimmt mit den Angaben von Meissl und Rindell, da nach Meissl's Formel sich für 20.5^0 und 10.1815 procentige Lösung $(\alpha)D = 80.5^0$ berechnet.

Mit dieser reinsten Galactose wurden Gährungsversuche angestellt, bei welchen der Alkohol quantitativ bestimmt wurde, und zwar wurde die Gährung der Galactose einmal mit der Gährung

von Dextrose, ein anderes Mal mit derjenigen von Rohrzucker verglichen.

Eine Portion der genannten Zuckerarten wurde mit Hefe allein, eine zweite mit Hefe und Hefenährlösung angesetzt, wie ich es stets gethan hatte, weil ich mit Pasteur, Ad. Meyer u. s. w. der Ansicht bin, dass Hefenährlösung zum guten Erfolg der Hefethätigkeit unumgänglich nöthig ist (s. u.), und schlechter Erfolg auf fehlerhafte Ernährung der Hefe zurückgeführt werden kann.

Die Versuche wurden in Kölbchen mit Kautschuckstöpseln und möglichst gleichen aus dünnem Glasrohr hergestellten Uförmigen Kugelröhren ausgeführt. Die Kölbchen befanden sich in einem, Tags auf 25—29° C., Nachts auf gegen 20° erwärmten Luftbade mit Glasthür, durch welche die Kohlensäureentwicklung mittelst Zählung der in 5 resp. 10 Minuten durch die etwas Wasser enthaltenden Kugelröhrchen passirenden Gasblasen controlirt wurde.

Nach beendeter Gährung, resp. bei den träge verlaufenden Gährungen nach 8 — 11 Tagen wurde aus den mit einem 30 cm hohen Kugelaufsatz versehenen Kölbchen circa die Hälfte abdestillirt.

Aus dem Gewichte dieses Destillates und dem mit Sprengel-Landolt's Pyknometer bei 15.5° gegen Wasser von 15.5° C. bestimmten specifischen Gewichte wurde nach Hehner's[1]) Tabellen der gebildete Alkohol in Grammen und in Procenten des angewandten Zuckers ermittelt.

Die angewandte frische Lagerbierhefe der hiesigen Brauerei wurde mit ihrem 3—4 fachen Volum an destillirtem Wasser aufgeschüttelt und nach 6 stündigem (Versuchs-Reihe I) oder 16 stündigem (Versuchs-Reihe II) Stehen die wieder abgesetzte Hefe nach dem Abgiessen des Wassers gemischt und verwandt.

2 g dieses Hefebreies mit Wasser zu 50 ccm aufgeschüttelt bildeten die Hefemischung.

5 g dieses Hefebreies mit 50 ccm Wasser einige Minuten gekocht und dann filtrirt, bildeten die Hefenährlösung.

I. In der ersten Versuchsreihe wurden 4 Kolben folgendermaassen beschickt:

a) Galactose ohne Nährlösung,

b) Galactose mit Nährlösung,

c) Dextrose (amerikanischer Traubenzucker von richtiger Polarisation) ohne Nährlösung,

d) Dextrose mit Nährlösung.

In jeden Kolben wurden 4 g der Zuckerarten, 5 ccm der vorher aufgeschüttelten Hefemischung (enthaltend 0.2 g Hefebrei, also eine

[1]) Fresenius' Zeitschr. XIX, 485.

recht kleine Menge Hefe) und ferner in die Kolben b und d je 10 ccm Hefenährlösung und 40 ccm Wasser, in a und c dagegen nur 50 ccm Wasser gegeben.

In den Kolben mit Dextrose war die Gährung schon nach einer Stunde merkbar, nach 7 Stunden passirten während 5 Minuten das Kugelrohr des Kolbens d (mit Nährlösung) 7 Blasen, und am folgenden Tage 9 Blasen, dasjenige des Kolbens c (ohne Nährlösung) passirten in derselben Zeit nur 5 Blasen, ebenso am folgenden Tage. Nach 3—4 Tagen hörte in d die Gährung völlig auf, in c fast völlig, doch schien noch eine sehr schwache Gasentwickelung anzuhalten.

Die Kolben mit Galactose zeigten erst am folgenden Tage anfangende Gährung, in a (ohne Nährlösung) blieb diese recht schwach (Maximum 2 Blasen in 5 Minuten) in b (mit Nährlösung) war sie stärker (Maximum 5—6 Blasen in 5 Minuten). Nach 6—7 Tagen hörte die Gasentwickelung auf.

Erhalten wurden folgende Mengen an Alkohol:

	Destillat	Spec. Gew.	Alkohol	
	g		g	pCt.
a) Galactose ohne Nährlösung	22.2621	0.9965	0.4452	11.13
b) Galactose mit Nährlösung	21.4222	0.9863	1.8059	45.15
c) Dextrose ohne Nährlösung	21.2861	0.9945	0.6641	16.60
d) Dextrose mit Nährlösung	23.1696	0.9871	1.8234	45.59

Berechnet 51.11 pCt. Alkohol.

Es zeigt sich also, dass Galactose **mit Nährlösung** zwar langsamer als Dextrose, aber annähernd ebenso vollständig vergohren ist wie letztere. — Galactose und Dextrose ohne Nährlösung waren in 7 Tagen nur unvollständig vergohren, und die Galactose hatte unter diesen Umständen weniger als $^1/_4$, Dextrose etwas mehr als $^1/_3$ der Mengen Alkohol geliefert, welche unter sonst gleichen Umständen bei Gegenwart von Nährlösung entstanden waren, und die Gährrückstände von a und c reducirten Fehling'sche Lösung folglich sehr stark, während die vollständig vergohrenen Rückstände von b und d ohne Reductionskraft waren.

II. In der zweiten Versuchsreihe arbeitete ich mit 8 g Galactose, 10 ccm Hefemischung (= 0.4 g breiige Hefe), 20 ccm Hefenährlösung und 80 ccm Wasser. Zum Vergleich diente Rohrzucker, von welchem eine Portion von 8 g mit Hefenährlösung, eine andere ohne letztere angesetzt wurden.

Die Gährung verlief ähnlich nur um ein geringes langsamer als in der ersten Versuchsreihe.

Galactose mit Nährlösung gab nach 3 Tagen als Maximum 7 Blasen in 10 Minuten, Rohrzucker mit Nährlösung nach 2 Tagen als Maximum 11 Blasen in 10 Minuten, und Rohrzucker ohne Nährlösung als Maximum 3—4 Blasen in 10 Minuten.

Nach 4—5 Tagen war die Gährung des Rohrzuckers mit Nährlösung, nach 8 Tagen diejenige der Galactose mit Nährlösung beendigt, während der ohne Nährlösung angesetzte Rohrzucker noch nach 11 Tagen träge Gährung zeigte.

Nach 11 Tagen wurde abdestillirt:

	Destillat	Spec. Gew.	Alkohol	
	g		g	pCt.
a) Galactose mit Nährlösung	48.6919	0.9874	3.715	46.44
b) Rohrzucker ohne Nährlösung	49.3329	0.9938	1.741	21.76
c) Rohrzucker mit Nährlösung	48.9883	0.9867	3.988	49.85

Berechnet für Galactose 51.11 pCt. und für Rohrzucker 53.80 pCt. Alkohol.

Es ergiebt sich auch aus dieser Versuchsreihe dasselbe Resultat der vollständigen Vergährung der Galactose, sobald Nährlösung gegenwärtig ist, und man sieht weiter, dass auch der Rohrzucker bei Abwesenheit von Nährlösung in 11 Tagen nur sehr unvollständig vergährt.

Es hat die Gegenwart oder Abwesenheit von Hefenährlösung also grossen Einfluss auf die Vergährung von Dextrose, Rohrzucker und Galactose, und man muss, wie ich dies früher stets gethan habe (s. z. B. Rischbieth und Tollens [1]), Versuche mit Raffinose), und wie dies aus den Versuchen von Pasteur, Ad. Mayer und Anderen hervorgeht, bei allen Gährversuchen Hefenährlösung zusetzen. [2])

Aus den Beschreibungen der Gährversuche Anderer mit Galactose ist nun nicht immer zu ersehen, ob Hefenährstoff zugegeben ist, oder nicht.

---

[1]) loc. cit., siehe oben.

[2]) Bedeutend grössere Mengen Hefe als die von den meisten Chemikern und mir angewandten kleinen Quantitäten mögen übrigens dieselben Dienste thun wie Hefenährlösung, so z. B. Jodlbauer's neue Abhandlung in der Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenz.-Industr. d. deutsch. Reiches 1888, 300.

Pasteur [1]), welcher die Galactose gut in Gährung gebracht hat, hat Hefenwasser, d. h. das Wasser, woraus sich die Hefe abgesetzt hatte, zugesetzt, ebenso v. Lippmann, wie dieser Autor, welcher ebenfalls die Gährung der Galactose beobachtet hat, mir brieflich mitgetheilt hat, aber Fudakowski, Koch, Hayduck und Bourquelot sprechen nicht von Hefenährlösung, dagegen hat Herzfeld zu der Mischung von Galactose mit »reiner Hefe (Saccharomyces Cerevisiae)« »Spuren Asparagin und Calciumphosphat« gegeben, und Kiliani hat »Fleischextract« zugesetzt. Diese Stoffe sind nun zwar nährend, aber vielleicht weniger energisch, als das sehr gute und rasche Gährung ermöglichende Hefewasser Pasteur's oder das von mir angewandte Hefedecoct. Die oben beschriebenen Versuche scheinen das Misslingen einiger Gährversuche Kiliani's, Koch's, Herzfeld's, Hayduck's, Bourquelot's zu erklären, denn, da Galactose weniger energisch gährt als Dextrose, muss eine mittelmässige Ernährung, also eine Schädigung der Lebensbedingungen der Hefe, welche bei Dextrose sich weniger fühlbar macht, auf die Galactosegährung bedeutender einwirken, so dass die Kohlensäureentwickelung, welche häufig als Kennzeichen der eingetretenen Gährung dient [1]), fast oder ganz aufhört, und kein Schaum mehr entsteht.

In Gemengen von Galactose und leichter vergährbaren Zuckerarten mag die Galactose etwas schneller vergähren, denn in Bourquelot's sehr lang ausgedehnten Versuchen ist sie schliesslich vergohren worden.

Der Zusatz von Hefenährlösung ist übrigens nach allen früheren Untersuchungen über Gährungserscheinungen selbstverständlich, denn die Hefe ist bekanntlich eine Pflanze, und so wenig man irgend eine andere Pflanze ohne genügende Ernährung zum freudigen Wachsen bringt, kann die Hefe ohne Phosphat, Kali, Kalk, Magnesia, Stickstoff ihre Functionen befriedigend äussern, und, falls eine Zuckerart schwergährend ist, oder falls die Hefe nicht von vornherein sehr kräftig ist, hört die Gährung völlig auf, wenn nicht genügend leicht assimilirbarer Nährstoff vorhanden ist.

Da man nun in allen Fällen, in denen es darauf ankommt, zu constatiren, ob eine Reaction oder ein Vorgang möglich ist, oder nicht, die Bedingungen des Vorganges so günstig wie ausführbar gestalten muss, so muss man auch bei allen Gährversuchen passende Hefenahrung

---

[1]) Koch (Pharmac. Zeit. f. Russland 1886, S. 764) sagt z. B. dass in Lösungen von Galactose »nach mehrtägigem Stehen bei 25° C. keine Spur einer Kohlensäureentwicklung bemerkbar war, während eine Traubenzuckerlösung rasch in Lösung gerieth«.

zusetzen. Als solche hat sich mir die filtrirte Hefeabkochung bewährt, und bei Zusatz derselben gährt auch die reinste Galactose, welche herzustellen mir möglich war, mit Bierhefe vollständig [1]).

Agricultur-chemisches Laboratorium d. Universität Göttingen.

---

282. Wilhelm Lang: Einwirkung von Pyridin auf Metallsalze.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 3. Mai.)

Die Fällbarkeit einiger Metallsalze durch Pyridin ist von Anderson [2]) beobachtet worden. Ausser den Platinpyridinsalzen hat er jedoch die Producte der Einwirkung nicht genauer untersucht. Unterdessen hat Jörgensen [3]) zur Aufklärung der Constitution analoger Ammoniakverbindungen eine Reihe von Rhodium- und Platinpyridinsalzen, zwei Silberpyridinnitrate: $(Ag, 2Pyr).NO_3$ und $(Ag, 3Pyr)NO_3$, ein Cupriddipyridinsulfat $(Cu, 4Pyr)SO_4$ und ein Cupriddipyridindithionat: $(Cu, 4Pyr).S_2O_6$ dargestellt und untersucht.

Das Verhalten des Pyridins zu anorganischen Salzen ist im wesentlichen zweierlei Art. Während aus wässerigen Lösungen von Ferrichlorid, Ferrosulfat, Aluminiumsulfat, Chromichlorid und -sulfat durch Pyridin das Metall als Hydroxyd ausgefällt wird, bildet die Mehrzahl der übrigen Metallsalze mit Pyridin Doppelverbindungen. Im Nachfolgenden theile ich Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften einer Reihe solcher von mir näher untersuchter Metallpyridinsalze mit.

Zinkchloridpyridin.

Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Zinkchlorid mit Pyridin im Ueberschuss bildet sich sofort unter Wärmebildung ein voluminöser, weisser Niederschlag eines Salzes, das sich in siedendem, pyridinhaltigem Wasser löst und beim Erkalten in mehrere centimer-

---

[1]) Stone hat in Lösungen der früher von uns benutzten Galactose auch mittelst reingezüchteter Hefe (und Nährlösung) Gährung hervorgerufen, worüber bald näher berichtet werden soll, doch möchte ich den oben aufgeführten Ausspruch einstweilen auf gewöhnliche gute Bierhefe beschränken.

[2]) Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXI, Part. IV.

[3]) Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. Journ. für prakt. Chemie [2], 27, 478 ff. Zur Constitution der Platinbasen. Journ. für prakt. Chemie [2], 33.

langen, weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die sich unter dem Mikroskop als faserige Aggregate erwiesen. Das Salz wurde mit pyridinhaltigem, kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepresst und im Exsiccator über Schwefelsäure behufs der Analyse getrocknet.

Zink und Chlor wurden gewichtsanalytisch nach bekannten Methoden bestimmt.

Zur Bestimmung des Pyridins wurde folgendes maassanalytische Verfahren als geeignet erkannt. Eine abgewogene Menge Substanz wurde in überschüssiger Normalsalzsäure gelöst, Dimethylanilinorange als Indicator zugesetzt und dann mit Fünftelnormalpyridinlösung zurücktitrirt. Die weinrothe Farbe der sauren Lösung geht bei dem geringsten Ueberschuss von Pyridin in goldgelb über. Der Farbenumschlag schien schärfer zu sein, als mit überschüssiger Pyridinlösung versetzt und mit Normalsalzsäure zurücktitrirt wurde. Es ist zu titriren, bis zur rein weinrothen Farbe, und der Indicator ist in äusserster Verdünnung anzuwenden. Ausser Dimethylanilinorange erwies sich keiner der gebräuchlicheren Indicatoren als geeignet.

Die Analysen führten zu der Formel: $ZnCl_2, 2C_5H_5N$.

	Gefunden	Berechnet
Zink	22.2	22.16 pCt.
Chlor	23.9	24.06 »
Pyridin	53.6	53.78 »
	99.7	100.00 pCt.

Das Zinkchloridpyridin löst sich in siedendem Alkohol und krystallisirt bei langsamem Erkalten im Wasserbad oder besser in einer dicken Umhüllung von Watte in schön ausgebildeten, kurzen, glasglänzenden Prismen mit domatischen und pinakoïdalen Flächen aus. Mit kaltem Alkohol lässt es sich auswaschen, weil es sich nur schwer darin löst. Der gelöste Theil des Salzes scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten des Alkohols ebenfalls in deutlichen, rundum ausgebildeten, wasserhellen Krystallen aus.

Beim Auswaschen mit kaltem oder beim Kochen mit wiederholt erneuertem Wasser zersetzt sich das Salz unter Freiwerden von Pyridin und Bildung eines basischen Zinkchlorids. Wird jedoch die auf das Salz einwirkende Wassermenge nicht erneuert, so geht die Zersetzung nur so weit vor sich, bis das Wasser eine gewisse Menge Pyridin enthält, wie auch der Umstand beweist, dass sich das Salz mittelst pyridinhaltigen Wassers unzersetzt umkrystallisiren und auswaschen lässt.

Das Zinkchloridpyridin ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verhältnissmässig beständig. Nur langsam treten Spuren von Verwitterung auf, indem die vorher wasserhellen, durchsichtigen Kry-

stalle weiss und undurchsichtig werden. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° wurde kaum eine Gewichtsabnahme wahrgenommen und selbst bei 130—160° verlor das Salz sein Pyridin nur sehr langsam, wie aus einer weiter unten gegebenen Zusammenstellung zu ersehen ist.

Das Chlorzink ist vermöge seiner Eigenschaft, mit Pyridin eine in Alkohol beständige Verbindung zu bilden, ein einfaches Mittel, um denaturirten Spiritus von Pyridin vollständig zu befreien. Wird eine zur Bildung des Metallpyridinsalzes hinreichende Menge gepulverten Chlorzinks in denaturirten Spiritus eingebracht und umgeschüttelt, so verschwindet der Pyridingeruch sofort. Der grösste Theil des Zinkchloridpyridins fällt aus, ein geringer Theil bleibt in dem kalten Alkohol gelöst. Beim Destilliren aber geht der Alkohol vollkommen pyridinfrei über.

Das Zinkchloridpyridin löst sich in Salzsäure und krystallisirt beim Eindampfen der Lösung als weisses Doppelsalz $ZnCl_2 . 2(C_5H_5N . HCl)$, das durch Spuren von anhaftender Salzsäure schwach gelblich gefärbt ist. Es wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt, die zu obiger Formel führte.

	Gefunden	Berechnet
Chlor	38.42	38.64 pCt.

Das Doppelsalz löst sich schwer in kaltem Alkohol, dagegen leicht in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es beim Erkalten in rein weissen, glasglänzenden, zu unregelmässigen Büscheln gruppirten Nadeln. Eine Chlorbestimmung ergab 38.46 pCt. Chlor, (berechnet 38.64 pCt.).

Kupferchloridpyridin.

Aus einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid wurde mittels Pyridin ein in prachtvoll grünlichblauen, seideglänzenden Nadeln krystallisirtes Salz gefällt. Es löst sich in siedendem Alkohol mit grüner Farbe und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in schön ausgebildeten Nadeln, die sich mit kaltem Alkohol auswaschen lassen, da sie sich nur schwer darin lösen. Die Analysen der gereinigten und getrockneten Substanz, die in derselben Weise ausgeführt wurden, wie die des Zinkchloridpyridins, führten zu der Formel: $CuCl_2 . 2C_5H_5N$.

	Gefunden	Berechnet
Kupfer	21.43	21.64 pCt.
Chlor	24.01	24.24 »
Pyridin	54.38	54.12 »
	99.82	100.00 pCt.

Das Kupferchloridpyridin löst sich in Pyridin, in pyridinhaltigem Wasser und in wässerigem Ammoniak mit tiefblauer Farbe. Durch kaltes, rascher durch heisses Wasser, wird es zersetzt, indem sich unter

Freiwerden von Pyridin ein blassgrün gefärbter, pulveriger Niederschlag von basischem Kupferchlorid ausscheidet, dessen Analysen die Zusammensetzung $CuCl_2 . 3 CuO$ mit 3—4 Molekülen Wasser ergaben. (Der Wassergehalt ist abhängig von der Temperatur, bei der das basische Salz getrocknet wurde.)

Wird eine wässerige Lösung von Kupferchlorid mit einer nicht genügenden Menge von Pyridin versetzt, so scheidet sich basisches Kupferchlorid aus, wie beim Zersetzen des schon gebildeten Kupferchloridpyridins durch Wasser. In überschüssigem Pyridin löst sich aber das basische Salz mit tiefblauer Farbe unter Bildung der oben beschriebenen Pyridinverbindung. Die beiden hier statthabenden Vorgänge finden im Wesentlichen ihren Ausdruck in den Gleichungen:

I. $CuCl_2 + H_2O + C_5H_5N = CuClOH + C_5H_5N . HCl$.

II. $CuClOH + C_5H_5N . HCl + C_5H_5N = CuCl_2 . 2 C_5H_5N + HOH$.

Ist kein Ueberschuss von Pyridin in der Lösung, so findet der durch die zweite Gleichung versinnlichte Vorgang in umgekehrter Richtung statt, aber auch hier, wie bei dem Zinkchloridpyridin, nur so lange, bis der Gehalt des Pyridins in der Lösung eine gewisse Grösse erreicht hat. Wir haben also hier ein Beispiel einer Dissociation mit Umsetzung bei der die Anreicherung der einen Componente in der Lösung der Zersetzung ein Ziel setzt, oder dieselbe bei Anwesenheit in genügender Menge überhaupt verhindert. Man kann annehmen, dass in einer wässerigen Lösung des Kupferchloridpyridins die beiden Umsetzungen, die durch die Gleichung II. — nach vorwärts und rückwärts gelesen — zum Ausdruck gebracht werden, gleichzeitig nebeneinander herlaufen unter Erzeugung eines beweglichen Gleichgewichtszustandes.

Das Verhalten des Kupferchloridpyridins an der Luft ist dem des entsprechenden Zinksalzes ganz ähnlich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es beständig, verliert bei 100° ebenfalls nur Spuren von Pyridin, giebt dasselbe aber bei höheren Temperaturen noch langsamer ab als das Zinksalz. Bei 150—160° ist das letztere schon geschmolzen, während das Kupfersalz noch vollkommen pulverig ist. Erst gegen 180—190° backt es zusammen und schmilzt schliesslich zu einer schwarzen Flüssigkeit.

In Salzsäure löst sich das Kupferchloridpyridin mit hellblauer Farbe. Beim Eindampfen färbt sich die Lösung grün und es hinterbleibt, wenn völlig zur Trockne verdampft ist, ein in dunkelgelben Prismen krystallisirendes Doppelsalz, das behufs der Analyse zur völligen Befreiung von Salzsäure aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die Analyse führte zu der Formel $CuCl_2 . 2 (C_5H_5N . HCl)$. Es wurde auch hier nur der Chlorgehalt bestimmt.

	Gefunden	Berechnet
Chlor	38.67	38.79 pCt.

Beim Auflösen in siedendem Alkohol verwandelt sich das Doppelsalz unter Salzsäureverlust in das oben beschriebene Kupferchloridpyridin von der Formel $CuCl_2$, $2(C_5H_5N)$.

Kupfersulfatpyridin.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Kupfersulfat mit Pyridin in geringer Menge, so fällt ein schwerer, pulveriger, blassgrüner Niederschlag eines basischen Kupfersulfats aus, das sich in überschüssigem Pyridin mit tiefblauer Farbe löst. Beim Schütteln dieser Lösung mit Alkohol fiel ein blaues, in mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisirtes Salz nieder, das aber seiner dichten Beschaffenheit wegen durch Auswaschen mit kaltem Alkohol von mechanisch anhaftendem Pyridin nicht völlig zu reinigen war. Um deshalb ein deutlicher krystallisirendes und somit leichter auswaschbares Salz zu erhalten, wurde der Alkohol vorsichtig über die tiefblaue Lösung geschichtet und diese ruhig sich selbst überlassen. Auf diese Weise mischte sich der Alkohol nur allmählich mit dem Wasser der Lösung und das Salz krystallisirte langsam in himmelblauen Nadeln von besonders starkem Seidenglanz aus. Dasselbe wurde mit kaltem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen führten zu der Formel $CuSO_4 . C_5H_5N . 3H_2O$. Es sind also in dem krystallisirten Kupfersulfat ($CuSO_4$, $5H_2O$) 2 Moleküle Wasser durch ein Molekül Pyridin vertreten.

	Gefunden	Berechnet
Cu	21.66	21.65 pCt.
SO_4	33.12	32.85 »
C_5H_5N	26.56	27.04 »
H_2O	17.65	18.46 »
	98.99	100.00 pCt.

Das Kupfersulfatpiridin verwittert schon im Exsiccator etwas, indem es sich oberflächlich durch Bildung von wasserfreiem Kupfersulfat weiss färbt. Daher bleibt auch der durch die Analysen gefundene Wasser- und Pyridingehalt hinter dem theoretisch geforderten etwas zurück. Bei 100° verliert das blaue Kupfersulfatpyridin sein Krystallwasser, färbt sich hellgrün und büsst dabei nur wenig von seinem schönen Glanz ein. Beim Liegen an der Luft nimmt es durch Wasseraufnahme seine ursprüngliche hellblaue Farbe wieder an. Das grüne, wasserfreie Salz ist wohl identisch mit der Verbindung, die Jörgensen[1]) erhielt, als er sein Cupriddipyridinsulfat $(Cu,_4C_5H_5N)SO_4$

[1]) Zur Constitution der Platinbasen, Journal für pract. Chemie [2], 33.

einige Stunden auf 100° erhitzte. Dasselbe verlor dabei leicht drei Moleküle Pyridin und wurde schön hellgrün. Auf 150° bis 160° erhitzt verliert es sehr langsam alles Pyridin und lässt weisses wasserfreies Kupfersulfat zurück. Ein gleiches Verhalten wurde bei dem hier beschriebenen Salz beobachtet.

Das Kupfersulfatpyridin löst sich in kaltem Wasser mit dunkelblauer Farbe, und es schlägt sich langsam unter Freiwerden von Pyridin basisches Kupfersulfat nieder. Sehr rasch geht die Zersetzung vor sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung. Ebenso zersetzt es sich in siedendem Alkohol, während es in kaltem ziemlich beständig ist. Der Grad der Zersetzung ist hier, wie bei den vorher beschriebenen Salzen abhängig von dem Pyridingehalt der Lösung.

Kupferchlorürpyridin,

$Cu_2Cl_2 . 4C_5H_5N$ und $Cu_2Cl_2 . 6C_5H_5N$.

Versetzt man festes Kupferchlorür bei Luftabschluss mit Pyridin in geringem Ueberschuss, so entsteht eine so bedeutende Reactionswärme, dass das Pyridin siedend heiss wird und das Kupferchlorür mit dunkelgrüner Farbe löst. Die Lösung zeigt im auffallenden Lichte einen grünlich goldenen Schiller und ist nur in den dünnsten Schichten durchsichtig. Beim Erkalten der Lösung krystallisirten grünlich gelbe, durchsichtige, gross ausgebildete Krystalle des regulären Systems von vorwiegend octaëdrischer Ausbildung. Eine häufig vorkommende Combination ist: Octaëder mit Würfel und Rhombendodekaëder. An der Luft werden die Krystalle unter Pyridinverlust und Oxydation rasch trüb, undurchsichtig, dunkelgrün bis grauschwarz. Zur Analyse wurde eine Probe der Krystalle sehr rasch aber sorgfältig zwischen Fliesspapier abgepresst, in ein vorher gewogenes Wiegeröhrchen mit eingeriebenem Stöpsel gebracht, wieder gewogen und analysirt. Schon im geschlossenen Wiegeröhrchen dissociirt sich das Salz, indem sich Pyridin in feinen Tröpfchen an den Wänden niederschlägt. Als die abgewogene Substanz mit verdünnter Salpetersäure übergossen wurde, schied sich zunächst weisses Kupferchlorür ab, das sich beim Erwärmen oxydirte und mit blauer Farbe löste. In dieser Lösung wurde der Chlorgehalt des Salzes titrimetrisch bestimmt.

Gefunden	Berechnet für $Cu_2Cl_2 . 4C_5H_5N$
Chlor 13.83	13.78 pCt.

Um krystallographisch noch genauer bestimmbare Krystalle zu erhalten, wurde eine zweite Menge Kupferchlorür in einem verschlossenen Kölbchen mit Pyridin in grösserem Ueberschuss versetzt und durch Erwärmen gelöst. Die Lösung unterschied sich nicht von der vorigen, aber beim Erkalten derselben schied sich ein in mehrere

Centimer langen, grünlich gelben, durchsichtigen Nadeln krystallisirtes Salz aus, dessen Analyse die Zusammensetzung $Cu_2Cl_2 . 6 C_5H_5N$ ergab:

	Gefunden	Berechnet
Chlor	10.55	10.53 pCt.

Die Nadeln verloren noch rascher Pyridin, als die regulären Krystalle. Die dunkelgrüne Lösung färbt sich an der Luft durch Oxydation rasch blau und scheidet basisches Oxydsalz ab. Durch Kohlendioxyd wird sie ebenfalls unter Blaufärbung zersetzt. Sie absorbirt Kohlenoxyd ebenso begierig, wie eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Eine Probe der concentrirten Lösung nahm leicht das 16 bis 20fache Volum Kohlenoxyd auf. Durch Wasserzusatz wird letzteres nicht abgeschieden, wohl aber beim Erwärmen der Lösung, die es beim Erkalten wieder rasch aufnimmt.

Cadmiumchlorid- und Cadmiumjodidpyridin.

Aus einer alkoholischen Lösung von Cadmiumchlorid wurde mittelst Pyridin ein in mikroskopisch kleinen, weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz gefällt. Dasselbe löst sich fast gar nicht in siedendem Alkohol, leichter in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung in Cadmiumchlorid und Pyridin. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt der unzersetzte Theil des Salzes in deutlichen Nadeln mit scharf ausgebildeten basischen Endflächen aus. Die Analysen des Salzes, die in derselben Weise wie die des Zinkchloridpyridins ausgeführt worden sind, ergaben die Formel $CdCl_2 . 2C_5H_5N$.

	Gefunden	Berechnet
Cadmium	43.04	32.82 pCt.
Chlor	20.67	20.77 »
Pyridin	46.13	46.41 »
	99.84	100.00 pCt.

Aus einer wässrigen Lösung von Cadmiumjodid fällt Pyridin einen dichten, breiförmigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und beim Erkalten in mehrere Centimeter langen, weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die zu büschel- bis garbenförmigen Gruppen geordnet sind. Die Krystalle sind so spröde und zerbrechlich, dass sie beim Abpressen zwischen Fliesspapier vollständig in Pulver zerfallen. Eine Analyse des Salzes ergab 48.6 pCt. Jod (berechnet für $CdJ_2 . 2C_5H_5N$ 48.4 pCt.).

Zur Prüfung der Beständigkeit obiger Metallpyridinsalze bei höherer Temperatur wurden einige der oben beschriebenen

Verbindungen erst im Wasserbad, dann im Luftbad nach einander verschieden hohen Temperaturen ausgesetzt und die jeweiligen Gewichtsverluste durch Wägung festgestellt. Dieselben sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt und zwar berechnet in Procenten des Pyridingehalts:

Name und Formel des Salzes	Pyridinverlust, in Procenten des Pyridingehalts der Salze.				
	9 Stunden bei etwa 100°	26 Stunden bei 120—130°	26 Stunden bei 140—150°	26 Stunden bei 150—160°	14 Stunden ober- und unterhalb 160°
Zinkchloridpyridin $ZnCl_2 . 2C_5H_5N$	0.4 pCt. weiss, undurchsichtig	11.7 pCt. zusammengebacken	43.7 pCt. zu einer klaren, durchsichtigen, gelblichen Flüssigkeit geschmolzen		64.8 pCt.
Kupferchloridpyridin $CuCl_2 . 2C_5H_5N$	0.9 pCt.	52.5 pCt. grau- bis grünlich gelb, oberflächlich etwas weiss, lockeres Pulver	56.4 pCt.	72.6 pCt. olivengrün, Oberfläche weiss, lockeres Pulver	75.0 pCt.
Kupfersulfatpyridin (wasserfrei) $CuSO_4, C_5H_5N$	Spur	5.6 pCt. verliert nur langsam Farbe und Glanz, oberflächlich, weiss bis zuletzt lockeres Pulver	17.4 pCt.	41.5 pCt.	44.8 pCt.
Cadmiumchloridpyridin $CdCl_2 . 2C_5H_5N$	23.9 pCt.	49.8 pCt. (etwa 1 Molekül)	50.6 pCt. (etwa 1 Molekül)	69.6 pCt.	73.5 pCt.
	weiss, glanzlos, bis zuletzt noch lockeres, nadelförmiges Krystallpulver.				

Wie aus obiger Zusammenstellung zu ersehen ist, verliert das Cadmiumchloridpyridin ziemlich leicht 1 Molekül Pyridin. Dann tritt ein längerer Stillstand in der Zersetzung ein. Selbst nach 26 stündigem Erhitzen auf 140 — 150° findet nur eine ganz unbedeutende weitere Gewichtsabnahme statt. Erst bei sehr langdauerndem oder höherem Erhitzen geht auch das zweite Molekül Pyridin weg. Ganz ähnlich ist das Verhalten des Kupferchloridpyridins, nur tritt es in der Tabelle weniger augenfällig hervor.

Quecksilberchloridpyridin.

Eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid wurde mit Pyridin im Ueberschuss versetzt. Es schied sich sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein so voluminöser Körper aus, dass die ganze Lösung zur Gallerte erstarrte. Aus siedendem Alkohol und Wasser lässt sich das Salz umkrystallisiren. Zu diesem Zwecke wurde der gallertige Niederschlag mit stets erneuertem Wasser aufgekocht, die Lösung durch den Siedetrichter filtrirt und in verschiedenen Fractionen aufgesammelt. Beim Erkalten der Lösungen zeigte sich ein ganz augenfälliger Einfluss des Pyridingehaltes der Lösung auf Form und Gruppirung der Krystalle. Aus der ersten Lösung waren fast decimeterlange, sehr biegsame weisse, seidenglänzende Nadeln ausgeschieden, die zu concentrisch strahligen Gruppen vereinigt sind. Mit dem Abnehmen des Pyridingehalts der Lösung werden die Krystalle feiner und die Gruppen dichter, moosartig und schliesslich klein warzenförmig. Die Krystalle sind hier nur unter dem Mikroskop als feine Haare zu erkennen, die unregelmässig zu Knäueln geballt erscheinen. Durch Umkrystallisiren unter Pyridinzusatz lassen sich aus den letzten Fractionen Krystalle der ersten erhalten. Die Analysen des Salzes führten zu der Formel $HgCl_2 . C_5H_5N$.

	Gefunden	Berechnet
Quecksilber	57.24	57.17 pCt.
Chlor	19.80	20.23 »
Pyridin	22.80	22.60 »
	99.84	100.00 pCt.

Das Salz ist in wässeriger Lösung ziemlich stark dissociirt in Quecksilberchlorid und Pyridin. Schon in der zweiten Fraction war neben freiem Pyridin so viel freies Quecksilberchlorid in Lösung, dass auf Zusatz von weiterem Pyridin ein dichter Niederschlag entstand. Während sich das Salz im Wesentlichen und zunächst in Pyridin und Quecksilberchlorid zersetzt, erhält man bei längerem Kochen mit Wasser unter Umständen ein in glänzenden, goldgelben Blättchen oder in dunkelbroncefarbenen Sternchen krystallisirendes Salz. Es sind

wohl basische Quecksilbersalze, deren nur zufällige Bildung aber ihre Zusammensetzung nicht ermitteln liess.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Quecksilberchloridpyridin an der Luft beständig. Dagegen verlor eine Probe desselben, etwa neun Stunden lang auf 100° C. erhitzt, schon 56.2 pCt. und eine andere, ebensolange auf 100—110° erhitzt, 77.4 pCt. seines Pyridins.

Einwirkung des Pyridins auf Merkurosalze.

Gegen Merkurosalze zeigt das Pyridin ein eigenthümliches Verhalten. Aus einer Lösung von Merkuronitrat schlägt Pyridin sofort metallisches Quecksilber nieder, die Lösung enthält nur noch Merkurisalz, und nach einiger Zeit scheiden sich aus derselben prachtvoll ausgebildete, wasserhelle, prismatische Krystalle mit scharfen Endflächen aus, die sich nach einer qualitativen Prüfung als Merkurinitratpyridin erwiesen. Andere Merkurosalze z. B. Merkurochlorid, -bromid und -jodid zeigen ein entsprechendes Verhalten.

Beim Uebergiessen der gepulverten Salze oder rascher beim Erhitzen derselben mit reinem oder wässrigem Pyridin scheidet sich sofort metallisches Quecksilber ab, und beim Erkalten der Lösungen krystallisiren in weissen Nadeln die Merkuriverbindungen des Pyridins, die durch Behandlung mit Kalilauge sogleich gelbes Merkurioxyd liefern. Die Merkurosalze zerfallen also in Gegenwart von Pyridin sofort in Quecksilber und Merkurisalz, z. B. $Hg_2(NO_3)_2 = Hg + Hg(NO_3)_2$, und letzteres bildet mit Pyridin ein Merkuripyridinsalz. Diese Thatsache erinnert an die Zersetzung des Merkurochlorids durch Salzsäure oder des Merkurojodids durch Jodkalium in Quecksilber und Merkurisalz.

Vielleicht lassen sich diese Vorgänge durch die Annahme eines in der Lösung der schon zum Theil in Quecksilber und Merkurisalz dissociirten Merkurosalze herrschenden Gleichgewichtszustandes erklären, der dadurch bedingt ist, dass die Zahl der in der Zeiteinheit sich zersetzenden und wieder neubildenden Moleküle eine gleiche ist. Wird nun mit der Wegnahme des Merkurisalzes durch Pyridin bezw. Salzsäure oder Jodkalium das Gleichgewicht gestört, so ist die Veranlassung zur Abscheidung metallischen Quecksilbers gegeben.

Calciumchloridpyridin.

Wasserfreies Calciumchlorid nimmt unter bedeutender Erhitzung und Volumvergrösserung drei Moleküle Pyridin auf unter Zerfallen in ein weisses lockeres Pulver.

	Gefunden	Berechnet
Chlor	22.1	20.4 pCt.
Pyridin	66.3	68.1 »

Das abgepresste Salz zersetzt sich an der Luft sehr rasch unter Pyridinverlust.

Verbindungen des Kobaltchlorürs, Ferrosulfats und Nickelsulfats mit Pyridin.

Krystallisirtes Kobaltchlorür löst sich in Pyridin in der Kälte schwer, in der Hitze sehr leicht mit tiefblauer bis violetter Farbe. Beim Erkalten wird die Lösung erst violett, dann roth und erstarrt zu einer rothen Krystallmasse. Die Krystalle sind unter dem Mikroskop als sehr scharf und vollkommen ausgebildete, kurze, monokline Prismen zu erkennen. Als häufig vorkommende Combination wurde beobachtet:

$$\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0P . + \tfrac{1}{2} \bar{P} \infty .$$

Das Salz löst sich in Wasser mit rother Farbe, giebt mit Kalilauge einen blauen Niederschlag von Kobaltohydroxyd und ist somit als ein Kobaltochloridpyridin anzusprechen. Nach einer Analyse des rasch abgepressten Salzes enthält dasselbe auf ein Molekül Co_2Cl_4 8 bis 10 Moleküle Pyridin. An der Luft färbt es sich unter raschem Pyridinverlust erst blau und dann weiss. In einer Atmosphäre von Pyridindämpfen hält sich das Salz unverändert.

Während eine wässerige Lösung von Ferrosulfat auf Zusatz von Pyridin Ferrohydroxyd ausfallen lässt, bildet das krystallisirte Salz mit concentrirtem Pyridin bei Luftabschluss behandelt ein Ferrosulfatpyridin von citronengelber Farbe.

Ebenso nimmt krystallisirtes Nickelsulfat beim Erwärmen unter Volumvergrösserung und Zerfallen in ein blassgrünes Pulver Pyridin auf, verliert dasselbe aber, wie die letztbeschriebenen Salze schon sehr leicht an der Luft.

Betreffs der Constitution obiger Salze möge es genügen, auf die sehr ausführlichen Auseinandersetzungen Jörgensen's (am eingangs a. O.) hinzuweisen, worin derselbe der Ansicht Blomstrand's über die Constitution der Metallammoniaksalze beipflichtet auf Grund seiner Untersuchungen über einige von ihm dargestellte entsprechende Pyridinsalze. Besonders widerlegt er darin schon durch das blosse Vorkommen dieser Pyridinverbindungen die frühere Auffassung der Metallammoniaksalze als Ammoniumverbindungen, in denen Wasserstoff durch Metall oder bei höherem Ammoniakgehalt ausserdem durch das Radical Ammonium vertreten sei. Nach ihm sind in den Metallammoniak- bezw. -pyridinsalzen das Metall und der Rest des Salzes durch die beiden freien Werthigkeiten des fünfwerthigen Stickstoffs verknüpft.

Kommt den von mir dargestellten Metallpyridinsalzen eine gleiche Constitution zu, so muss eine grössere Anzahl von Isomeren möglich sein, deren Darstellung mir aber bis jetzt noch nicht gelungen ist.

283. A. M. Comey und C. Loring Jackson: Ueber Zinkoxyd-Natron.

(Eingegangen am 9. April.)

Die bekannte Thatsache, dass Zinkhydroxyd sich in einem Ueberschuss von Natron- oder Kalihydrat auflöst, wird gewöhnlich durch die Annahme erklärt, dass sich Zinkoxyd-Alkalien bilden, aber die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Verbindungen sind nie mit Sicherheit festgestellt worden.

Wir finden in der chemischen Literatur nur zwei Notizen über Versuche die Zinkoxyd-Alkalien darzustellen, eine von Laux [1]) und eine von Fremy [2]), aber keine von beiden enthält eine Analyse. Wir haben daher das Studium dieses Gegenstandes aufgenommen und beschreiben in dieser Mittheilung die ersten Resultate, welche wir erzielt haben, um uns dieses Gebiet zu reserviren, damit wir unsere Arbeit ohne Gefahr einer Unterbrechung fortsetzen können.

Wenn eine Lösung von Zink oder Zinkoxyd in starker Natronlauge mit Alkohol geschüttelt wird, so trennt sich die Mischung beim Stehen in zwei Schichten, eine schwere wässerige und eine leichtere alkoholische Lösung. Wenn die schwerere wässerige Lösung in dieser Weise mit Alkohol zwei bis drei Mal behandelt worden ist, so erstarrt sie zu einer weissen krystallinischen Masse, welche unter 100° schmilzt. Die alkoholische Waschflüssigkeit setzt unter Bedingungen, welche wir noch nicht mit Sicherheit festgestellt haben, beim Stehen weisse, glänzende Nadeln ab, welche zu konischen oder zuweilen sphärischen Gruppen vereinigt und oft über einen Centimeter lang sind. Die Krystalle, welche bei 300° noch nicht schmelzen, gaben bei der Analyse folgende Resultate:

Ber. für $(NaOHZnO)_2 + 7H_2O$		Gefunden
H_2O	34.24	34.19 pCt.
Zn	35.32	35.86 »
Na	12.50	12.62 »

Ein besonderer Versuch zeigte, dass die Substanz keinen Alkohol enthält. Wir können hinzufügen, dass zwei vorläufige Bestimmungen, bei denen wir uns keine Mühe gaben, die Substanz vollständig zu trocknen, die folgenden atomistischen Verhältnisse von Natrium und Zink ergaben: Na : Zn = 1 : 1.02 = 1 : 1.03. Obgleich sich die Verbindung in natronhaltigem Alkohol und Wasser löst, so wird sie doch durch diese beiden Lösungsmittel, wenn sie frei von Alkali sind,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 9, 183.
[2]) C. R. 15, 1106.

zersetzt und giebt alsdann einen weissen Niederschlag und eine alkalische Lösung.

Die Reinigung der oben erwähnten schmelzbaren Substanz bot so grosse Schwierigkeiten dar, dass unsere Arbeit über dieselbe noch nicht zur Veröffentlichung reif ist, sie scheint sich jedoch von der Verbindung, deren Analyse wir mitgetheilt haben, nur durch einen höheren Gehalt an Krystallwasser zu unterscheiden.

Wir beabsichtigen, unser Studium der Zinkoxyd-Natriumverbindungen fortzusetzen und unsere Versuche auch auf die Zinkverbindungen anderer basischer Radicale auszudehnen.

Harvard University. Cambridge, U. S. A., 19. März 1888.

284. R. Nietzki und Richard Otto: Ueber Safranine und verwandte Farbstoffe.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Vor etwa einem Jahre hat der Eine von uns, anknüpfend an frühere Arbeiten, einige neue Thatsachen über das Safranin mitgetheilt[1]) und eine ausführlichere Publication über denselben Gegenstand in Aussicht gestellt.

Obwohl nun diese Arbeit bis jetzt noch immer nicht zu dem gewünschten Abschluss gelangt ist, hat sich im Laufe derselben doch eine reichliche Menge von thatsächlichem Material angehäuft, über welches wir der Gesellschaft Mittheilung machen möchten.

Entfernung einer Amidogruppe aus Phenosafranin.

Wie aus der oben citirten Notiz ersichtlich, lässt sich aus dem Phenosafranin eine Amidogruppe mit Leichtigkeit entfernen. Versetzt man eine alkoholische Lösung dieses Farbstoffes mit soviel Schwefelsäure, dass sich dieselbe eben violett färbt, fügt etwas mehr als die berechnete Natriumnitritmenge in concentrirter wässriger Lösung hinzu und kocht, so entsteht eine fuchsinrothe Flüssigkeit, welche nicht mehr die Fluorescenz der alkoholischen Safraninlösung zeigt.

Verjagt man den Alkohol, so lässt sich durch Zusatz von Chlorzink ein schön krystallisirendes Zinkdoppelsalz abscheiden.

[1]) Diese Berichte XIX, 3017 und 3163.

Der entstandene neue Körper besitzt eine schwächer basische Natur als das Safranin, man kann aus den Salzen zwar durch kaustische Alkalien, aber nicht durch Carbonate die Base abscheiden.

Wir reinigten deshalb das obige Salz durch Lösen in verdünnter Sodalösung und erneutes Ausfällen mit Chlorzink und Salzsäure.

Versetzt man die Lösung eines Salzes mit Salpetersäure, so scheidet sich ein sehr schwerlösliches krystallinisches Nitrat ab. Dasselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten.

Die Analysen, welche von verschiedenen Salzen dieses Körpers gemacht wurden, bestätigten für die Base die Formel: $C_{18}H_{13}N_3$, es war mithin aus dem Safranin eine Amidogruppe ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt worden.

Nitrat = $C_{18}H_{13}N_3HNO_3$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	64.67	64.45	64.35	—	pCt.
H	4.19	4.74	4.50	—	»
N	16.76	—	—	16.45	»
O	14.37	—	—	—	»

Sulfat = $C_{18}H_{13}N_3H_2SO_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	58.54	58.55	58.51	—	—	pCt.
H	4.06	5.10	4.56	—	—	»
N	11.38	—	—	11.45	—	»
H_2SO_4	26.56	—	—	—	26.60	»

Die Base bildet mithin, ebenso wie das Safranin, ein saures Sulfat.

Platindoppelsalz = $(C_{18}H_{13}N_3HCl)_2PtCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20.56	20.59 pCt.

Das Acetylderivat entsteht, wenn man eines dieser Salze mit trocknem Natriumacetat mischt und mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Dasselbe besitzt im freien Zustande eine violette Farbe, mit Säuren bildet es gelbe schwerlösliche Salze, welche denen des Diacetylsafranins ähnlich sind.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	68.64	69.28	—	pCt.
H	4.58	5.13	—	»
Cl	10.10	—	9.92	»

Der Körper $C_{18}H_{13}N_3$ löst sich in Form seiner Salze in Wasser mit schön rother Farbe, auf Wolle und Seide erzeugt er ein Roth, welches bedeutend bläulicher ist, als das der Safranine. Die alkoholische Lösung ist völlig ohne Fluorescenz.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelbbrauner, in mässig concentrirter Salzsäure mit grüner Farbe. Beim Verdünnen schlägt diese Farbe direct in Roth um, ohne dass hier die beim Safranin vorhandene blaue Zwischenstufe auftritt.

Letztere scheint demnach an das Vorhandensein einer weiteren Amidogruppe gebunden zu sein.

Versuche, aus dem Safranin auch die zweite Amidogruppe zu entfernen, haben zu keinem analysirbaren Product geführt, und wir haben, nachdem wir denselben viel Material geopfert hatten, schliesslich diese Versuche aufgegeben. Den früher erwähnten Körper[1]) haben wir aber stets und in kleinen Mengen erhalten, und eine Reinigung ist mit zu grossen Schwierigkeiten verknüpft.

Base des Phenosafranins.

Nach der neuerdings von Witt für das Safranin aufgestellten Formel, enthält dasselbe ein fünfwerthiges Stickstoffatom, welches einerseits an einen Benzolrest andererseits an einen Säurerest gebunden ist. Mit andern Worten spielt hier eine Phenylgruppe dieselbe Rolle, wie die Methyl- oder Aethylgruppe in den Ammoniumbasen, und es müsste daher die freie Safraninbase ein Wassermolekül oder vielmehr ein Hydroxyl enthalten, mithin der Formel $C_{18}H_{16}N_4O$ gemäss zusammengesetzt sein.

A. W. Hofmann und R. Geyger versuchten vergeblich die Base des Safranins durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Chlorhydrat im reinen Zustande zu erhalten. Die Safraninbase zeigt die Eigenschaft Chlorsilber aufzulösen.

Ein früher angestellter Versuch aus dem Sulfat die Schwefelsäure mit Barytwasser und das überschüssige Baryumhydrat mit Kohlensäure zu entfernen, führte zu dem Carbonat des Safranins.

Es blieb deshalb nichts andres übrig, als das Sulfat mit der genau hinreichenden Baryumhydratmenge zu zersetzen. Man erhält so eine tief roth gefärbte Lösung, aus welcher sich beim Stehen nichts abscheidet, und welche beim Vermischen mit Alkohol fluorescirt. Verdampft man die Lösung unter Luftabschluss, so scheiden sich oft plötzlich goldglänzende Krystallblättchen ab, welche dann in Wasser ausserordentlich schwer löslich werden. Gleichzeitig tritt aber beim

[1]) Diese Berichte XIX, 3019.

Kochen der Geruch nach Ammoniak, sowie reichliche Schmierenbildung auf.

Es veranlasste uns dieser Umstand das Verdampfen bei etwa 40° im Vacuum vorzunehmen.

Schon nach Verdunstung eines geringen Theils der Flüssigkeit tritt die Krystallisation ein. Die so erhaltene Base ist schwerlöslich in Wasser, sie löst sich leicht in Alkohol, fast nicht in Aether.

Die bei 100° getrocknete Base besitzt in der That die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}N_4O$, doch wurde der Stickstoffgehalt, wohl in Folge der ausserordentlich schwierigen Verbrennlichkeit, stets zu niedrig gefunden.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	71.05	71.10	71.18	—	pCt.
H	5.26	5.82	5.63	—	»
N	18.46	—	—	17.50	»
O	5.26	—	—	—	»

Versucht man die Base aus heissem Wasser umzukrystallisiren, so verliert sie immer mehr an Löslichkeit, und ihr Kohlenstoffgehalt nimmt zu, so dass er sich schliesslich der wasserfreien Base $C_{18}H_{14}N_4$ nähert.

Ebenso verliert die Base beim Trocknen auf 150° etwa ein halbes Molekül Wasser.

Safranol.

Bei der Darstellung der Safraninbase zeigte es sich, dass ein Ueberschuss von Baryumhydrat eine Zersetzung des Farbstoffes unter Ammoniakaustritt zur Folge hatte.

Wir haben das Product dieser Zersetzung in grösserer Menge dargestellt, und dabei schliesslich folgendes Verfahren eingehalten: Salzsaures Phenosafranin wurde mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge etwa 3 Tage am Rückflusskühler gekocht.

Die Lösung behält ihre rothe Farbe bei, doch tritt nach einiger Zeit ein Punkt ein, wo dieselbe durch überschüssige Salzsäure nicht mehr violett, sondern gelb gefärbt wird.

Verdünnt man alsdann nach Verjagung des Alkohols mit Wasser und übersättigt mit Essigsäure, so fällt ein braunschillernder krystallinischer Niederschlag aus.

Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Eisessig fast unlöslich, er löst sich leicht mit schön carminrother Farbe in Alkalilauge, sowie in concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Um ihn von der aus dem Glase stammenden Kieselsäure zu befreien, wurde er bei 120° getrocknet und alsdann in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Salzsäure fällt ihn aus der Lösung in Form von messingfarbenen ziemlich grossen Nadeln. Die Analyse zeigte, dass hier die beiden Amidgruppen des Safranins durch Hydroxyle ersetzt waren. Mit überschüssigen Säuren scheint der Körper schwer lösliche leicht zersetzliche Salze zu bilden. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit brauner Farbe. Da derselbe im allgemeinen phenolartige Eigenschaften besitzt, schlagen wir dafür den Namen »Safranol« vor.

Ber. für $C_{18}H_{19}N_2(OH)_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	75.00	74.88	74.90	—	pCt.
H	4.13	4.88	4.76	—	»
N	9.72	—	—	9.76	»
O	11.14	—	—	—	»

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron geht das Safranol in ein Diacetylderivat über, welches gelbe metallisch glänzende Blättchen bildet.

Dasselbe ist in Ammoniak unlöslich, wird jedoch durch längere Behandlung damit verseift.

Mit Säuren bildet es schwer lösliche beständige Salze. Es fehlte für den Körper jedes Lösungsmittel, folglich eine passende Reinigungsmethode und die Analyse ergab deshalb nur ein annäherndes Resultat.

	Berechnet	Gefunden
C	70.96	69.52 pCt.
H	4.30	4.76 »

Die Anwesenheit zweier Acetylgruppen geht jedoch ziemlich sicher aus der Alkaliunlöslichkeit der Substanz hervor.

Dem Safranol fehlt das in der Safraninbase enthaltene Wassermolekül. Es lässt sich dieses mit der Annahme der Phenylammoniumgruppe nur in Einklang bringen, wenn man eine Anhydrisation zwischen dieser und einem Hydroxyl annimmt. Es wäre dieses mit einer Salzbildung zwischen der sauren und basischen Gruppe gleichbedeutend. Allerdings sollte alsdann das Acetylderivat Wasser enthalten, was nach obiger Analyse nicht der Fall zu sein scheint.

Reductionsproducte des Phenosafranins.

Behandelt man das Phenosafranin in saurer Lösung mit Zinkstaub, Zinnchlorür oder andern Reductionsmitteln, so tritt zunächst die Bildung der von der Luft wieder zum Farbstoff oxydirbaren Leucoverbindung ein.

Später bildet sich eine eigenthümliche gelbe Substanz, welche, in alkalischer Lösung mit Aether ausgeschüttelt, demselben eine gelbe Färbung und eine grüne Fluorescenz verleiht, die derjenigen einer ätherischen Chrysaniliulösung täuschend ähnlich sieht. Es ist uns nicht gelungen, diesen Körper zu isoliren.

Kocht man eine wässrige Safraninlösung mehrere Tage lang mit Zinkstaub und Salzsäure, so tritt schliesslich ein Punkt ein, wo alles Safranin in farblose, sich an der Luft nicht mehr färbende Substanzen verwandelt ist.

Die Isolirung des Reductionsproductes gehört nicht gerade zu den leicht ausführbaren Operationen, da während des etwa dreitägigen Reductionsprocesses sich sehr grosse Mengen von Chlorzink in der Flüssigkeit angesammelt haben.

Man muss soviel Alkalilauge hinzufügen, dass das ausgeschiedene Zinkoxyd wieder gelöst wird, und dann mit Aether ausschütteln.

Beim Uebersättigen mit Alkali tritt ein starker Ammoniakgeruch auf, in den ersten Aetherauszügen finden sich kleine Mengen von Anilin. (Etwa 1 pCt. vom angewandten Safranin.) Destillirt man die Aetherauszüge bis auf einen mässigen Rückstand ab, so scheiden sich aus diesem bräunlich gefärbte Krystallkrusten einer neuen Base ab.

Dieselbe lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Hülfe von Thierkohle rein erhalten und bildet schliesslich farblose centimeterlange Nadeln vom Schmelzpunkt 130°. Diese Base ist in Alkohol leicht löslich, schwieriger in Aether, Benzol und heissem Wasser.

Es gelang nicht krystallinische Salze derselben zu erhalten. Letztere sind zerfliesslich und trocknen gummiartig ein. Auch eine schwer lösliche Platindoppelverbindung war nicht erhältlich.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Base ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{18}H_{19}N_3O$ stimmten.

	Gefunden	Berechnet I.	II.	III.	
C	73.72	74.01	74.19	—	pCt.
H	6.48	6.58	6.70	—	»
N	14.33	—	—	14.13	»
O	5.46	—	—	—	»

Wird die Base geschmolzen, so verliert sie etwa 1 pCt. an Gewicht, bei 170° beträgt der Verlust etwa 4 pCt. und eine weitere Abnahme findet dann auch bei 180° nicht mehr statt.

Eine Analyse der auf diese Weise getrockneten Base zeigte, dass hier Wasser oder dessen Bestandtheile fortgegangen waren. Bei einem Verlust von 4.1 pCt. wurden erhalten Kohlenstoff 77.24 und Wasserstoff 6.34. Die einmal geschmolzene Base zeigte sich jedoch in ihren Eigenschaften etwas verändert. Sie erstarrte erst bei ziemlich niedriger Temperatur völlig amorph, und schmolz dann schon unter 100°.

Wird eine saure Lösung der Base mit Natriumnitrit versetzt, so entsteht eine Diazoverbindung, welche sich mit Naphtolsulfosäuren zu rothen Azofarbstoffen condensiren lässt. Ein Versuch ergab, dass

zur Bildung des Diazokörpers annähernd 1 Molekül Natriumnitrit auf das Molekül $C_{18}H_{19}N_3O$ verbraucht wird.

Erwärmt man die Base mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein Acetylderivat, welches mit verdünntem Alkohol in breiten, farblosen, bei 173° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Analyse zeigte, dass hier eine Acetylgruppe eingetreten war, sie führte zu der Formel: $C_{18}H_{18}N_3OC_2H_3O$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	71.64	71.54	72.14	—	—	pCt.
H	6.26	6.28	6.70	—	—	»
N	12.53	—	—	13.13	12.45	»
O	9.55	—	—	—	—	»

Dieses Acetylderivat zeigt noch einen ausgeprägten Basencharakter, es löst sich leicht in Säuren, und Platinchlorid bewirkt in der Lösung des Chlorhydrats einen gelben nach kurzer Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag.

Es ist dieses Platinsalz bei 100° getrocknet, der Formel

$$(C_{18}H_{18}N_3O\,.\,C_2H_3O\,.\,HCl)_2PtCl_4$$

entsprechend zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.13	18.00 pCt.

Da die Bildung einer Diazoverbindung auf die Anwesenheit einer Amidogruppe hindeutet, so versuchten wir diese durch die Griess'sche Reaction zu entfernen.

Die Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure wurde mit einer mehr als hinreichenden Menge Natriumnitrit versetzt. Zu der entstandenen Lösung wurde Alkohol und schliesslich soviel Aether gefügt, dass sich eine concentrirte Lösung der entstandenen Diazoverbindung absonderte. Letztere wurde abgezogen und mit einem grossen Alkoholüberschuss gekocht.

Nach dem Abdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser restirte eine klare Lösung, aus welcher sich durch Ammoniak eine neue Base abscheiden liess.

Dieselbe zeigt viel Aehnlichkeit mit der ursprünglichen, unterscheidet sich von dieser jedoch dadurch, dass sie sich nicht mehr diazotiren oder acetyliren lässt.

Versetzt man ihre saure Lösung mit Natriumnitrit und fügt diese Lösung zu einer alkalischen Naphtolsulfosäurelösung, so tritt keine Farbstoffbildung ein.

Die neue Base löst sich in Wasser etwas schwieriger als die Erste, sie wurde aus verdünntem Alkohol krystallisirt, und bildete breite farblose bei 117° schmelzende Nadeln. Es zeigte sich, dass hier eine Amidogruppe ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt war.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_{18}H_{18}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	77.69	77.57	—	pCt.
H	6.47	6.56	—	»
Cl	10.07	—	10.14	»
O	5.75	—	—	»

Die Base bildet ein schön krystallisirendes, schwerlösliches Platindoppelsalz, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen auf 100° der Formel $(C_{18}H_{18}N_2OHCl)_2PtCl_4$ entsprach.

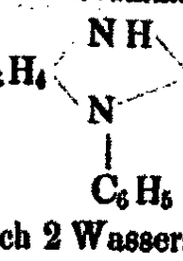
	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Pt	20.26	20.42	—	pCt.
C	44.67	—	44.97	»
H	3.92	—	4.04	»

Es ist schwierig aus den obigen Thatsachen einen Schluss auf die Constitution dieser Basen und ihre Beziehungen zum Safranin zu ziehen.

Es zeigt sich, dass aus dem Safranin, $C_{18}H_{14}N_4$, die um ein Stickstoffatom ärmere Base, $C_{18}H_{19}N_3O$, entsteht. Vermuthlich tritt hier der Stickstoff in Form von Ammoniak aus, wenigstens ist Letzteres bei der Reaction nachzuweisen. Es fragt sich nun, welche Rolle hier das vorhandene Sauerstoffatom spielt. Der Umstand, dass dasselbe sich noch in den Platinsalzen des Acetylderivats, sowie der zweiten Base befindet, spricht gegen die Annahme einer Ammoniumhydroxydgruppe, der starke Basencharakter des Körpers $C_{18}H_{18}N_3O$ gegen die eines Phenylhydroxyls.

Das Verhalten der Base $C_{18}H_{19}N_3O$ beim Erhitzen lässt fast die Vermuthung zu, dass der Sauerstoff hier nur in Form von Wasser vorhanden ist.

Alsdann liegen hier Hydrate der Basen $C_{18}H_{17}N_3$ und $C_{18}H_{16}N_2$ vor. Erstere wäre in einem Diamido-, Letztere einem Amidotriphenylamin isomer.

Diese Körper können selbstverständlich nicht vorliegen, denn die Base $C_{18}H_{16}N_2$ ist nicht mehr diazotir- oder acetylirbar. Man wäre versucht in der Base $C_{18}H_{18}N_2$ die Stammsubstanz des Leukosafranins das Phenylhydrodiphenazin:  zu suchen.

Dieser Körper enthält jedoch 2 Wasserstoffatome weniger, nämlich $C_{18}H_{14}N_2$.

Da die Analysen sämmtlich im offnen Rohr mit Sauerstoff ausgeführt wurden, so ist hier der höhere Wasserstoffgehalt nicht wegzuleugnen und es bleibt kaum etwas andres übrig als eine Hydrürung am Benzolkern anzunehmen, wie sie beim Carbazolin, beim Hydrocarbazol sowie beim Hydronaphtylamin angenommen werden muss.

Auffallend ist die grosse Beständigkeit, welche diese Base gegen Oxydationsmittel zeigt. Löst man sie in verdünnter Schwefelsäure, so scheidet Kaliumbichromat aus dieser Lösung ein schwerlösliches Chromat in gelben Flocken aus. Beim Kochen mit einem Chromsäureüberschuss geht dieses in Lösung und scheidet sich beim Erkalten wieder ab, ohne dass eine Bildung von Chromoxyd wahrgenommen werden konnte. Aus dem so behandelten Chromat schieden Alkalien wieder die unveränderte Base ab.

Jodmethyl führt den Körper $C_{18}H_{18}N_2O$ in ein wasserlösliches Jodid über, aus welchem Alkalien eine neue Base abschieden. Letztere Eigenschaft lässt kaum auf die Bildung einer Ammoniumbase schliessen, auch fehlte hier der für jene Körper charakteristische bittere Geschmack. Eine nochmalige Behandlung mit Jodmethyl liess die Substanz anscheinend unverändert.

Das Ausgehen des Materials hat weiteren Versuchen mit diesem interessanten Körper ein Ziel gesetzt, wir hoffen jedoch später noch einmal darauf zurück zu kommen.

---

285. R. Nietzki und R. Otto: Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtylamin.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Vor kurzem hat O. N. Witt[1]) die Resultate einer Untersuchung mitgetheilt, welche die von ihm schon vor längerer Zeit dargestellten Einwirkungsproducte von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtylamin und seine Phenyl- und Tolylderivate zum Gegenstand hat.

Ganz unabhängig von Witt und im Einverständniss mit diesem, haben wir die analoge Reaction mit Chinondichlorimid ausgeführt.

Während beim Nitrosodimethylanilin Eurhodine, beziehungsweise safraninartige Körper entstehen, welche eine dimethylirte Amidogruppe enthalten, erhält man bei Anwendung des sonst ganz ähnlich wirkenden

[1]) Diese Berichte XXI, 719.

Dichlorimids die Amidogruppe frei, und es liegt daher die Möglichkeit einer Entfernung derselben vor.

Löst man β-Naphtylamin in der 5—6fachen Weingeistmenge, fügt die moleculare Quantität Chinondichlorimid hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, so nimmt die Flüssigkeit bald eine intensiv rothe Färbung an. Versetzt man die rothe Lösung mit Wasser, so schlägt die Farbe derselben in gelb um und es scheidet sich beim Stehen ein gelbbrauner flockiger Niederschlag ab. Der entstandene Körper wurde getrocknet und wiederholt mit Benzol umkrystallisirt.

Man erhält dunkelgelbe Krystallnadeln, welche sich nicht in Wasser, ziemlich schwierig in Alkohol und Benzol, leicht in Anilin lösen.

Salzsäure löst die Substanz mit intensiv fuchsinrother Farbe, Wasser zersetzt jedoch die so gebildeten Salze, und die gelbe Base wird unverändert abgeschieden.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit röthlich brauner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser geht dieselbe durch Grün in Roth über.

Die alkoholische Lösung der Base zeigt starke Fluorescenz, während diese der Lösung der Salze abgeht.

Die Analyse führt zu der Formel $C_{16}H_{11}N_3$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	78.36	77.98	78.23	—	pCt.
H	4.49	5.13	4.56	—	»
N	17.14	—	—	17.12	»

Die Reaction war somit nach der Gleichung:

$$ClNC_6H_4NCl + C_{10}H_7NH_2 = C_{16}H_{11}N_3 + 2HCl$$

verlaufen.

Nach dieser Zusammensetzung des Körpers, sowie nach seinen oben angeführten Eigenschaften unterlag es wohl keinem Zweifel, dass hier eines der Witt'schen Eurhodine vorlag, welchem die Constitutionsformel:

$$H_2N\,.\,C_6H_3 \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > C_{10}H_6$$

zuertheilt werden muss.

Zur weiteren Bestätigung dieser Annahme versuchten wir durch Entfernung der Amidogruppe zu dem entsprechenden Naphtophenazin zu gelangen.

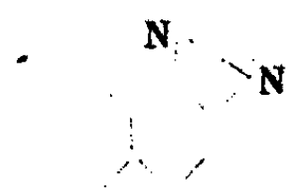
Zu einer Lösung des Körpers in 60 Theilen Weingeist wurde soviel Schwefelsäure gesetzt, dass die Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm und ein Theil des Eurhodins in Form des schwerlöslichen Sulfats gefällt wurde.

Es wurde alsdann etwas mehr als die berechnete Natriumnitritmenge in Form einer concentrirten wässrigen Lösung hinzugefügt und gekocht. Die rothe Farbe der Lösung geht dabei in eine gelbe über, häufig kommt jedoch bei längerem Kochen das Roth wieder zum Vorschein, und in diesem Falle ist ein weiterer Zusatz von etwas Nitritlösung nothwendig [1]).

Nach theilweisem Abdampfen des Alkohols scheidet Wasser aus der Lösung gelbbraune Flocken ab. Der gebildete Körper liess sich fast unverändert destilliren, und konnte durch diese Procedur gereinigt werden. Für fernere Reinigung wurde es aus Benzol krystallisirt und bildete hübsche, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 142°.

Der Körper sublimirt in gelben Nadeln. Schwefelsäure löst ihn mit braunrother Farbe, Wasser scheidet ihn bei starker Verdünnung unverändert ab.

Wir waren durch die Güte des Hrn. O. N. Witt in Besitz eines Präparats des von ihm aus den Phenyl-β-Naphtylamin-Azofarbstoffen dargestellten Naphtophenazins:



gelangt.

Eine Vergleichung desselben mit vorliegender Substanz hat die völlige Identität beider ergeben. Die Präparate schmolzen genau bei derselben Temperatur, und auch in der Schwefelsäurereaction konnte kein Unterschied wahrgenommen werden.

Es ist hiermit der directe Beweis geliefert, dass der aus Chinondichlorimid und β-Naphtylamin entstehende Farbstoff ein amidirtes Naphtophenazin ist.

Einwirkung von Chinondichlorimid auf Phenyl-β-naphtylamin.

Es war vorauszusehen, dass bei Einwirkung von Chinondichlorimid auf phenylirtes β-Naphtylamin ein Phenylderivat des Eurhodins, mithin ein Körper entstehen musste, der sich von den Farbstoffen der Safraninreihe durch den Mindergehalt einer Amidogruppe unter-

[1]) Bei Einhalten dieses Verfahrens, dessen ich mich wiederholt zum Entfernen der Amidogruppe bedient habe, wurde das Auftreten von Oxäthylderivaten niemals beobachtet. Es scheint fast, als ob diese sich vorzugsweise bei Anwendung von absolutem Alkohol, sowie bei Abwesenheit von überschüssiger Säure bildeten. R. Nietzki.

scheidet. Witt hat unlängst einen derartigen Körper durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf *p*-Toluyl-β-naphtylamin dargestellt.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung molecularer Mengen von Chinondichlorimid und Phenyl-β-naphtylamin, so färbt sich die Flüssigkeit bald intensiv fuchsinroth. Versetzt wird die Lösung mit Chlorzink, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einem Brei von kleinen Krystallen.

Diese wurden in siedendem Wasser gelöst und durch Filtration von einem verbleibenden theerartigen Rückstand getrennt.

Zur weiteren Reinigung wird der Farbstoff zweckmässig in das schwerlösliche Nitrat übergeführt.

Aus der wässrigen Lösung des Zinkchloriddoppelsalzes wurde dieses durch Zusatz von Salpetersäure in Form feiner Nadeln abgeschieden. Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, ein Ueberschuss von Salpetersäure scheidet es jedoch aus dieser Lösung fast quantitativ ab.

Das durch wiederholtes Auflösen und Fällen mit Salpetersäure gereinigte Product bildete einen aus feinen Nadeln bestehenden voluminösen Niederschlag, welches sich jedoch beim Trocknen in dickere, stark kupferglänzende Krystalle verwandelte.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel $C_{22}H_{15}N_3 . HNO_3$:

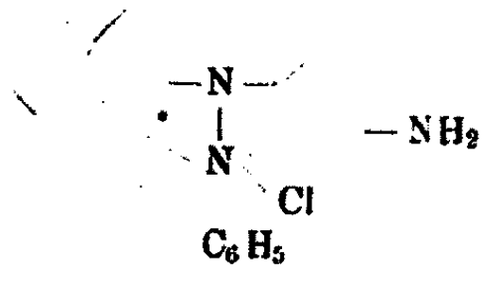
	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.75	68.67	—	pCt.
H	4.17	4.48	—	»
N	14.58	—	14.37	»

Die alkoholische Lösung des Körpers besitzt keine Fluorescenz, er zeigt in dieser Hinsicht ein dem aus Phenosafranin durch Entfernung einer Amidogrugpe entstehenden Körper analoges Verhalten.

Die Salze sind ziemlich beständig und werden nur durch kaustische Alkalien aber nicht durch Carbonate zerlegt.

Die entsprechende Base fällt durch Erstere in Form eines blauvioletten Niederschlags aus. Sie ist in Alkohol und Aether mit violetter Farbe löslich. Diese Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff mit schwärzlich violetter Farbe, diese wird durch Wasser zunächst in ein schmutziges Grün, alsdann in Orange und schliesslich in Carmoisinroth verwandelt.

Mit Zugrundelegung der von Witt vorgeschlagenen Safraninformel muss dem Körper die nachstehende Constitution zukommen:



Der Farbstoff zeigt übrigens eine auffallende Aehnlichkeit mit dem aus Safranin durch Entfernen der einen Amidogruppe entstehenden Körper.

Wie dieser wird er nur in stark saurer Lösung von salpetriger Säure angegriffen und es entsteht alsdann eine braungelb gefärbte Diazoverbindung.

Die schwierige Bildung und grosse Zersetzlichkeit des Letzteren hat einer Entfernung der Amidogruppe aus dem Körper bisher zu erhebliche Schwierigkeiten in den Weg gesetzt.

Eine wichtige Stütze für die Annahme der bis jetzt ohne Analogie dastehenden Phenylazoniumgruppe bietet die Thatsache, dass hier durch Eintritt eines Phenylrestes in das an sich nur schwach basische Eurhodin eine ziemlich starke Base entstanden ist, deren Salze durch Alkalicarbonate nicht zersetzt werden, während eine Zerlegung der Eurhodinsalze schon durch Wasser bewirkt wird.

Basel. Universitätslaboratorium.

---

286. Letts und N. Collie: Zur Kenntniss der Tetrabenzylphoniumverbindungen.

(Eingegangen am 29. Februar.)

Unter diesem Titel beschreibt Hr. Bernhard Ledermann im zweiten Hefte dieser Berichte, Seite 405, die Resultate einer Untersuchung, welche er auf Veranlassung von Hrn. A. W. Hofmann vorgenommen hat. In seinen einleitenden Bemerkungen findet sich der Satz »dass die tertiären und quartären Phosphorbasen in der Benzylreihe bis jetzt noch immer fehlten«. Dies ist indessen nicht richtig, da wir über diese Verbindungen in den Transactions of the Royal Society of Edinburgh 30, 181—215 und auch in dem Journal of the Chemical Society 1882 bereits ausführlich berichtet haben. Wir beschrieben dort eine Methode, welche erlaubt die fraglichen Körper in beliebiger Menge innerhalb weniger Stunden zu erhalten und zwar bezieht sich unsere Abhandlung einestheils fast auf alle Verbindungen, welche Hr. Ledermann erhalten hat, andererseits noch auf manche andere. In derselben lieferten wir auch ein beträchtliches Detailmaterial bezüglich ihrer Eigenschaften. Hr. Ledermann war nicht im Stande das Hydrat des Tetrabenzylphosphoniums aus dem Jodid zu erhalten, eine bemerkenswerthe Thatsache, da wir es ohne Schwierigkeit dar-

zustellen vermochten. Wir wiesen nach, dass bei Benutzung von concentrirten und warmen Lösungen bei seiner Bereitung das Hydrat in Toluol und das Oxyd des Tribenzylphosphins zersetzt wird, wie auch Hr. Ledermann beobachtete, während sich dagegen mit Hülfe von verdünnten und kalten Lösungen die Base bildete; diese Zersetzung findet indessen nicht vollständig durch die Temperaturerhöhung statt, denn eine Lösung der Base kann durch Kochen concentrirt werden, ohne irgend eine Zersetzung zu erleiden.

Was das Tribenzylphosphin anbetrifft, so haben wir allen Grund zu glauben, dass wir dasselbe erhalten haben — indessen bildet es ein Harz und vermochten wir keine definirten Verbindungen zu bereiten.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass der eine von uns (Letts) auch die Einwirkung des Phosphoniumjodids auf Benzylalkohol untersucht hat — eine Reaction, bei welcher Hr. Ledermann Tetrabenzylphosphoniumjodid erhalten hat. Er hat guten Grund zu glauben, dass sich hierbei entgegen der Meinung von Hrn. Ledermann Tribenzylphosphin, ebenso wie das Phosphoniumjodid bildet — sodass der Benzylalkohol sich also beim Erhitzen mit Phosphoniumjodid wie die aliphatischen Alkohole verhält, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Reaction hier mit grösserer Leichtigkeit vor sich geht.

Berichtigungen:

Jahrg. XXI, No. 5, S. 788, Anmerk. 1 lies: »266« statt »226«.
» » » 5, » 875, Z. 22 v. u. lies: »N 32.32« statt »N 33.32«.
» » » 5, » 948, » 16 v. o. lies: »durch die — tetraëdrisch« statt »durch — tetraëdrisch«.
» » » 5, » 954, » 16 v. o. lies: »wird z. B. das« statt »wird z. B. für das«.
» » 6, » 1008, » 12 v. u. lies: »0.6344 g lufttrockenes Salz gaben 0.4305 g HgS«.
» » » 6, » 1012, » 3 v. o. lies: »Quecksilbersulfid« statt »Quecksilber«.
» » » 6, » 1013, » 5 v. o.: Die Werthe für »Gefunden« und »Berechnet« sind zu vertauschen.
» » » 6, » 1048: In den Formeln der β-Naphtolderivate ist O in die β-Stellung, Cl_2 in die α-Stellung zu setzen.
» » » 6, » 1275, Z. 15 v. u. lies: »76.81« statt »76.18«.
» » » 6, » 1301, » 15 v. u. lies: »Aethyldesoxybenzoïn« statt »Methyldesoxybenzoïn«.
» » » 6, » 1341, » 16 v. u. lies: »auch substituirbare Wasserstoffe« statt »auch Wasserstoffe«.
» » » 6, » 1361, » 15 v. u. lies: »ebenfalls als eine« statt »ebenfalls eine«.

Nächste Sitzung: Montag, 14. Mai 1888, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 14. Mai 1888.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende bedauert, dass das letzte Heft des Jahrganges 1887 der »Berichte«, welches das Inhaltsverzeichniss enthält, statt, wie angekündigt, am 16. April, erst am 30. April erschienen sei. Die Verspätung, für welche er im Namen der Redaction um Entschuldigung bitte, sei durch die nicht rechtzeitig erfolgte Fertigstellung des Portraits von Leopold von Pebal veranlasst worden.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Noodt, U. H. E. Huber, Leiden (Niederlande);
Brömme, R., Berlin;
Veltman, Rudolf, Apotheker, Recklinghausen i./Westf.;
Griffin, Martin L., Holyone Mass., U. S. A.;
Tammann, Gustav, Privatdocent, Dorpat;
Robertson, A. B., Glasgow;
Genieser, Dr. Adolf, Alt-Jauer (Schlesien);
Scheid, Carl,
Langen, Hans R.,
Predari, Franz,
Müller, Adolf,
Czapski, Alfred,
Ebel, Adolf, } Freiburg i./B.;
Rodrian, Alfred, Heidelberg;
Ling, Arthur R.,
Crompton, Holland, } London;
Schering, R., Apotheker,
Weiner, J., } Berlin;
Kobert, Rudolf, Prof. Dr., Dorpat.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Bardy, Charles, Directeur du Service scientifique de l'Ad. des Contributions Indirectes, 26 rue du Général Foy, Paris (durch G. Siegle und Ferd. Tiemann);

Schmidt, Gerhard, Chemiker, Neuer Markt, Anklam (durch J. F. Holtz und Ferd. Tiemann);

Koetzle, Arthur, Frankfurterstr. 11/12, Würzburg (durch E. Fischer und W. Wislicenus);

Gans, Paul, Züricherstr. 8,
Koehs, Ewald, Fischerstaden 19, } Strassburg i./E. (durch R. Fittig und L. Wolff);

Canellopoulos, N.,
Rütschi, Alfred,
Hubacher, Carl, } Labor. des Polytechnikums Zürich (durch A. Hantzsch und H. Goldschmidt);

Tissot, Georges,
Bechtel, Emil,
Terrisse, Henry, } École de chimie Genève (durch S. Levy und C. Graebe);

Schmidt, Friedrich,
Ruppert, Fritz,
Rosemann, Hans,
Pollini, Bernhard,
Rösel, Richard,
Schmidt, Ludwig,
Dietze, August,
Speyer, W., } chem. Inst. Basel (durch R. Nietzki und E. Hagenbach);

Brandhorst, J.,
Schiff, Sally, } Laborat. der techn. Hochschule, Hannover (durch K. Kraut und Ferd. Tiemann);

Harris, Edward P. jun., Obere Karspüle 16d,
Oelkers, Dr. Ludwig, Assist. a. d. med. Klinik, } Göttingen (durch V. Meyer und L. Gattermann);

Lomis, Horatio, chem. Univers.-Laborat. Leipzig (durch W. Fresenius und E. J. Hintz);

Voltmer, Ludwig,
Zinkeisen, William, } Georgenstr. 35, Berlin (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Blasius, Dr. Eugen, Hessstr. 28,
Tingle, J. Biscrop,
Schoder, R.,
Metzeler, Karl,
Hori, E., } Arcisstr. 1, } München (durch W. Koenigs und H. Cornelius);

Arbenz, Karl,
Kaiser, Josef, } École de chimie, Genève (durch C. Graebe und S. Levy);

Schneider, Dr. E. A., Pawell Street 1001, St. Francisco, Cal., U. S. A. (durch H. Rehberg und A. Bistrzycki);

Wiedemann, Dr. J., Neuenheim 20 A,
Mai, Dr. Jul., Bismarckplatz 7, } Heidelberg (durch J. W. Brühl und Ferd. Tiemann);

Vosswinckel, Dr. H., Taubenstr. 12, Berlin (durch Ferd. Tiemann und F. von Dechend);
Thillot, Albert, Assist. a. chem. Labor. d. technolog. Inst. St. Petersburg (durch F. Beilstein und L. Jawein);
König, Karl, Breslauerstr. 25 II,
Schmidt, Christoph, Invalidenstrasse 86,
Schoeller, August, Marienstr. 9 II,
} Berlin (durch O. Bergami und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H., Neues Handwörterbuch der Chemie; fortgesetzt von C. Hell. Bd. V, Lfrg. 8 (Pinipikrin-Platinerz). Braunschweig 1888.
134. Roscoe, H. E. und Schorlemmer, C., Ausführliches Lehrbuch der Chemie. IV. Band. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie; 2 Th., 3 Abthlg. Braunschweig 1888.

Noch heisst der Vorsitzende Hrn. Prof. Emanuele Paternò aus Palermo als Gast im Kreise der Gesellschaft freundlichst willkommen.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: W. Will. I. V.

Mittheilungen.

287. Rob. Henriques: Ueber Spaltungen des Naphtalin- und des Benzolringes durch Oxydation.

(Eingegangen am 23. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es sind in letzter Zeit, insbesondere in den Laboratorien von Zincke und von Hantzsch, eine ganze Reihe von Untersuchungen ausgeführt worden, die darauf abzielten, durch Sprengung des Naphtalin- und des Benzolringes entstehende Körper kennen zu lernen, die noch sämmtliche oder doch nahezu sämmtliche Kohlenstoffatome der Ausgangssubstanzen, diese aber nun nicht mehr in der ursprünglichen, ringförmigen Bindung enthalten. Zur Ausführung derartiger Spaltungen sind bisher wohl ausschliesslich die Halogene zur Hülfe genommen worden, und die erhaltenen neuen Substanzen waren demgemäss verhältnissmässig complicirte Halogenproducte, denen diese Halogene zu

entziehen nicht immer gelang. Dem gegenüber dürfte es vielleicht nicht ohne Interesse sein, einige Oxydationsproducte einfacher Naphtalinderivate kennen zu lernen, denen ich vor etwa Jahresfrist bei Ausführung einer Untersuchung rein technischer Natur begegnete, und bei denen noch nicht, wie bei der Phtalsäure, der eine Benzolring des Naphtalins, unter Austritt von zwei Molekülen Kohlensäure, bis auf zwei Carboxylgruppen, aboxydirt ist, sondern in denen noch mehrere der ursprünglichen Kohlenstoffatome unter Aufhebung der Ringbildung erhalten geblieben sind.

Behandelt man eine wässrige Lösung von α-Naphtolnatrium in zweckdienlicher Weise so lange mit Permanganat, als solches noch angegriffen wird, so entspricht die Menge des auf ein Molekül Naphtol zugeführten Sauerstoffs fast genau 7 Atomen. Es wurde ferner in dem Reactionsproduct die Menge der abgespaltenen Kohlensäure bestimmt und diese annähernd gleich einem Molekül gefunden. Phtalsäure war dagegen unter diesen Umständen fast gar nicht gebildet worden. Es lag deshalb der Gedanke nahe, dass ein anderes, zwischen dem Ausgangskörper und der Phtalsäure in der Mitte liegendes Oxydationsproduct entstanden sein könne, das sich dem Oxydationsmittel gegenüber in alkalischer Lösung beständig verhält. Säuert man nun in der That die Lösung, wie sie nach Einwirkung des Permanganats und dem Abfiltriren des gebildeten Braunsteins entsteht, mit Schwefelsäure an und fügt nach dem vollständigen Entweichen der Kohlensäure einen Theil des in der ersten Reactionsphase gebildeten Mangansuperoxyds wieder zu, so beginnt von Neuem eine heftige Kohlensäureentwicklung, und jetzt ist Phtalsäure in fast quantitativer Menge entstanden, wie folgende nähere Schilderung des Versuchs zeigen mag.

100 g α-Naphtol wurden mit 28 g Natronhydrat in Wasser gelöst, die Lösung auf 10 L verdünnt und in einem mit Rührwerk versehenen Kessel allmählich mit 500 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt, während man Sorge trug, die bald auftretende heftige Erwärmung durch sorgfältiges Kühlen hintanzuhalten. Nach Beendigung der Reaction, die nur bei Zugabe der letzten Mengen des Oxydationsmittels etwas träge verläuft, wurde filtrirt, der Braunstein gut ausgewaschen, die gesammte Lauge auf etwa 1 L eingeengt und nun nach dem Erkalten mit Schwefelsäure übersättigt. Unter lebhafter Kohlensäureentwicklung schied sich eine geringe Menge gelblicher Flocken aus, von deren Natur weiter unten die Rede sein soll. Von diesen wurde abfiltrirt und die zum Sieden erwärmte Flüssigkeit so lange mit Braunstein in kleinen Portionen versetzt, als dieser gelöst wurde und eine Gasentwicklung noch stattfand. Nach Beendigung derselben lässt man erkalten, filtrirt die entstandene Säure, löst sie zur Reinigung nochmals in Soda und fällt sie wieder mit Säure aus. Es wurden so 95 g rohe Phtalsäure erhalten (Theorie 98.6 g), die durch

Destillation fast ohne Rückstand in reines, bei 128° schmelzendes Anhydrid überging.

Es warf sich jetzt die Frage nach der Natur des bei der alkalischen Oxydation gebildeten Zwischenkörpers auf. Theoretisch konnte man dieselbe nach dem Verlauf der Reaction mit einiger Sicherheit schon vorhersagen. Aus 1 Mol. Naphtol waren unter Zuführung von 7 Mol. Sauerstoff 1 Mol. Kohlensäure und höchst wahrscheinlich mit demselben 1 Mol. Wasser gebildet. Es könnte demnach der Process nach der Gleichung verlaufen:

$$C_{10}H_8O + 7O = CO_2 + H_2O + C_9H_6O_5.$$

Die Formel $C_9H_6O_5$ würde aber nur eine Auslegung vertragen, nämlich als $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.COOH \\ COOH \end{matrix}$: es müsste sich *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure bilden.

Das ist nun auch in der That der Fall, und es gelang auf folgende Weise, dieselbe zu fassen. Die saure wässrige Lösung, wie sie nach der Einwirkung des Permanganats auf Naphtol, nach dem Abfiltriren der Manganverbindungen und nach dem Ansäuern, hier zweckmässig mit Salzsäure, entsteht, wurde zur Trockne gebracht, mit Alkohol extrahirt, dann das Extractionsmittel verdampft und das zurückbleibende Oel in wässriger Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Aus der so entstehenden Lösung von Barytsalzen krystallisirten in erheblicher Menge ziemlich schwer lösliche, noch schwach braun gefärbte radial gestellte Krystallschüppchen aus, die nach mehrmaliger Krystallisation aus Wasser rein weiss erhalten und nunmehr der Analyse unterworfen wurden.

Ber. für $C_9H_4O_5Ba + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	9.86	10.18 pCt.
Ba	37.54	37.62 »

Die aus dem Barytsalz dargestellte, in Wasser äusserst leicht lösliche Säure, wurde zuerst als ein Oel erhalten, das allmählich im Exsiccator zu harten Krystallen erstarrte.

Die *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure ist schon früher mehrmals gewonnen worden. Zincke und Breuer[1]) erhielten sie durch Oxydation eines aus dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ entstehenden Oxychinons und später wurde sie näher von Scherks[2]) beschrieben, der sie durch Oxydation aus Hydrindonaphtencarbonsäure gewann.

Der genauen Beschreibung des letztgenannten Autors habe ich wenig hinzuzufügen: Aus der Lösung des Barytsalzes fällt salpetersaures Silber ein schwer lösliches, beim Kochen sich rasch bräunendes

[1]) Ann. Chem. Pharm. 226, 54.
[2]) Diese Berichte XVIII, 378.

Silber-, essigsaures Blei ein fast unlösliches Bleisalz. Das Kupfersalz ist leicht löslich, das Natronsalz so leicht, dass seine Krystallisation nur schwer gelingt. — Die freie Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht. Sie ist nur unter starker Zersetzung destillirbar. Dabei entsteht, wie bereits früher constatirt wurde, Phtalsäureanhydrid. Glatt entsteht derselbe Körper, und zwar unter Abspaltung von Kohlenoxyd bei Erhitzen der Säure mit Schwefelsäure auf 130—150°. Gegen Permanganat ist die Säure in alkalischer Lösung in der Kälte beständig; in der Hitze entsteht langsam Phtalsäure. In saurer Lösung geht diese Oxydation sehr leicht von Statten.

Eine äusserst charakteristische Verbindung bildet die *o*-Carboxylphenylglyoxylsäure mit Phenylhydrazin. Dieselbe fällt in hellgelben Flocken aus beim Erwärmen einer Lösung der Säure mit salzsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade und bildet sich nach der Gleichung:

$$C_9H_6O_5 + C_6H_8N_2 = C_{15}H_{10}N_2O_3 + 2H_2O$$

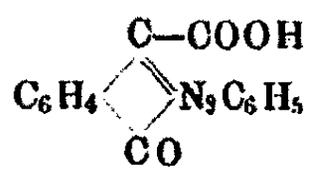
Durch Waschen mit Alkohol erhält man die Verbindung vollkommen rein und weiss.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$	Gefunden[1])
C	67.67	67.90 pCt.
H	3.75	4.04 »
N	10.49	10.70 »

Wie die übrigen orthocarboxylirten Ketonsäuren[2]) vereinigt sich also auch unsere Säure mit Phenylhydrazin unter innerer Anhydridbildung.

Die Anhydro-Phenylhydrazin-o-carboxyphenylglyoxylsäure von der Formel



(ich verzichte einstweilen darauf, diesen barbarischen Namen durch einen kürzeren zu ersetzen) schmilzt bei 214—215°. Sie ist schwer löslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Benzol und Chlorform, ziemlich leicht in heissem Alkohol und heissem Eisessig. Sie krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kurzen farblosen Nädelchen. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reducirt. Mit concentrirter Schwefelsäure auf 70—80° erwärmt,

---

[1]) Ich verdanke diese wie die folgenden Verbrennungen der Güte des Hrn. Dr. S. Kleemann, der dieselben von Schülern des organ. Laboratoriums der technischen Hochschule in Charlottenburg ausführen liess.

[2]) Vgl. Roser, diese Berichte XVIII, 802.

fällt sie nach dem Verdünnen mit Wasser schneeweiss aus, erhöht man aber die Temperatur auf 180—200°, so tritt lebhafte Kohlensäureentwicklung ein, und man erhält beim Giessen in Wasser keinen Niederschlag. Es ist alsdann unter Austritt von Ammoniak das schwefelsaure Salz einer Base entstanden.

In Alkalien und kohlensauren Alkalien ist die Hydrazinverbindung leicht löslich. Die entstehenden Salze sind einbasisch; nur die Carboxylgruppe ist gesättigt, während die durch den Wasseraustritt eingetretene Ringbildung intact bleibt:

1.5 g Hydrazid wurden, in Wasser aufgeschlämmt, mit ½ Normal-Natronlauge bis zum Eintritt der alkalischen Reaction versetzt.

Gebraucht 11.6 Berechnet 11.3 ccm.

Das Ammoniaksalz bleibt auch beim Eindampfen seiner Lösung zur Trockne unzersetzt.

Durch Erwärmen der Hydrazinverbindung mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 110—120° in der Röhre wurde der Methyläther der Säure gewonnen, der unter Wasser schmilzt und aus Alkohol in bei 114° schmelzenden Nädelchen krystallisirt. Derselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Auf etwa 250° erhitzt spaltet er Kohlensäure ab, zugleich aber scheint auch die Methylgruppe verloren zu gehen. Die Reaction verläuft complex.

Erhitzt man dagegen die reine Hydrazinsäure über ihren Schmelzpunkt, so wird sie in einen um ein Molekül Kohlensäure ärmeren neutralen Körper übergeführt. Um diesen rein zu gewinnen, erhitzt man am besten die Ausgangssubstanz auf etwa 250°, bis die heftige Gasentwicklung nachgelassen hat, destillirt dann rasch über und krystallisirt das bald erstarrende Destillationsproduct aus Alkohol um.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O$		Gefunden
C	75.68	75.81 pCt.
H	4.54	4.65 »
N	12.61	12.41 »

Der Körper ist mithin als das innere Anhydrid der Phenylhydrazin-Aldehydophtalsäure: $C_6H_4\langle{}^{CH}_{CO}\rangle N_2C_6H_5$ anzusehen.

Eine solche Verbindung ist nun vor kurzem bereits von Racine [1]) beschrieben worden, und in der That stimmen die Angaben dieses Chemikers mit meinen Erfahrungen gut überein. Den Schmelzpunkt bestimmte ich zu 106—107° (R. 105°). Das Verhalten des Körpers gegen Schwefelsäure bei höherer Temperatur ist dem der um Kohlen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 86; diese Berichte XX, Ref. 378.

säure reicheren Säure analog. Ammoniakalische Silberlösung reducirt auch er nicht.

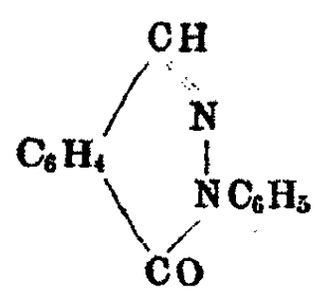
Die reine Verbindung lässt sich ohne jede bedeutendere Zersetzung destilliren, erhält man sie indessen für längere Zeit im Sieden, vor allem bei Gegenwart fremder Substanzen, so tritt allmählich eine Veränderung ein. Destillirt man nun schliesslich über und krystallisirt aus Alkohol um, so erhält man als ersten Krystallanschuss kleine, noch schwach gelbliche Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt, bei 203° schmelzen und nichts anderes sind, als Phtalanil, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

	Ber. für $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NC_6H_5$	Gefunden	
C	75.34	75.41	75.85 pCt.
H	4.04	4.31	4.60 »

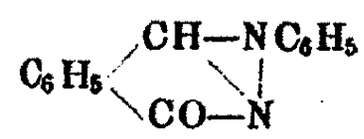
Es ist also die Imidgruppe durch Sauerstoff ersetzt worden. Die Reaction, in der dieses eintritt, scheint indessen eine complexe zu sein; Ammoniakentwicklung konnte nicht wahrgenommen werden.

Um das Ptalanil noch näher zu characterisiren, wurden seine Spaltungsproducte einerseits mit Schwefelsäure, andererseits mit Natronlauge untersucht; in beiden Fällen wurden nur Anilin und Phtalsäure erhalten.

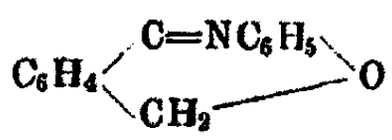
Was nun die nähere Constitution der Hydrazinverbindung der Phtalaldehydsäure angeht, so kommen in erster Linie zwei Formel in Frage, nämlich



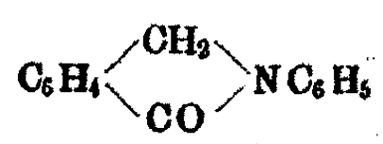
und



Von diesen bevorzugt Racine die zweite, und zwar deshalb, weil es ihm gelang, durch Reduction des Körpers ein Stickstoffatom zu eliminiren und Phenylphtalimidin von der Formel

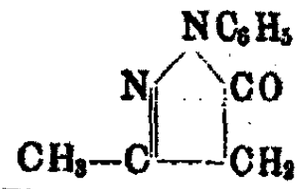


oder

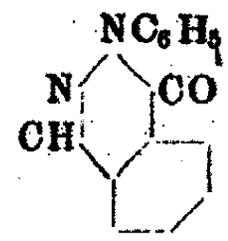


zu gewinnen. Mir scheint die Entstehung dieses Körpers, der sich die eben erwähnte Entstehung von Phtalanil eng anschliesst, durchaus nicht das zu beweisen, was Racine aus ihr folgern will, vielmehr möchte ich, hauptsächlich aus Analogiegründen, die Formel 1 vorziehen. Die-

selbe würde übrigens sich den Knorr'schen Formeln der Pyrazolonderivate in gewisser Hinsicht anschliessen:

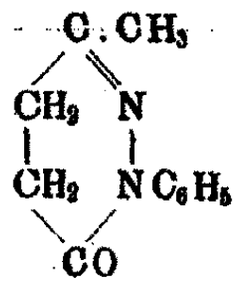


Phenylmethylpyrazolon

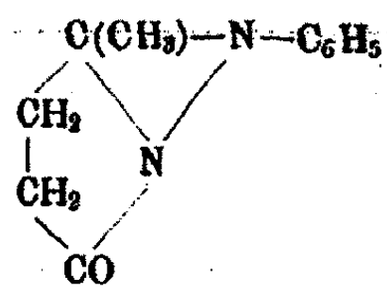


Anhydro-phenylhydrazinaldehydophtalsäure.

In noch nähere Beziehung tritt die Substanz zu der von Fischer beschriebenen Anhydro-phenylhydrazinlävulinsäure von der Formel:



resp.



Da dieser Substanz antiseptische Eigenschaften nachgerühmt werden, so hatte Hr. Prof. Naunyn die Güte, die Hydrazinderivate der Carboxyphenylglyoxylsäure und der Phtalaldehydsäure auf ihr physiologisches Verhalten zu untersuchen; die Substanzen erwiesen sich indessen als wirkungslos.

In ihrer Phenylhydrazinverbindung hat man nun ein ausgezeichnetes Mittel, um die Carboxyphenylglyoxylsäure unter den Oxydationsproducten des Naphtols sofort zu fassen. In der That braucht man nur die Flüssigkeit, wie man sie nach der alkalischen Oxydation des Naphtols, dem Filtriren von den Manganverbindungen und dem Ansäuern erhält, mit salzsaurem Phenylhydrazin in einer Schale auf dem Wasserbad zu erwärmen, um die Verbindung zu erhalten. Nach kurzem Erwärmen schon, das man allerdings zur Vollendung der Reaction längere Zeit fortsetzen muss, füllt sich das Gefäss mit hellgelben flockigen Nädelchen, die, falls die Oxydation richtig geleitet worden ist, aus der fast reinen Phenylhydrazinverbindung bestehen. Gut thut man, die Reaction in stark saurer Lösung vorzunehmen, da sich die Verbindung sonst leicht ölig und unrein ausscheidet und dann erst allmählich erstarrt. Auffallender Weise wird indessen der Körper aus dem Naphtol durchaus nicht in theoretischer Menge gebildet, während dies mit der durch eine weitergehende Oxydation entstehenden Phtalsäure, wie wir oben sahen, sehr wohl der Fall ist. Aus 100 g Naphtol worden nur 70 g der Hydrazinverbindung erhalten. Ob der Verlust

nur der Bildung des Hydraziukörpers zuzuschreiben ist, oder ob durch die alkalische Oxydation des Naphtols noch andere Säuren gebildet werden, die ebenfalls bei saurer Oxydation Phtalsäure ergeben, mag dahin gestellt bleiben.

Bei der früheren Schilderung des Verlaufs der Oxydation vom Naphtol war bereits der gelblichen Flocken Erwähnung gethan, die sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung der Oxydationsproducte ausschieden. Zur Reinigung wurden dieselben mehrfach mit Eisessig und mit Alkohol ausgekocht, worin sie so gut wie unlöslich sind. Die so gereinigte Substanz stellt ein schneeweisses Pulver dar, das in allen üblichen Lösungsmitteln nur äusserst schwer sich löst. Nur in Alkalien löst sie sich als starke Säure mit grösster Leichtigkeit.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{10}H_7O_4$	Gefunden	
C	62.83	62.87	62.50 pCt.
H	3.66	3.71	3.64 »

Die Säure schmilzt unter Kohlensäureabspaltung bei 246°. Sie verbindet sich nicht mit Brom, reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht und giebt mit Resorcin Fluoresceïnreaction. Von sauren Oxydationsmitteln wird sie nur schwer angegriffen, mit Permanganat in alkalischer Lösung behandelt geht sie in Carboxyphenylglyoxylsäure über.

Das Natronsalz ist äusserst leicht löslich und wenig krystallisationsfähig. Auch das Barytsalz ist sehr leicht löslich, krystallisirt aber gut aus Wasser in kleinen Schüppchen.

	Ber. für $(C_{10}H_6O_4)_2Ba$	Gefunden
Ba	26.50	26.36 pCt.

Mit Bleiessig und Silbernitrat fallen schwer lösliche Niederschläge.

Aus den angeführten Daten geht hervor, dass die neue Säure noch sämmtliche Kohlenstoffatome des Naphtols, eines davon aber in Form einer abspaltbaren Carboxylgruppe enthält, dass also der Naphtalinring bereits gelöst ist, und dass ferner die Säure in einer gewissen Beziehung zur Phtalsäure steht (Fluoresceïnreaction). Ihre Formel löst sich auf in $C_6H_4(C_3H_2O_2)CO_2H$, und man könnte auf die Vermuthung kommen, dass der Rest $C_3H_2O_2$ ähnlich gebildet sei, wie in den bereits bekannten Hydrindonaphtenderivaten, wenn nicht eine nähere Untersuchung der Säure ergeben hätte, dass ihre Formel zu verdoppeln und mithin $C_{20}H_{14}O_8$ zu schreiben sei.

Dies ergiebt schon die Analyse ihrer Hydrazinverbindung. Durch Behandeln der Säure mit salzsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung kann dieselbe nicht erhalten werden. Auch beim Kochen der Säure mit einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin

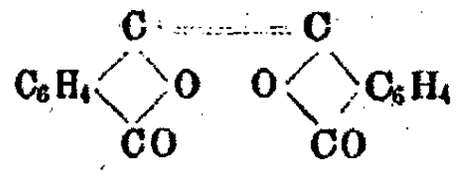
ist die Bildung nur eine unvollkommene. Es hat sich vielmehr gezeigt, dass Phenylhydrazin stets im Ueberschuss zugegen sein muss. Auf folgende Weise gelingt die Darstellung leicht. Zu einer kochenden alkoholischen Lösung von Phenylhydrazin trägt man die Säure in kleinen Portionen dergestalt zu, dass man erst dann eine neue Menge hinzufügt, wenn die vorige vollständig in Lösung gegangen ist. Ist alles gelöst, so giesst man in Wasser, säuert mit Salzsäure an und filtrirt die ausgefallene Hydrazinverbindung. Durch Krystallisation aus Benzol erhält man sie in kleinen farblosen, bei 175° unter Zersetzung schmelzenden Nädelchen. In Alkohol ist sie äusserst leicht, in Benzol weniger, in Wasser nicht löslich. Sie reducirt alkalische Silberlösung. In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst sie sich erst nach längerem Kochen, fällt aber dann nicht mehr mit Säuren aus. Eine Carboxylgruppe enthält also die ursprüngliche Hydrazinverbindung nicht mehr; ebenso wird es unwahrscheinlich, dass die Säure $C_{20}H_{14}O_8$ eine Ketongruppe enthält.

Das Hydrazid bildet sich nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{14}O_8 + C_6H_8N_2 = 2H_2O + C_{26}H_{18}N_2O_6.$$

	Ber. für $C_{26}H_{18}N_2O_6$	Gefunden
N	6.17	5.75 pCt.

Ebenso deutlich, wie die Zusammensetzung ihres Hydrazids, weist das Verhalten der neuen Säure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt darauf hin, dass ihr die verdoppelte Formel: $C_{20}H_{14}O_8$ zukommt. Wie schon erwähnt, tritt hierbei eine heftige Kohlensäureentwicklung ein. Ist dieselbe beendet, so löst man das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Rohproduct in Alkohol. Dabei bleibt neben verkohlter Masse eine Substanz in nicht sehr erheblicher Menge zurück, die sich in allen üblichen Lösungsmitteln als schwer löslich erweist, aus viel Eisessig indessen in kurzen Nädelchen krystallisirt. Bequemer reinigt man sie durch Sublimation. Man erhält dann Nadeln, die erst oberhalb der Quecksilberthermometergrenze schmelzen, und die sich mit einem bereits bekannten Körper identificiren liessen: dem Diphtalyl von der wahrscheinlichen Constitutionsformel:



	Ber. für $C_{16}H_8O_4$	Gefunden
C	72.73	72.51 pCt.
H	3.33	3.14 »

Das Hauptreactionsproduct erhält man indessen aus der alkoholischen Lösung in sehr schönen, ringsum ausgebildeten, etwas bräunlichen Krystallen, die man zweckmässig aus Eisessig umkrystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{19}H_{10}O_6$	Gefunden	
C	68.26	68.21	68.24 pCt.
H	2.99	3.02	2.72 »

Die neue Substanz schmilzt bei 162—163°, scheint dabei aber eine Umwandlung zu erleiden, denn die einmal geschmolzene und dann wieder erstarrte Masse schmilzt bei erneutem Erhitzen bedeutend höher. In dem Körper $C_{19}H_{10}O_6$ ist eine Carboxylgruppe nicht mehr vorhanden, trotzdem er aus der zweibasischen Säure $C_{20}H_{14}O_8$ unter Austritt von nur 1 Mol. Kohlensäure entstanden ist, dagegen scheint derselbe das Lacton einer Säure zu sein, da er beim Erwärmen mit ätzenden, nicht mit kohlensauren Alkalien in Lösung geht. Der Körper zeigt die Fluoresceïnreaction. Gebildet ist er wohl nach der Gleichung: $C_{20}H_{14}O_8 = CO_2 + 4H + C_{19}H_{10}O_6$.

Der entweichende Wasserstoff konnte indessen nicht nachgewiesen werden; auch muss betont werden, dass die Zahl der Wasserstoffatome in den beiden neuen Körpern $C_{20}H_{14}O_8$ und $C_{19}H_{10}O_6$ keineswegs ganz sicher steht, da einerseits die Analyse bei den grossen Molecular-gewichten hierfür wenig maassgebend ist, andererseits Mangel an Substanz und an Zeit ein näheres Studium der Körper bisher verhinderte.

Der Versuch, die Säure $C_{20}H_{14}O_8$ durch Zuführung von nur 3 Atomen Sauerstoff zu einem Molekül Naphtol in grösserer Menge zu erhalten, ergab, dass hierbei diese Säure überhaupt nicht entsteht, dass dagegen schon in diesem Stadium der Oxydation eine erhebliche Menge Carboxyphenylglyoxylsäure (nachgewiesen als Hydrazinverbindung) gebildet ist.

Ich kehre nun nochmals zu der Phenylhydrazinverbindung der Carboxyphenylglyoxylsäure zurück. Man gewinnt dieselbe auf die oben angegebene Weise leicht rein, falls man das α-Naphtol richtig oxydirt hat und vornehmlich die Temperatur während der Oxydation nie hat höher als etwa auf 35—40° steigen lassen. Arbeitet man indessen ohne Kühlung, so verläuft die Reaction sehr wenig glatt und man erhält nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit direct eine nicht unbedeutende Menge Phtalsäure. Setzt man nun, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, sofort salzsaures Phenylhydrazin hinzu, wie das in einem Fall geschah, so erhält man keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch verschiedener Körper, die auf folgende Weise getrennt wurden:

Das Rohproduct wurde mit kaltem Ammoniak im Ueberschuss behandelt. Dabei blieb ein Körper in beträchtlicher Menge ungelöst, der, durch zweimaliges Krystallisiren aus Eisessig gereinigt, in langen gelblichen Nadeln oder flachen Prismen erhalten wurde.

Er schmilzt bei 181—182°, ist in heissem Alkohol ziemlich schwer, etwas leichter in heissem Eisessig löslich und hat weder saure, noch basische Eigenschaften. Dagegen löst er sich nach längerem Kochen in Alkalien. Ammoniakalische Silberlösung reducirt er leicht schon in der Kälte. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	70.59	70.73 pCt.
H	4.21	4.46 »
N	11.76	12.05 »

Ueber die Natur des Körpers konnte nicht lange ein Zweifel bestehen. Er ist nichts anderes als Anilphtalimid, entspricht mithin der Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>N.NHC_6H_5$ und ist durch Einwirkung des Phenylhydrazins auf die gebildete Phtalsäure entstanden.

Die Lösung der Ammoniaksalze, von denen das Anilphtalimid abfiltrirt war, wird nun zur Trockne gebracht und dann nochmals mit Wasser aufgenommen. Dabei bleibt wiederum ein Theil ungelöst; es hatte also ein Theil des Ammoniaksalzes durch das Eindampfen seine Basis verloren, und die Säure war zurückgebildet worden. Die so gewonnene Substanz wurde mehrere Male aus Alkohol krystallisirt und so in schön ausgebildeten, schwach röthlichen, bei 210° schmelzenden Krystallen gewonnen, die bei der Analyse ergaben:

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$		Gefunden	
C	70.59	70.22	70.74 pCt.
H	4.21	4.44	4.58 »
N	12.76	11.94	12.40 »

Auch diese Substanz entspricht also der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_2$ und stellt in der That das andere, schon bekannte Hydrazid der Phtalsäure, das Phtalphenylhydrazid von der Constitution $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO.NH\\|\\CO.NC_6H_5\end{smallmatrix}$ dar. Die Angaben seines Entdeckers[1]) kann ich durchweg bestätigen. Von charakteristischen Verschiedenheiten von seinem Isomeren möchte ich als wichtig hervorheben: erstens seine saure Natur, die es zur Bildung von Salzen befähigt, und zweitens, dass es nicht, wie jenes, ammoniakalische Silberlösung reducirt, trotzdem auch in ihm nur drei der Wasserstoffatome des Phenylhydrazins ersetzt sind. Wo diese Reductionsfähigkeit von Hydrazinderivaten vorhanden ist, und wo nicht, das dürfte noch einmal näher festgestellt

[1]) Hötte, Journ. für prakt. Chem. 35, 265; vergl. diese Berichte XX, Ref. 255.

werden. Ich verschiebe es einstweilen, aus meinen diesbezüglichen, naturgemäss beschränkten Erfahrungen eine Regel extrahiren zu wollen.

Die Bildung der beiden Hydrazide der Phtalsäure unter den gegebenen Umständen, also in wässrigen Lösungen, ist immerhin eine recht bemerkenswerthe und meines Wissens vollständig neue, da für die Bildung der Säurederivate des Phenylhydrazins bisher die Abwesenheit von Wasser als unerlässlich galt. Ich habe deshalb diese Bildung durch einen directen Versuch constatiren zu müssen geglaubt. Kocht man Phtalsäure in concentrirter wässriger Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin, so geht die Vereinigung nur sehr langsam vor sich. Am besten verfährt man so, dass man die wässrige Lösung auf dem Wasserbad langsam zur Trockne bringt und dann wiederum Wasser zufügt. Alsdann bleiben beträchtliche Mengen Substanz ungelöst und auch hier sind dann beide Hydrazide entstanden. Von diesen tritt immer das Anilphtalimid in vorwiegender Masse auf, ohne dass aber die Quantität des anderen Isomeren eine allzu unbedeutende ist. Die Trennung der beiden erfolgte auch hier mit Ammoniak.

Hat man die Hydrazinverbindung der Carboxyphenylglyoxylsäure von den Phtalsäurederivaten getrennt, so hat ihre Reindarstellung weiter keine Schwierigkeiten. Man fällt sie aus der ammoniakalischen Lösung und kocht so lange mit kleinen Quantitäten von Alkohol aus, bis der Körper fast farblos ist. Alsdann ist er annähernd chemisch rein.

Es mag hier noch ergänzend erwähnt werden, dass ich beim Destilliren des soeben näher characterisirten Gemisches von Hydrazinverbindungen neben verhältnissmässig wenig Anhydrophenylhydrazinaldehydophtalsäure grössere Mengen von Phtalanil erhielt. Die Bildung dieses Körpers kann nach dem früher Erwähnten nicht weiter befremden. Doch fand ich bei dieser Gelegenheit, dass auch die Hydrazine der Phtalsäure bei längerem Erhitzen auf Siedetemperatur eine Zersetzung erleiden und dass auch aus ihnen sich Phtalanil bildet. Ueber die Art der hierbei verlaufenden Reaction vermag ich Näheres nicht anzugeben.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, wie sich andere einfache Naphtalinderivate der Einwirkung alkalischer Permanganatlösung gegenüber verhalten möchten. Dabei hat sich herausgestellt, dass hierbei ebenso wie α- auch β-Naphtol und ebenso endlich α- und β-Naphtalinsulfosäure zur selben o-Carboxyphenylglyoxylsäure führen. Die Säure wurde wiederum an ihrer charakteristischen Hydrazinverbindung erkannt. Doch war bei keiner dieser Substanzen die Ausbeute an derselben so gut wie beim α-Naphtol, auch gelang es keineswegs, aus ihnen durch aufeinander folgende alkalische und saure Oxydation eine so hohe Ausbeute an Phtalsäure zu erzielen, wie in

dem früher erörterten Falle. Aus den Sulfosäuren wird die Sulfogruppe in Form von Schwefelsäure nur zum Theil abgespalten und es entstehen neben Carboxyphenylglyoxylsäure resp. Phtalsäure sulfonirte Producte. Aus den Naphtylaminen gelang es überhaupt nicht, mit Permanganat ein Oxydationsproduct zu erhalten, ebensowenig aus Bisubstitutionsproducten des Naphtalins. Doch dürften diesbezügliche weitere Untersuchungen sicher noch manch' neues Resultat versprechen, ebenso, wie es wohl noch gelingen wird, aus den Naphtolen und Naphtalinsulfosäuren durch Zuführung von weniger Sauerstoff andere, neue Oxydationsstufen aufzufinden. In geringer Menge hatte ich eine derartige Säure bereits unter Händen. Dass allerdings, auch wenn die Oxydation keine bis an's Ende geführte war, dennoch mit Vorliebe sich die Carboxyphenylglyoxylsäure bildet, das ist bereits oben angeführt worden.

Dagegen wird es kaum gelingen, das Permanganat durch andere Oxydationsmittel zu versetzen. Wenigstens haben meine darauf gerichteten Versuche keinen Erfolg gehabt. Eine Oxydation der Naphtole in saurer Lösung führt zu wenig erfreulichen gelben Schmieren, und von alkalischen Oxydationsmitteln waren die meisten anderen überhaupt ohne Einwirkung. Mit Kaliummanganat gelingt es nur, dem Naphtol etwa 3 Atome Sauerstoff zuzuführen. Leider erlaubt es mir meine Zeit nicht, die Untersuchung in der angedeuteten Richtung fortzusetzen.

Zum Schluss seien noch die wenigen Resultate angeführt, die ich bei der Oxydation des gewöhnlichen Phenols erhalten habe. Auch hier muss ich aus Zeitmangel auf die weitere Fortführung der Untersuchung verzichten, so interessante Ergebnisse dieselbe auch versprechen mag.

Fügt man zu einer stark verdünnten Lösung von Phenol in Wasser allmählich unter Umschütteln Permanganat, so tritt bald starke Erwärmung ein. Erst nachdem soviel Kaliumpermanganat zugefügt ist, als etwa 3 Atomen Sauerstoff entspricht, beginnt die Bildung von Kohlensäure und erst dann ist sämmtliches Phenol verschwunden. Destillirt man jetzt nach dem Abfiltriren und Ansäuern mit Wasserdampf, so geht eine flüchtige Säure in nicht sehr bedeutender Menge über, die bisher nicht näher untersucht wurde. Im Rückstand befindet sich dagegen in ganz erheblicher Menge Oxalsäure, die einerseits in Form ihres unlöslichen Kalksalzes, andrerseits in der des leicht krystallisirenden, sauren Kalisalzes isolirt, und in der letzten auch analysirt wurde.

	Ber. für C_2HO_4K	Gefunden
K	30.63	30.20 pCt.

Auch die freie Säure wurde dargestellt und identificirt.

Dieses Auftreten von Oxalsäure tritt auch schon ein, bevor eine Spur von Kohlensäure sich gebildet hat, und bevor alles Phenol verschwunden ist. Es scheint also, dass die Oxydation des Phenolmoleküls damit beginnt, dass zwei Kohlenstoffatome in Form von Oxalsäure abgespalten werden.

Näher verfolgt wurde ein Versuch, in dem 50 g Phenol mit 330 g Kaliumpermanganat, entsprechend 6 Atomen Sauerstoff, in der Kälte behandelt wurden. Es waren hier 26.67 g = 1.14 Molekül Kohlensäure gebildet worden; ferner wurden noch 45 g oxalsaurer Kalk gewonnen. Aus der angesäuerten Mutterlauge desselben konnte in geringer Menge eine Säure mit Aether ausgeschüttelt werden, die sich durch ihren Schmelzpunkt, sowie durch ihre übrigen charakteristischen Eigenschaften als Salicylsäure erwies. Diese Entstehung von Salicylsäure durch Oxydation von Phenol stellt sich der Bildung von Phtalsäure durch Oxydation von Benzoësäure an die Seite.

Dies die wenigen Resultate, die bisher bei dem Studium der Oxydation des Phenols erhalten werden konnten, und die hoffentlich von anderer Seite vervollständigt werden.

Fabrik von Kunheim & Co., Nieder-Schönweide
bei Berlin.

---

288. Victor Meyer und Eduard Riecke: Nachtrag zu der Abhandlung: »Einige Bemerkungen über das Kohlenstoffatom und die Valenz« [1].

(Eingegangen am 5. Mai.)

In unserer, in der Ueberschrift genannten Abhandlung findet sich ein Passus, welcher, wie wir nachträglich bemerken, zu Missverständnissen Anlass geben kann. Solche werden indessen, wie wir glauben, völlig beseitigt, wenn auf S. 951 Zeile 18 von oben, in dem Satz: »Die Dipole seien freidrehbar um ihre Mittelpunkte« zwischen »seien« und »freidrehbar« eingeschaltet wird: »unter dem Einflusse gewisser chemischer Eingriffe.«

Wir bitten daher den Leser, diese Einschaltung vornehmen zu wollen.

Göttingen, den 4. Mai 1888.

[1] Diese Berichte XXI, 946.

289. G. Ciamician und P. Silber: Untersuchungen über das Apiol.

(I. Abhandlung.)

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer im fünften Hefte dieser Berichte [1]) erschienenen vorläufigen Mittheilung haben wir, unter Angabe einiger der damals von uns erhaltenen Versuchsresultate, der Gesellschaft angezeigt, dass wir uns mit der Erforschung der Constitution des Apiols beschäftigten, um uns die weitere Bearbeitung dieses Arbeitsgebiets zu sichern. Unmittelbar darauf hat jedoch Hr. Ginsberg [2]) ebenfalls einen Aufsatz über dieses Thema veröffentlicht, in welchem zum Theil auch von den von uns erhaltenen Körpern die Rede ist. Unter solchen Verhältnissen halten wir für angemessen, die Ergebnisse unserer Untersuchung, wenn sie auch unvollständig sind, ausführlich zu veröffentlichen, damit aus unseren Ausführungen der Weg, den wir bei unserer Untersuchung befolgten, und den wir ungestört weiter fortsetzen möchten, klar hervorgehe und somit weitere Collisionen vermieden werden.

I. Verhalten des Apiols zu akoholischem Kali.

v. Gerichten erhielt bei Behandlung des Apiols mit alkoholischem Kali einen in Blättchen krystallisirenden Körper, ohne jedoch dessen Zusammensetzung endgiltig festgestellt zu haben; wir haben daher seine Versuche wiederholt, um auf diese Weise unsere Untersuchung über das Apiol einzuleiten. Dieser Ausgangspunkt hat sich in der That als ein gutgewählter erwiesen, da der von v. Gerichten entdeckte Körper eine mit dem Apiol isomere Verbindung darstellt. Wir wollen dieselbe in der Folge

»Isapiol«

nennen. Es ist sehr erfreulich, dass Hr. Ginsberg aus seinen Analysen zu demselben Resultate gelangt ist.

Zur Darstellung des Isapiols wurden 25 g Apiol [3]) mit einer Lösung von 50 g Aetzkali in 250 ccm Eitelalkohol während 10 bis 15 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die braungelbe Lösung wird dann (beim Stehen über Nacht verwandelt sich der ganze Kolbeninhalt in eine blättrige Masse) nach einigem Abkühlen in ungefähr 1 L Wasser gegossen. Es entsteht eine milchige Trübung, gleichzeitig aber auch eine Fällung, letztere nimmt durch

[1]) Diese Berichte XXI, 913.

[2]) Diese Berichte XXI, 1192.

[3]) Von der Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezogen.

Bühren mit einem Glasstab stetig zu, so dass schliesslich der Becherinhalt aus einer krystallinischen Fällung und einer gelben, klaren Flüssigkeit besteht. Es wird filtrirt und der Niederschlag auf dem Filter ausgewaschen. Derselbe wird durch Pressen zwischen Fliesspapier von etwas anhaftendem Oele befreit und schliesslich aus gewöhnlichem Weingeist umkrystallisirt. — Man erhält so grosse Blätter oder quadratische Tafeln vom Schmelzpunkt 55—56°, die einmal geschmolzen erst bei 46° wieder erstarren. Der Siedepunkt liegt bei atmosphärischem Druck bei 303—304°; bei 33 mm siedet das Isapiol bei 189°.

Die Analysen der durch Destillation gereinigten Substanz liefern Zahlen, die mit den aus Apiol erhaltenen übereinstimmen und zu der Formel:

$$»C_{12}H_{14}O_4«$$

führen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$
C	64.65	64.59	64.86 pCt.
H	6.63	6.39	6.31 »

Das Isapiol ist leicht löslich in Aether, Essigäther, Aceton, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, in den Alkalien und deren kohlensauren Salzen. Bringt man auf dem Uhrglas ein Körnchen mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so tritt unter Lösung eine rothe Färbung ein, beim Erwärmen wird dieselbe dunkelmissfarben.

Die Ausbeute an Isapiol beträgt durchschnittlich 70—75 pCt.; durch Eindampfen der wässerig-alkoholischen Mutterlaugen erhält man eine ölige Schmiere, aus der sich, sowie aus dem in dem Presspapiere enthaltenen gelben Oele, durch abermaliges Behandeln mit alkoholischem Kali noch eine weitere Menge der bei 55—56° schmelzenden Krystalle erhalten lässt.

Das Isapiol kann, wie dies später gezeigt werden wird, keine einfachere Formel als $C_{12}H_{14}O_4$ besitzen und ist sehr wahrscheinlich eine mit dem Apiol isomere und nicht polymere Verbindung, da es vom Apiol wenig unterschiedene Schmelz- und Siedepunkte besitzt.

		Apiol	Isapiol
Schmelzpunkt		30°	55—56°
Siedepunkte	bei gewöhnlichem Drucke	294°	304°
	bei 33—34° mm Druck	179°	189°

Weder Apiol noch Isapiol verbinden sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Wir haben die Oxydationsproducte des Apiols und des Isapiols nebeneinander in alkalischer und saurer Lösung untersucht und geben in Folgendem eine kurze Beschreibung dieser Versuche.

II. Oxydation des Apiols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Zu 6 g Apiol, die in 600 ccm heissem mit Kalihydrat versetztem Wasser vertheilt waren, wurde nach und nach unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von 24 g Kaliumpermanganat in 950 ccm Wasser zugegeben. Die Oxydation beginnt sofort, zum Schlusse wird der Oxydationskolben noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Lässt man nun erkalten, so findet man den Manganniederschlag vollständig mit kleinen Krystallflittern durchsetzt; die über dem Niederschlag stehende Lösung ist klar und hellgelb gefärbt. Der ganze Kolbeninhalt wird mit Aether ausgezogen, so oft bis derselbe nichts mehr der Lösung entzieht (eine mühsame Operation, die wohl 12—15 Mal wiederholt werden muss), und aus den vereinigten Auszügen gewinnt man durch Abdampfen einen schneeweissen, krystallinischen Rückstand, der auf dem Filter wiederholt mit wenig Aether ausgewaschen und schliesslich zur Entfernung des darin enthaltenen unveränderten Apiols der Dampfdestillation unterworfen wird. Der Destillationsrückstand gesteht nach dem Erkalten zu einem aus kleinen, schneeweissen, glänzenden Blättchen bestehenden Brei. Die Krystalle werden von der Lauge abgesaugt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure aus wenig Benzol wiederholt umkrystallisirt. Man erhält glänzende Blättchen, die bei 122° schmelzen.

Die Analysen lassen die Formel

$$C_{12}H_{16}O_6$$

sehr wahrscheinlich erscheinen:

	Gefunden				Ber. für $C_{12}H_{16}O_6$
C	56.33	56.74	56.42	56.46	56.25 pCt.
H	6.36	6.41	—	6.37	6.25 »

Die neue Verbindung ist schwer löslich in Aether, leichter löslich in heissem Alkohol, Benzol, Essigäther und Wasser, beim Erkalten fällt sie zum grössten Theile aus allen Lösungsmitteln wieder heraus. Sie hat neutrale Reaction und löst sich nicht in den Alkalien. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe, die beim schwachen Erwärmen in roth übergeht und schliesslich in eine schmutzigbraune Farbe umschlägt.

Die mit Aether völlig erschöpfte Kalisalzlösung wird zunächst vom Manganschlamm abfiltrirt und stark eingedampft. Durch Ausäthern der mit Schwefelsäure angesäuerten, eingeengten Lösung erhält man gelbe, von einer braunen Schmiere begleitete Krystallkrusten, die sich durch Digestion mit wenig Aether von der letzteren grösstentheils befreien lassen. Der krystallinische Rückstand wird schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser, unter

Zugabe von Thierkohle, alsbald in eine zur Analyse geeignete Form gebracht. Der neue Körper bildet kleine, weisse, bei 175° schmelzenden Nadeln, ist eine Säure und hat, wie bald gezeigt werden soll, die Formel:

$$»C_{10}H_{10}O_6«,$$

womit die Analysenresultate übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$
C	53.34	53.09 pCt.
H	4.79	4.43 »

Dieselbe Säure erhält man auch bei der Oxydation des Isapiols mit Chamälionlösung, und sie wird daher später weiter beschrieben werden.

Bei Anwendung einer grösseren Menge des Oxydationsmittels, z. B. 4 g Apiol und 28 g Kaliumpermanganat) erhält man nur sehr geringe Mengen stark verunreinigter Säure, der neutrale bei 122° schmelzende Körper ist nicht mehr erhältlich; wendet man weniger Oxydationsmittel (z. B. auf 6 g Apiol 9 g Kaliumpermanganat), so erhält man den neutralen Körper in überwiegender Menge; aus der alkalischen Lösung lassen sich dann nur sehr geringe Mengen stark verunreinigter Säure ausziehen. In diesem letzteren Falle riecht der saure Aetherauszug stark nach Ameisensäure.

Die Oxydation des Apiols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ist schon in unserer vorläufigen Mittheilung ausführlich beschrieben worden, wir fügen an dieser Stelle noch hinzu, dass sich derselbe, bei 102° schmelzende Körper auch bei der Oxydation des Isoapiols mit Chromsäure bildet und wir daher weiter unten darauf zurückkommen werden.

III. Oxydation des Isapiols mit Kaliumpermanganat.

Das Isapiol giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung vorzugsweise die schon erwähnte bei 175° schmelzende Säure und daneben die bei 102° schmelzende neutrale Verbindung.

Zu 8 g Isoapiol, welches in 800 g mit Aetzkali versetztem, siedendem Wasser vertheilt war, wurde allmählich unter stetem heftigem Schütteln eine heisse Lösung von 32 g übermangansaurem Kali in 1600 ccm Wasser zugegeben. Die Oxydation beginnt sofort und wird schliesslich durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Durch Ausäthern des ganzen Kolbeninhalts entzieht man nach 5—6 maligem Ausschütteln der alkalischen Lösung alles, was in Aether löslich ist, und erhält nach dem Verjagen des Aethers einen vorwiegend aus unverändertem Isapiol gebildeten Rückstand, aus

welchem jedoch durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol sich kleine Mengen der bei 102° schmelzenden Verbindung gewinnen lassen.

Die alkalische vom Manganniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure angesäuert und die sich abscheidende, hellgelbe, feinpulverige Fällung auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrate lässt sich durch Ausäthern eine weitere kleine Menge desselben Körpers erhalten. Fällung und Aetherauszug, aus heissem Wasser unter Zugabe von Thierkohle mehrmals umkrystallisirt, liefern schneeweisse, constant bei 175° schmelzende Nädelchen, welche mit dem aus Apiol in kleinerer Menge erhaltenen Körper identisch sind.

Die neue Säure, die wir:

Apiolsäure

zu nennen vorschlagen, hat die Formel $C_{10}H_{10}O_6$, wie dies aus der Analyse ihres Silber- und Kalksalzes mit Sicherheit hervorgeht.

Die Analyse der freien Säure ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$
C	53.11	53.09 pCt.
H	4.56	4.43 »

Apiolsäure ist löslich in Aether, heissem Alkohol, heissem Eisessig, Benzol und Essigäther, schwerlöslich in heissem Wasser, beim Erkalten fällt sie aus Letzterem fast vollständig wieder heraus.

Das Silbersalz, ($C_{10}H_9AgO_6$), erhält man als weisse, breiige, aus grossen Nadeln bestehende Fällung beim Versetzen der neutralen Ammonsalzlösung mit salpetersaurem Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9AgO_6$
C	35.96	36.04 pCt.
H	2.77	2.70 »
Ag	32.24	32.43 »

Das Calciumsalz, [$(C_{10}H_9O_6)_2Ca$], dargestellt durch Absättigen einer wässerigen, heissen Säurelösung mit reinem Calciumcarbonat, scheidet sich in glasglänzenden, prismatischen Krystallen aus, die lufttrocken weder über Schwefelsäure, noch beim Trocknen bei 120° an Gewicht verlieren.

Bei 120° getrocknet giebt das Kalksalz bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}O_{12}Ca$
Ca	7.94	8.16 pCt.

Den Methylester, [$C_{10}H_9(CH_3)O_6$], erhält man beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl auf 100° im Rohr. Aus Wasser umkrystallisirt schmilzt er bei 71—72°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9(CH_3)O_6$
C	55.09	55.00 pCt.
H	5.19	5.00 »

Apiolsaures Methyl ist löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwerlöslich in heissem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten als weisse Nadeln wieder abscheidet.

Eine neutrale mässig concentrirte Lösung von apiolsaurem Ammon giebt ferner die folgenden Reactionen:

Mit Chlorcalcium: Anfangs eine farblose Lösung, beim Reiben jedoch erscheinen sofort weisse Nadeln.

Mit Chlorbaryum: Anfangs eine farblose Lösung, beim Reiben erscheinen sofort lange weisse Nadeln.

Mit Magnesiumsulfat: Farblose Lösung, aus der sich auch nach längerer Zeit nichts ausscheidet.

Mit Zinksulfat: Sofort eine weisse Fällung.

Mit Cadmiumsulfat: Dasselbe.

Mit Kupfersulfat: Eine aus zu Warzen vereinigten, kleinen, hellblauen Nädelchen bestehende Fällung.

Mit Cobältnitrat: Nach längerem Reiben lange hellrosa gefärbte Nadeln.

Mit Nickelnitrat: Nach längerem Reiben erscheinen Nadeln.

Mit Eisenchlorid: Rostbraune, käsige Fällung.

Mit Quecksilberchlorid: Nach längerem Reiben eine weisse käsige Fällung.

Apiolsäure verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, Natriumamalgam in alkalischer Lösung ist ohne Einwirkung. Beim Schmelzen mit Kali erhält man nur Essigsäure und Oxalsäure. Mit Jodwasserstoffsäure auf 100° erhält man Jodmethyl oder Jodäthyl.

Die Ausbeute an Apiolsäure beträgt durchschnittlich 37—38 pCt. (Aus 8 g Isapiol erhält man 3 g Säure), wendet man einen Ueberschuss an Chamaeleon an, z. B. auf 8 g Isapiol 45 g Kaliumpermanganat, so erhält man nur Essigsäure und Oxalsäure.

IV. Oxydation des Isapiols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Isapiol giebt bei der Oxydation mit Chromsäure die bei 102° schmelzende Verbindung von der Formel $C_{10}H_{10}O_5$, welche als Apiolaldehyd aufgefasst werden muss. Diese Verbindung wurde schon von v. Gerichten erhalten, auch J. Ginsberg erhielt sie aus Isapiol durch Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung.

Wir erhielten den Apiolaldehyd auf folgende Art. Zu 2 g Isapiol, die sich in einem mit Kugelhahnbürette und Rückflusskühler versehenen Kolben befanden, wurde sehr allmählig eine Mischung von 10 g doppeltchromsaurem Kali und 200 g verdünnter Schwefelsäure (1:10) zufliessen gelassen. Die Oxydation beginnt sogleich beim Erwärmen, hierbei entwickeln sich heftig nach Acetaldehyd riechende Dämpfe,

und es gelingt in der That alsbald dessen Gegenwart durch den Silberspiegel festzustellen. Nach ungefähr dreistündigem Kochen ist die Oxydation beendigt. Der Kolbeninhalt wird nun im Dampfstrom so lange destillirt, als noch sauerreagirende Antheile übergehen, und die destillirte Flüssigkeit, nach dem Absättigen mit kohlensaurem Natron, zur Entfernung kleiner Mengen mit übergegangenen Apiolaldehyds, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die wässerige stark eingeengte Salzlösung wurde hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, nochmals destillirt, das Destillat mit Natriumcarbonat genau abgesättigt und nach dem Eindampfen mit Silbernitrat fractionirt gefällt. Die Fällungen zeigen beim Umkrystallisiren aus Wasser eine ziemlich starke Reduction, es lassen sich jedoch daraus breite lange Nadeln von essigsaurem Silber erhalten, welches durch die Analyse als solches erkannt wurde.

	Gefunden	Berechnet
Ag	64.50	64.66 pCt.

Das mit Wasserdampf von der Essigsäure und dem Acetaldehyd befreite ursprüngliche Oxydationsgemisch wurde noch heiss filtrirt, um geringe Mengen harziger Verunreinigungen abzuscheiden; nach dem Erkalten findet man dann die ganze Flüssigkeit mit kleinen, feinen, weissen Nädelchen angefüllt. Dieselben werden abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 102° und gab bei der Analyse mit der Formel $C_{10}H_{10}O_5$ übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_5$
C	57.40	57.14 pCt.
H	5.03	4.76 »

Apiolaldehyd besitzt die in unserer schon erwähnten Mittheilung beschriebenen Eigenschaften und ist somit durchaus mit der aus Apiol mit Chromsäuremischung erhaltenen Verbindung identisch. Die Ausbeute bei der Darstellung aus Isapiol ist hingegen eine ungleich bessere, aus 3 g Isapiol wurden 0.7 g des reinen Aldehyds erhalten.

Die Constitution des bei 102° schmelzenden Körpers, als Aldehyd der Apiolsäure, wurde durch die folgenden Reactionen festgestellt.

Die bei 102° schmelzende Verbindung lässt sich leicht mit saurem schwefligsaurem Natrium vereinigen. Beim Schütteln des Körpers mit einer concentrirten Natriumbisulfit-Lösung bleibt er unverändert und lässt sich mit Aether wieder vollständig ausziehn, erhitzt man jedoch die Lösung, so erfolgt nach einiger Zeit ein plötzliches Aufkochen, und beim Abkühlen scheidet sich die Bisulfitverbindung des Apiolaldehyds in langen, breiten, gestreiften Lamellen ab. Kocht man die Krystalle, die für sich in Aether unlöslich sind, mit einer concentrirten Sodalösung, so lässt sich aus der alkalischen Flüssigkeit der Apiolaldehyd vom Schmelzpunkt 102° wieder ausziehen.

Das Apiolaldoxim [$C_{10}H_{10}O_4 . NOH$] wurde erhalten durch Versetzen einer warmen Lösung von 1 g Apiolaldehyd in 40 ccm Alkohol (92 pCt.) mit einem Gramm salzsaurem Hydroxylamin und einer Lösung von 1 g kohlensaurem Natron in 5 ccm Wasser. Die Reaction beginnt sofort und es scheiden sich weisse aus grösseren Nadeln bestehende Krystallkrusten ab; man erwärmt während einer Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, verjagt hierauf den Alkohol und zieht den mit Wasser aufgenommenen Rückstand mit Aether aus. Die erhaltene schneeweisse Masse, aus wenig Alkohol wiederholt umkrystallisirt, stellt weisse, lange, bei 160—161° schmelzende Nadeln dar, die bei der Analyse mit der oben angeführten Formel übereinstimmende Zahlen ergaben.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_5$
C	53.35	53.33 pCt.
H	5.41	4.89 »
N	6.28	6.22 »

Das Apiolaldoxim ist leicht löslich in Aether, Essigäther, heissem Alkohol und Essigsäure, schwerlöslich in kaltem Wasser, aus welchem es sich fast vollständig beim Erkalten wieder ausscheidet.

Erhitzt man Apiolaldoxim mit Essigsäureanhydrid, so scheiden sich beim langsamen Erkalten aus der Lösung grosse, glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 129° ab, mit deren weiterer Untersuchung wir eben beschäftigt sind.

Apiolaldoxim, sowie seine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 129°, und Apiolaldehyd selbst, geben mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die bei schwachem Erwärmen in Olivengrün umschlägt.

Apiolaldehyd vereinigt sich auch mit Phenylhydrazin zu einer Verbindung, indessen haben wir das Apiolhydrazon bis jetzt nur als harzige Masse erhalten.

V. Oxydation des Apiolaldehyds mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Der Nachweis, dass die bei 102° schmelzende aldehydartige Verbindung als Apiolaldehyd aufzufassen ist, wird durch deren Ueberführung in Apiolsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali geliefert.

Man vertheilt zu diesem Zwecke ein Gramm des Aldehyds in 100 ccm heissem mit Kalihydrat versetzten Wasser und fügt allmählig 1 Gramm Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser gelöst hinzu. Die Oxydation geht leicht von statten. Nach dem Abkühlen kann man durch Ausäthern geringe Mengen von unverändert gebliebenem Aldehyd (gerade so viel, um ihn an dem Schmelzpunkte 102° zu erkennen) der alkalischen Flüssigkeit entziehen, die vom Manganniederschlag ab-

filtrirt, eingeengt und mit Schwefelsäure versetzt wurde. Man erhält sogleich in fast quantitativer Ausbeute die Säure in Form von kleinen, weissen Nädelchen, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt bei 175° schmelzen. Die Verbindung ist in allem mit der Apiolsäure, die aus Apiol und Isapiol erhalten wurde, identisch und gab bei der Analyse die von der Theorie geforderten Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_6$
C	53.04	53.09 pCt.
H	4.85	4.43 »

Durch vorstehende Ueberführung des Apiolaldehydes in Apiolsäure wird seine Formel zu $C_{10}H_{10}O_5$ festgestellt, da die Formel der Apiolsäure $C_{10}H_{10}O_6$ durch die Analysen ihrer Salze als bewiesen betrachtet werden kann. Die Bildung von Apiolaldehyd neben Acetaldehyd resp. Essigsäure bei der Oxydation des Isapiols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ist daher als Beweis hinzunehmen, dass das Isapiol und auch das Apiol eine um zwei Kohlenstoffatome reichere Formel als Apiolsäure und Apiolaldehyd besitzen. Die Formel »$C_{12}H_{14}O_4$« für Apiol und Isapiol ist daher ausserordentlich wahrscheinlich.

VI. Einwirkung von Salpetersäure auf Apiolaldehyd.

Beim Behandeln des Apiolaldehyds in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure erhält man eine Nitroverbindung, mit deren Studium wir augenblicklich beschäftigt sind. Dieser Körper wird sehr wahrscheinlich für die Beurtheilung des chemischen Charakters des dem Apiol zu Grunde liegenden Kernes von Wichtigkeit sein, und wir möchten uns dessen weitere Untersuchung hierdurch noch besonders vorbehalten.

Man erhält die in Rede stehende Nitroverbindung beim langsamen Eintragen einer Lösung von 1 g Apiolaldehyd in 10 ccm Eisessig in 40 g kalter Salpetersäure (d = 1.35). Die entstandene gelbe Lösung schäumt beim Schütteln stark auf, und nach beendeter Gasentwickelung scheiden sich (nach 10—15 Minuten), kleine gelbe Nädelchen aus, die alsbald die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandeln. Man bringt das Ganze in viel Wasser, filtrirt ab und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus wenig Alkohol um. Man erhält auf diese Weise gelbe Nadeln, die bei 137—138° schmelzen, und die bei der Analyse Zahlen liefern, welche auf eine Formel

$$C_7H_7NO_5$$

hinzudeuten scheinen.

	Gefunden			Ber. für $C_7H_7NO_5$
C	46.12	46.29	46.07	45.40 pCt.
H	3.88	4.13	3.92	3.78 »
N	7.40	—	—	7.57 »

Der neue Nitrokörper ist verschieden von der von v. Gerichten und neuerdings auch von J. Ginsberg aus Isapiol erhaltenen Nitroverbindung, die bei 114° schmilzt.

Die Ueberführung des eben beschriebenen Nitroderivates in die entsprechende Amidoverbindung gelingt, wenn man die alkoholische Lösung des Nitroproductes mit concentrirter, wässeriger Salzsäure und Zinnpulver kocht. Beim Versetzen der erhaltenen rothgefärbten Lösung mit überschüssigem Kali und darauffolgendem Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit erhält man gelbe Nadeln einer Base, die sich aus Alkohol weiter reinigen lassen. Die erhaltene Amidoverbindung löst sich in Mineralsäuren mit rother Farbe und giebt eine unlösliche Platindoppelverbindung. Wir hoffen in der allernächsten Zeit über diese Base weitere Mittheilungen der Gesellschaft vorzulegen.

VII. Spaltung der Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

Erhitzt man Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 130—140°, so spaltet sie ziemlich leicht Kohlensäure ab und es entsteht ein neutraler Körper, der offenbar die Kernsubstanz sämmtlicher Apiolderivate darstellt, und den wir vorläufig

Apion, $C_9H_{10}O_4$,

zu benennen vorschlagen.

Man erhitzt zu diesem Zwecke etwa 3 g Apiolsäure mit 45 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) im Rohr auf 130—140° durch fünf Stunden. Der Röhreninhalt besteht nach dem Erkalten aus einer braunschwarzen Flüssigkeit, auf welcher weisse Krystallkrusten schwimmen. Beim Oeffnen der Röhren bemerkt man einen ziemlichen Druck, von Kohlensäure herrührend. Wird nun der ganze Röhreninhalt im Dampfstrome destillirt, so gehen sehr leicht feine, weisse Nadeln mit den Wasserdämpfen über, während im Destillationskolben braune, stark verharzte Massen hinterbleiben, aus welchen sich unveränderte Apiolsäure zurückgewinnen lässt.

Die flüchtige Verbindung, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 79° und gab bei der Analyse mit obiger Formel übereinstimmende Resultate.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_{10}O_4$
C	59.51	59.42	50.34 pCt.
H	6.13	5.69	5.49 »

Das Apion hat weder saure, noch alkalische Eigenschaften, ist in Aether, Essigäther, Essigsäure und siedendem Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich. Seine Dämpfe haben einen angenehmen aromatischen Geruch.

Bei der Destillation des apiolsauren Kalks oder Baryts mit Aetzkalk oder Aetzbaryt erhält man, wie es scheint, vom Apion verschiedene Substanzen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass Apiolsäure und auch Apiolaldehyd beim Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung dasselbe bei 99—100° schmelzende Bromproduct liefern, welches wahrscheinlich als »Bibromapion« zu betrachten ist. Die erhaltenen Analysenresultate ergeben für die Bromverbindung aus Apiolsäure 46.75 pCt., für jene aus Apiolaldehyd 47.14 pCt. Bromgehalt; das Bibromapion würde 47.01 pCt. verlangen. Charakteristisch ist ihr Verhalten, wie überhaupt aller Derivate des Apiols, zu concentrirter Schwefelsäure, ein Körnchen der Bromverbindung mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Uhrglase ganz gelinde erwärmt, giebt eine wunderschöne blaue Färbung, die beim weiteren Erwärmen nach violett umschlägt und schliesslich schmutzig braun wird.

Die weitere Untersuchung wird alsbald über alle diese Reactionen neues Licht verbreiten.

VIII. Schlussbemerkung.

Es ist uns nicht möglich, die vorliegende Zusammenstellung unserer bisherigen Erfahrungen über das chemische Verhalten des Apiols zu schliessen, ohne daran einige Betrachtungen über die mögliche Deutung der beschriebenen Versuche anzuknüpfen. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass wir die folgenden Ausführungen nicht als die endgiltigen Folgerungen aus unseren Versuchen betrachten, sondern gleichsam als Ausdruck des unsere weiteren Studien leitenden Gedankenganges hinstellen.

Aus dem Vergleich der Formeln des Apiols und Isapiols, der Apiolsäure, des Apiolaldehydes und des Apions wird man darauf geführt, alle diese Verbindungen als Abkömmlinge des Apions zu betrachten.

$C_{12}H_{14}O_4$	$C_{10}H_{10}O_5$	$C_{10}H_{10}O_6$	$C_9H_{10}O_4$
Apiol und Isapiol	Apiolaldehyd	Apiolsäure	Apion

Als sicher feststehend können die folgenden Formeln der Apiolsäure und des Apiolaldehydes angesehen werden.

$$\begin{array}{cc} C_9H_9O_4 & C_9H_9O_4 \\ \dot{C}OOH & \dot{C}HO \\ \text{Apiolsäure} & \text{Apiolaldehyd} \end{array}$$

Apiol und Isapiol einerseits, und Apion andererseits unterscheiden sich durch die Gruppe »C_3H_5«. Bedenkt man nun, wie zahlreiche Allylverbindungen in der Natur vertreten sind, dass ferner Apiol und Isapiol bei der Oxydation nur eine einbasische Säure liefern und dass aus beiden Isomeren dieselbe Säure, die Apiolsäure, entsteht, so lässt sich die Vermuthung nicht von der Hand weisen, dass Apiol und Isapiol durch die Formel:

$$\begin{array}{c} C_9H_9O_4 \\ \dot{C}_3H_5 \end{array}$$

dargestellt werden können, und dass vielleicht ihre Isomerie von einer verschiedenen Structur des Propenylrestes, bei gleichem Apionkerne, bedingt wird. Apiol und Isapiol könnten zweien der folgenden Formeln entsprechen:

$$\begin{array}{l} C_9H_9O_4 \\ \dot{C}H \\ \ddot{C}H \\ \dot{C}H_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_9H_9O_4 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H \\ \ddot{C}H_2 \end{array} \qquad \text{oder auch} \qquad \begin{array}{l} C_9H_9O_4 \\ \dot{C} \\ \diagup\!\!\!\!\diagdown \\ CH \quad CH_3 \end{array}$$

und die Spaltung des Isapiols in Apiolaldehyd und Acetaldehyd bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure fände durch die erste der obigen Formeln eine sehr befriedigende Erklärung:

$$\begin{array}{l} C_9H_9O_4 \\ \dot{C}H \\ \ddot{C}H \\ \dot{C}H_3 \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} C_9H_9O_4 \\ \dot{C}HO \\ \hline \dot{C}HO \\ \dot{C}H_3 \end{array}$$

Die Natur des Apions aufzuklären, ist Hauptaufgabe der Untersuchungen, mit welchen wir uns beschäftigen. Für den Augenblick liesse sich nur aussagen, dass aus dem neutralen Verhalten des Apiols und Isapiols, aus ihrem niedrigen Schmelzpunkt, aus dem Umstand, dass sie keine Hydrazone bilden, aus dem Verhalten der Apiolsäure bei der weiteren Oxydation (wobei nur Essigsäure und Oxalsäure gebildet wird), und schliesslich aus dem neutralen Charakter des Apions, aus seiner Flüchtigkeit, aus seinem Geruch, und auch in's Besondere aus der Leichtigkeit, mit welcher es ein Nitroproduct bildet, was seine aromatische Natur wahrscheinlich macht, man geneigt sein könnte, das Apion für einen aromatischen Phenoläther zu halten.

Durch die vorliegende Abhandlung hoffen wir die Berechtigung erworben zu haben, die weitere Untersuchung der Oxydationsproducte des Apiols und Isapiols und der daraus entstehenden Derivate für uns allein in Anspruch zu nehmen.

Wir erwähnen noch zum Schlusse, dass auf unsere Veranlassung die HH. Dr. F. Cervellin und Dr. F. Lussana an der von Prof. A. de Giovanni geleiteten medicinischen Klinik zu Padua Versuche über die physiologischen und therapeutischen Eigenschaften des Isapiols angestellt haben. Wir sind den beiden oben genannten Herren für die folgende Mittheilung zum grössten Danke verpflichtet.

»Das Isapiol übt eine ausgesprochene Wirkung auf das vasomotorische System aus. — In kleinen Dosen von 0.2—0.4 g innerlich verabreicht, verursacht es, eine halbe oder eine Stunde nach dem

Einnehmen, Erregung des Herzens bei kräftigem und ausgedehntem Pulsgang, bei grösseren Dosen, 0.6—0.8 g, tritt dicroter Puls auf, der lange, selbst n. hrere Tage nach erfolgter Verabreichung des Präparates andauert, wenn es vorher durch einige Tage im Gebrauch war; in einigen Fällen wurden auch Arhythmie des Herzens und unregelmässiger Pulsgang beobachtet. Wie das natürliche Apiol, verursacht das Isapiol Kopfschmerzen und vorübergehende Trunkenheit. Nach wiederholter Einnahme treten Verdauungsstörungen, Appetitlosigkeit und sogar Fieber ein. — Gegen Dysmenorrhöe erwies es sich ebenso erfolglos als bei einem Fall von Wechselfieber.«

Padova-Roma, am 1. Mai 1888.

---

290. L. Gattermann und G. Wichmann: Ueber zwei Nebenproducte der technischen Darstellung von Amidoazobenzol.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt von H. W. Will.)

Die in der nachfolgenden Mittheilung beschriebenen, bei der technischen Darstellung von Amidoazobenzol entstehenden Nebenproducte verdanken wir der Güte des Herrn Dr. A. Kaiser, welcher uns dieselben mit freundlicher Genehmigung der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld zur näheren Untersuchung übersandte.

Das Amidoazobenzol wird bekanntlich in der Weise hergestellt, dass man zunächst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin Diazoamidobenzol darstellt, welches sich dann durch Erwärmen mit Anilin in Amidoazobenzol umlagert. Die von dem letzteren abfiltrirte saure Lösung enthält beträchtliche Mengen von Anilin, welche durch Neutralisation und Destillation mit Wasserdampf zurückgewonnen und für eine erneute Darstellung verwendet werden. Besonders die letzten Antheile des hierbei überdestillirenden Anilins lösen sich jedoch nicht vollständig in Salzsäure auf und gerade der hierbei ungelöst bleibende Theil ist es, welchen wir einer näheren Untersuchung unterworfen haben.

Das uns übersandte Rohproduct stellte eine krystallinische, etwas feuchte Masse dar, welche eine schmutzig gelbbraune Farbe besass. Dasselbe wurde zunächst mit wenig Eisessig aufgekocht, wobei der grösste Theil in Lösung ging, während der Rest als ein glänzendes Krystallpulver ungelöst zurückblieb. Da die Eisessiglösung

selbst beim Erkalten nur geringe Mengen von Krystallen abschied, so wurde sie mit dem 3—4fachen Volumen heissen Wassers versetzt. Beim Erkalten schieden sich jetzt prächtige, glänzende Nadeln ab, welche eine Länge von mehreren Centimetern hatten und eine schwachgelbliche Farbe besassen. Zum Zwecke der Analyse wurden dieselben unter Zusatz von Thierkohle nochmals aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt und so in vollkommen reinem Zustande von blendend weisser Farbe erhalten.

Die Analyse ergab:

I. 0.2086 g Substanz gaben 0.5670 g Kohlensäure und 0.0889 g Wasser.

II. 0.1680 g gaben bei 12° C. und 741 mm Barometerstand 31.4 ccm Stickstoff.

III. 0.2163 g gaben bei 20° C. und 746 mm Barometerstand 41.7 ccm Stickstoff.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für C_4H_3N
C	74.13	—	—	73.85 pCt.
H	4.73	—	—	4.61 »
N	—	21.62	21.64	21.54 »

Die Substanz ist also sauerstofffrei und ihr kommt die empirische Zusammensetzung C_4H_3N zu. Zur Bestimmung der Moleculargrösse wandten wir die Methode von Raoult an, welche folgende Resultate ergab:

Erstarrungspunkt des Eisessigs: 16.210°.

Angewandt: 1.057 g Substanz in 101.6 g Eisessig.

Gefunden:

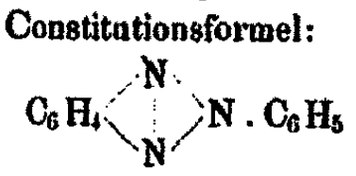
Erstarrungspunkt der Lösung	Depression	Depression auf 1 g Substanz in 100 g Eisessig.	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{12}H_9N_3$
15.975	0.235	0.225	173	
15.985	0.225	0.216	180	195
15.970	0.230	0.221	177	
			Im Mittel: 177	

Der Substanz kommt demnach das dreifache Moleculargewicht, nämlich $C_{12}H_9N_3$ zu.

Was die Eigenschaften dieser Substanz anbelangt, so löst sie sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, wird jedoch am besten aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 109°. Bei höherer Temperatur destillirt sie ohne Zersetzung. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und höchst beständig; Säurechloride und salpetrige Säure wirken auf dieselbe nicht ein, so dass also keine Amidogruppe vorhanden ist. Weder in Säuren noch in Alkalien ist sie

löslich. Auch bei der Destillation über Zinkstaub blieb die Substanz unverändert, so dass auf diesem Wege kein Anhaltspunkt für die Constitution derselben gewonnen werden konnte. Die Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor lieferte ebenfalls kein entscheidendes Resultat, da hierbei nur Anilin als Zersetzungsproduct aufgefunden werden konnte. Wohl aber führte die in letzter Zeit so häufig mit Erfolg angewandte Reductionsmethode mit Natrium und Alkohol zum Ziel.

0.5 g der Substanz wurden in 20 g Alkohol gelöst und hierzu allmählich 4 g Natrium hinzugefügt. Schon beim Eintragen des ersten Stückchens Natrium färbt sich die anfangs farblose Lösung gelbroth, bis sie schliesslich eine tief braunrothe Färbung annimmt. Nachdem dann der Alkohol verdunstet, wurde der rothbraune Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und ausgeäthert. Der Aether hinterliess beim Verdunsten den nicht reducirten Antheil der angewandten Substanz. Die saure Lösung wurde dann alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt, wobei ein farbloses Oel überdestillirte, welches durch seine Farbenreactionen sowie durch sein Tribromderivat als Anilin erkannt wurde. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Theil enthielt eine Base, die sich als *o*-Phenylendiamin erwies. Dieselbe lieferte mit Phenanthrenchinon das für *o*-Phenylendiamin charakteristische Chinoxalin und durch Einwirkung von Eisenchlorid das von Griess entdeckte und von Wiesinger (Ann. Chem. Pharm. 224, 353) näher beschriebene, in rubinrothen Nadeln krystallisirende Reactionsproduct, dessen Identität durch directe Vergleichung mit einem von Hrn. Dr. Wiesinger dargestellten und von ihm uns gütigst überlassenen Präparate festgestellt werden konnte. Es folgt daraus, dass in der Substanz die Gruppe $o\text{-}C_6H_4{<}^{N=}_{N=}$ vorkommen muss; es bleibt dann noch ein Rest $C_6H_5 . N=$ übrig und hieraus ergiebt sich dann die folgende Constitutionsformel:



Die Substanz gehört demnach zu der Klasse der von Zincke durch Oxydation von *o*-Amidoazokörpern erhaltenen Azimide, und in der That zeigte eine Vergleichung beider, dass sie in ihrem Aussehen, ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdampf und in ihrer grossen Beständigkeit einander sehr nahe verwandt sind. Der Versuch, diesen einfachsten aromatischen Vertreter der Azimide aus dem von Zincke durch Oxydation von *o*-Amidoazotoluol erhaltenen Azimide durch Oxydation und darauf folgende Abspaltung von Kohlensäure darzustellen, ist bis zur Zeit erfolglos geblieben.

Das Vorkommen dieses Azimides zeigt uns an, dass das Diazoamidobenzol sich nicht nur zu *p*-Amidoazobenzol umlagert,

sondern dass dabei in allerdings nur geringer Menge auch *o*-Amidoazobenzol entsteht, welches jedoch sofort zu dem Azimide oxydirt wird.

Nitrirung des Azimides.

Ehe wir die Moleculargrösse desselben durch die oben beschriebene Bestimmung nach der Raoult'schen Methode aufgefunden hatten, versuchten wir dieselbe durch die Ermittlung der Zusammensetzung eines möglichst einfachen Nitroderivates festzustellen. Wir trugen zu diesem Zwecke 2 g der Substanz in ca. 10 ccm concentrirte Salpetersäure unter schwachem Erwärmen ein und gossen die Lösung in kaltes Wasser. Es schied sich dabei ein schwach gelb gefärbter flockiger Niederschlag ab, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig in Form von weissen Krystallnadeln erhalten wurde. Die Analyse ergab:

0.1300 g gaben bei 20.5° und 741 mm Barom. 27.4 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{12}H_8N_3(NO_2)$	Gefunden
N	23.34	23.41 pCt.

Also auch dieser Körper bestätigt die oben auf andere Weise ermittelte Moleculargrösse. Dieses Nitroderivat schmilzt bei 275° und löst sich ziemlich leicht in Aether und Benzol, weniger leicht in Alkohol und Eisessig. Ausser diesem Producte entstehen bei der Nitrirung in geringer Menge noch mehrere andere, welche jedoch nicht näher untersucht wurden.

Wie oben erwähnt, entsteht bei der Darstellung von Amidoazobenzol neben dem eben beschriebenen noch ein zweites Product, welches durch seine Unlöslichkeit in Eisessig von jenem leicht getrennt werden kann. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ebenfalls vollkommen unlöslich, nur in Wasser löst es sich in sehr geringer Menge und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen Nadeln, welche beim Erhitzen nicht schmelzen, sich wohl aber zersetzen. Bei der Prüfung auf die elementaren Bestandtheile desselben zeigte sich, dass dasselbe Schwefel enthielt und es wurde dadurch der Gedanke nahe gelegt, dass es ein schwefelsaures Salz sei. In der That wurde dasselbe auch leicht durch Alkalien gespalten und wir erhielten so eine Base, die aus Alkohol in farblosen glänzenden Blättern vom Schmelzpunkte 50° krystallisirte. Die Analyse ergab:

0.1994 g gaben 0.6233 g Kohlensäure und 0.1205 g Wasser.
0.2086 g » bei 17° C. und 735 mm Barom. 15.8 mm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}N$
C	85.25	85.21 pCt.
H	6.71	6.57 »
N	8.49	8.22 »

Der Analyse nach konnte dasselbe demnach Diphenylamin oder Amidodiphenyl sein. Dass es das Letztere vorstellte ergab sich daraus, dass es 1) nicht die Reactionen und Eigenschaften des Diphenylamins zeigte und dass 2) bei der Diazotirung Diphenyl vom Schmelzpunkte 70.5° erhalten wurde.

Ein weiterer Beleg hierfür wurde noch dadurch erbracht, dass wir durch Einwirkung von Acetylchlorid ein Acetylderivat erhielten, welches mit dem des Para-Amidodiphenyls identisch war, wodurch zugleich die Constitution desselben festgestellt war. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol in Nädelchen, welche den für das *p*-Acetamidodiphenyl angegebenen Schmelzpunkt 167° zeigten. Die Analyse ergab:

0.1577 g gaben bei 10° C. und 747 mm Barom. 9 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_5.C_6H_4.NH.OC.CH_3$	Gefunden
N	6.64	6.73 pCt.

Dass die in dem Rohproduct enthaltene Substanz wirklich das Sulfat des Amidodiphenyls war, wiesen wir dadurch nach, dass wir das aus Wasser umkrystallisirte Product mit Ammoniak zersetzten, die freie Base mit Aether ausschüttelten und die wässerige Flüssigkeit zur Verjagung des Ammoniaks zur Trockne dampften. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand zeigte alle Reactionen eines Sulfates. Die Entstehung dieses Salzes erklärt sich daraus, dass zum Lösen des Anilins eine rohe Salzsäure, die mehrere Procente Schwefelsäure enthält, angewandt wird. Da das Sulfat bedeutend schwerer löslich als das salzsaure Salz ist, so scheidet sich jenes zu Folge des bekannten chemischen Gesetzes unlöslich ab.

Zum Schluss haben wir noch die angenehme Pflicht zu erfüllen, den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld unseren besten Dank für die freundliche Uebersendung des Materials auszusprechen.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

291. M. Gläser und W. Kalmann: Analyse des Roncegno-Wassers.

(Eingegangen am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Besitzer des Bades Roncegno in Südtirol, Frat. Dri Waiz, haben uns mit der neuerlichen Untersuchung des Heilwassers aus dem Berge Tesobo betraut. Die erste Analyse dieses Wassers wurde im Jahre 1858 von Prof. Dr. Manetti ausgeführt[1]), und haben sich

[1]) Raspe, Heilquellen-Analysen pag. 393.

seit dieser Zeit wesentliche Veränderungen in der Zusammensetzung dieses Wassers ergeben; wir weisen nur darauf hin, dass der Gehalt an Arsensäure um mehr als das Doppelte stieg. Die Proben an der Quelle konnten der weiten Entfernung und unserer sonstigen Berufsgeschäfte halber nicht durchgeführt werden; die Untersuchung beschränkt sich demnach auf die Analyse des uns in gut verschlossenen und mit Originalsiegeln versehenen Flaschen eingesandten Wassers. Bei Ausführung der Analyse hielten wir uns im Allgemeinen an den von R. Fresenius angegebenen Gang der Mineralwasseranalyse.

Das Roncegno-Wasser hat in Folge seines hohen Gehaltes an Ferrisulfat eine gelbe Farbe, und ergaben die vorgenommenen Bestimmungen die in nachfolgender Tabelle verzeichneten Resultate[1]):

	Kalmann	Gläser	Mittel
Dichte bei 18° C.	1.00750	1.00745	1.00748
1 Liter Roncegno-Wassers (t = 18° C.) enthält:			
	Gramm	Gramm	Gramm
Kieselsäure, SiO_2	0.1287	0.1279	0.1283
Schwefelsäure, SO_3	4.4625	4.4714	4.4675
Arsensäure, As_2O_5	0.1595	0.1646	0.1621
Phosphorsäure, P_2O_5	0.0133	0.0113	0.0123
Chlor, Cl	—	0.0027	0.0027
Kupferoxyd, CuO	0.0039	0.0034	0.0037
Eisenoxydul, FeO	0.0305	0.0300	0.0303
Eisenoxyd, Fe_2O_3	1.2531	1.2459	1.2495
Manganoxydul, MnO	0.1090	0.1084	0.1087
Kobaltoxydul, CoO	0.0112	0.0116	0.0114
Nickeloxydul, NiO	0.0394	0.0368	0.0381
Thonerde, Al_2O_3	0.4275	0.4410	0.4343
Kalk, CaO	0.7834	0.7808	0.7821
Magnesia, MgO	0.1201	0.1219	0.1210
Kali, K_2O	0.0163	—	0.0163
Natron, Na_2O	0.1270	—	0.1270
Organische Substanz	—	0.2246	0.2246

[1]) Die Schwefelsäure wurde in 100 ccm, Eisenoxyd und Thonerde in 200 ccm, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure in 500 ccm, alle übrigen Bestandtheile in 1 L bestimmt.

Aus vorstehenden Untersuchungsergebnissen berechnet sich die folgende nähere Zusammensetzung:

1 Liter Roncegno-Wasser (t = 18° C.) enthält:

	Gramm
Arsensaures Natron, Na_3AsO_4	0.2592
Arsensäure, As_2O_5	0.0188
Schwefelsaures Eisenoxydul, $FeSO_4$	0.0640
Schwefelsaures Eisenoxyd, $Fe_2(SO_4)_3$	3.0890
Phosphorsaures Eisenoxyd, $Fe_2(PO_4)_2$	0.0262
Schwefelsaure Thonerde, $Al_2(SO_4)_3$	1.4482
Schwefelsaures Manganoxydul, $MnSO_4$	0.2312
Schwefelsaures Kobaltoxydul, $CoSO_4$	0.0236
Schwefelsaures Nickeloxydul, $NiSO_4$	0.0787
Schwefelsaures Kupferoxyd, $CuSO_4$	0.0074
Schwefelsaurer Kalk, $CaSO_4$	1.8994
Schwefelsaure Magnesia, $MgSO_4$	0.3630
Schwefelsaures Kali, K_2SO_4	0.0302
Schwefelsaures Natron, Na_2SO_4	0.0254
Chlornatrium, NaCl	0.0044
Kieselsäure, SiO_2	0.1283
Organische Substanz	0.2246
Fixer Rückstand	7.9216
Direct gefunden	7.9396

Bielitz. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule, Mai 1888.

---

292. A. Deninger: Ueber Dikresoldicarbonsäure.

(Eingegangen am 11. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Anschliessend an die Arbeiten von R. Schmitt und Kretzschmar über Diphenoldicarbonsäure[1]), habe ich schon vor längerer Zeit die Darstellung der homologen Dikresoldicarbonsäure, $C_{16}H_{14}O_6$, unternommen. Das Ausgangsmaterial bildete das *o*-Dikresol, Schmelzpunct 156°, dargestellt aus *o*-Tolidin nach der Methode von Griess.

[1]) Diese Berichte XX, 2703.

Das Dikresol wurde mit titrirter alkoholischer Natronlauge neutralisirt, die Lösung im Wasserstoffstrom eingedampft und das Salz bei langsam steigender Wärme bis auf 180° erhitzt. Das Dikresolnatrium stellt alsdann eine weisse hygroskopische Masse dar. Dieselbe wurde gepulvert und in dem Schmitt'schen Autoklaven mit flüssiger Kohlensäure 4 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die Umsetzung vollzieht sich fast quantitativ. Löst man den Inhalt des Autoklaven nach der Reaction in Wasser, so fällt durch Salzsäure die rohe Dicarbonsäure aus. Sie bildet eine sehr voluminöse blaugraue Gallerte, welche durch öfteres Decantiren von der Flüssigkeit getrennt, abfiltrirt und getrocknet wurde. Sie filtrirt sehr schwer. Zur Entfernung kleiner Mengen von Dikresol wird die gepulverte Säure mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man löst zu dem Zweck in 95procentigem kochendem Alkohol und setzt so viel heisses Wasser zu, bis Trübung erfolgt. Beim Erkalten scheidet sich dann die Säure in kleinen weissen Nädelchen aus. Diese Umkrystallisation aus Alkohol ist sehr mühsam, da die Säure sich in heissem Alkohol nur wenig löst. Neuerdings benutze ich deshalb Pyridin zur Reinigung der Säure. Dieselbe bildet mit dieser Base ein Salz, welches in heissem Pyridin leicht löslich ist und beim Erkalten in wohl ausgebildeten Krystallen sich abscheidet. Die durch Salzsäure abgeschiedene Rohsäure wird gleich abfiltrirt, getrocknet und in heissem Pyridin gelöst. Nach zweimaliger Krystallisation aus Pyridin zerlegt man die Krystalle mit Salzsäure und wäscht mit Wasser aus. Es bedarf dann nur noch einer einmaligen Umkrystallisation aus Alkohol, um die Dicarbonsäure analysenrein zu erhalten.

Die reine Säure kann bis 290° erhitzt werden, ohne zu schmelzen. Sie ist unlöslich in heissem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Verbrennung, welche wegen der Schwerverbrennlichkeit der Säure mit chromsaurem Blei ausgeführt werden musste, ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	63.12	63.57 pCt.
H	4.94	4.63 »

Die Säure giebt die für alle Orthooxycarbonsäuren charakteristische blaue Reaction mit Eisenchlorid. Orthodikresol giebt mit diesem Reagenz eine gelbe Färbung.

Die Salze der Säure mit Alkalien lösen sich leicht in Wasser und scheiden sich beim Eindampfen amorph ab. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, fallen aber auch amorph aus.

Diacetyl-Dikresoldicarbonsäure, $C_{20}H_{18}O_8$,

scheidet sich beim Erkalten in weissen Nadeln aus, sobald die Dikresoldicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht wird.

Die Analyse lieferte:

	Gefunden	Berechnet
C	62.1	62.1 pCt.
H	5.0	4.6 »

Diese Nadeln zersetzen sich bei 163°, ohne zu schmelzen, mit Eisenchlorid geben sie blaue Färbung. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether.

Dinitrodikresol, $C_{14}H_{12}O_6N_2$.

Erwärmt man feingepulverte Dikresoldicarbonsäure mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gew., bis Gasentwicklung beginnt, so verwandelt sich dieselbe unter Entwicklung von Kohlensäure in ein Dinitrodikresol, welches nach der Reaction eine weisse Masse bildet.

Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus und löst in Pyridin. Es scheiden sich aus diesem vorzüglichen Lösungsmittel wohlausgebildete rothgelbe Krystalle ab. Dieselben lassen sich mit Alkohol und Aether auswaschen, zersetzen sich aber schon im Exsiccator unter Abgabe von Pyridin. Die Form der Krystalle, Nadeln, aber bleibt erhalten. Auch Wasser bewirkt schon Zerlegung.

Man zersetzt diese Pyridinverbindung des Dinitrodikresols am besten mit wässeriger Salzsäure. Das freie Nitrophenol ist schwer oder unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, löslich in Toluol und Eisessig. Es giebt mit Eisenchlorid ebenfalls eine blaue Färbung, schmilzt bei 270° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung.

Die angeführten Eigenschaften ergeben, dass dieses Dinitrodikresol identisch ist mit dem erst kürzlich von Gerber[1]) auf anderem Wege dargestellten.

Bei der Analyse wurden gefunden:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{14}H_{10}(NO_2)_2(OH)_2$
C	55.6	55.4	55.2 pCt.
H	4.1	4.1	3.9 »

Durch Reduction vermittelst Zink in Eisessiglösung lässt sich das Dinitrodikresol sehr leicht in das Diamidodikresol umsetzen, dessen schwefelsaures Salz in schönen weissen Prismen krystallisirt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Dresden, Organisch-chemisches Laboratorium des Prof. Schmitt am Polytechnikum.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 750.

293. J. Mathäus: Ueber einige Azofarbstoffe der Oxychinoline.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In nachstehender Arbeit sind eine Reihe Azofarbstoffe beschrieben, die durch Combination von Diazochloriden und Ortho- und Paraoxychinolin erhältlich sind. Sie wurden in der Weise dargestellt, dass man das betreffende Diazochlorid zu der alkalischen Lösung des Oxykörpers zugab. Die gebildeten Farbstoffe scheiden sich aus der neutralen Lösung sehr rasch als dicke breiartige Massen ab, die am Besten durch Aufstreichen auf Thonteller getrocknet wurden, worauf sie sich dann leicht pulverisiren liessen. Das zur Arbeit verwandte Paraoxychinolin stellte ich mir nach Art der Skraup'schen Synthese aus Sulfanilsäure dar, das nöthige Orthooxychinolin wurde mir von Hrn. Prof. Dr. Otto Fischer gütigst überlassen.

Azofarbstoffe des Paraoxychinolins.

1. Parasulfosaures Benzolazoparaoxychinolin, $\begin{matrix} C_6H_4N:NC_9H_5N \\ SO_3H \quad\;\; OH \end{matrix}$, aus Diazobenzolsulfosäurechlorid und Paraoxychinolin erhalten, zeichnet sich durch seine schöne orangerothe Farbe aus. Der Farbstoff löst sich gut in heissem Wasser, ebenso in kalten verdünnten Alkalien und wird beim Ansäuern wieder abgeschieden. Er krystallisirt in kleinen orangerothen Nädelchen; das Natriumsalz wurde in rothen Nadeln erhalten. In absolutem Alkohol, Aether oder Chloroform ist er unlöslich.

Eine Analyse von 0.152 g Substanz ergab 0.303 g Kohlensäure und 0.0506 g Wasser.

0.121 g Substanz ergaben 13.5 ccm Stickstoff bei 20° C. und 744 mm Druck, also

	Berechnet	Gefunden
C	54.71	54.27 pCt.
H	3.34	3.69 »
N	12.76	12.48 »

2. Benzolazoparaoxychinolin, $\begin{matrix} C_6H_5N:NC_9H_5N \\ OH \end{matrix}$, aus Diazobenzolchlorid und Paraoxychinolin erhalten, bildet ein rothes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, aber aus absolutem Alkohol in Form langer orangerother Nadeln erhalten wurde. In Aether und Benzol ist es ebenfalls löslich. Das Natriumsalz wurde aus Alkohol durch Zusatz von Natriumhydroxyd und Verdünnen mit Wasser als rothe Nadeln erhalten.

Die Analyse von 0.135 g Substanz ergab 0.3582 g Kohlensäure und 0.0573 g Wasser.

0.1236 g Substanz ergaben 18.5 ccm Stickstoff bei 18° C. und 744 mm Druck, also

	Berechnet	Gefunden
C	72.28	72.22 pCt.
H	4.41	4.66 »
N	16.86	17.0 »

3. Paratoluolazoparaoxychinolin, $\begin{matrix} C_6H_4N : NC_9H_5N \\ CH_3 \qquad \dot{O}H \end{matrix}$, aus Diazoparatoluolchlorid und Paraoxychinolin erhalten, bildet ein rothgefärbtes Pulver, das aus absolutem Alkohol als schöne breite rothe Nadeln erhalten wurde. In Aether und Benzol ist es ebenfalls löslich, nicht aber in Wasser. Das Natriumsalz wurde in Form dunkelroth gefärbter Nadeln erhalten.

Eine Analyse von 0.128 g Substanz ergab 0.3449 g Kohlensäure und 0.0604 g Wasser.

0.21 g Substanz ergaben 30.5 ccm Stickstoff bei 23° C. und 745 mm Druck, also

	Berechnet	Gefunden
C	73.00	73.47 pCt.
H	4.94	5.23 »
N	15.96	16.03 »

4. Parabrombenzolazoparaoxychinolin, $\begin{matrix} C_6H_4N : NC_9H_5N \\ Br \qquad \dot{O}H \end{matrix}$, aus Diazoparabrombenzolchlorid und Paraoxychinolin erhalten, bildet einen rothen Krystallbrei, der in Wasser nicht, in absolutem Alkohol schwer, in Chloroform aber leicht löslich ist und daraus als hellrothe verfilzte Nädelchen erhalten wurde. In alkoholischer Natronlauge löst er sich leicht mit gelbrother Farbe und wird beim Verdünnen mit Wasser das Natriumsalz erhalten.

Die Analyse ergab für 0.15 g Substanz 0.318 g Kohlensäure und 0.0504 g Wasser.

0.181 g Substanz ergaben 22 ccm Stickstoff bei 23° C. und 743 mm Druck, also

	Berechnet	Gefunden
C	55.04	54.86 pCt.
H	3.05	3.73 »
N	12.84	3.30 »

5. β-Naphtalinazoparaoxychinolin, $\begin{matrix} C_{10}H_7N : NC_9H_5N \\ \dot{O}H \end{matrix}$, aus Diazo-β-naphtalinchlorid und Paraoxychinolin erhalten, bildet ein dunkelroth gefärbtes Pulver, das sich in Wasser nicht löst, wohl aber

in absolutem Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel wurde der Farbstoff in Form kleiner dunkelroth gefärbter Nadeln erhalten. Das Natriumsalz, das noch tiefer roth gefärbt ist, wurde aus alkoholischem Natron dargestellt.

Eine Analyse ergab für 0.181 g Substanz 0.5033 g Kohlensäure und 0.0765 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	76.25	75.82 pCt.
H	4.35	4.69 »

Eine Analyse des Natriumsalzes ergab für 0.127 g Substanz bei 23° C. und 745 mm Druck, 15 ccm Stickstoff, also

	Berechnet	Gefunden
N	13.08	13.04 pCt.

Azofarbstoffe des Orthooxychinolins.

1. Benzolazoorthooxychinolin, $\begin{matrix} C_6H_4N:NC_9H_5N \\ OH \end{matrix}$, aus Diazobenzolchlorid und Orthooxychinolin erhalten, bildet ein gelbbraunes Pulver, das in Wasser nicht, aber in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform löslich ist. Aus Alkohol wurden lange, bräunlich gelbe, glänzende Nädelchen erhalten, die in alkoholischer Natronlauge mit gelbrother Farbe sich lösen. Das Natronsalz ist gelbbraun gefärbt.

Eine Analyse ergab für 0.115 g Substanz 0.3035 g Kohlensäure und 0.047 g Wasser, also

	Berechnet	Gefunden
C	72.28	72.00 pCt.
H	4.41	4.54 »

2. Paratoluolazoorthooxychinolin, $\begin{matrix} C_6H_4N:NC_9H_5N \\ CH_3 \quad OH \end{matrix}$, erhalten aus Diazoparatoluolchlorid und Orthooxychinolin, scheidet sich als gelbbraunes Pulver aus, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löst. Aus diesem Lösungsmittel wird es als gelbbraune, metallglänzende Blättchen erhalten, die sich ebenfalls in alkoholischem Kali mit gelbrother Farbe lösen.

Eine Analyse von 0.1071 g Substanz ergab 0.2898 g Kohlensäure und 0.0459 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	73.00	73.80 pCt.
H	4.47	4.77 »

3. Parabrombenzolazoorthooxychinolin, $\begin{matrix} C_6H_4N:NC_9H_5N \\ Br \quad OH \end{matrix}$, erhalten aus Diazoparabrombenzolchlorid und Orthooxychinolin scheidet

sich als gelbbrauner Niederschlag ab, der sich nicht in Wasser, wohl aber in absolutem Alkohol und Aether löst. In alkoholischer Natronlauge löst sich der Niederschlag mit gelbrother Farbe auf und es scheiden sich beim Ansäuern mit Salzsäure goldgelbe feine Nädelchen aus.

Die Analyse des Farbstoffes ergab für 0.21 g Substanz 0.4288 g Kohlensäure und 0.0604 g Wasser, also

	Berechnet	Gefunden
C	55.04	55.68 pCt.
H	3.05	3.19 »

4. β-Naphtalinazoorthooxychinolin, $\begin{matrix} C_{10}H_7N:NC_9H_5N \\ \dot{O}H \end{matrix}$,

erhalten aus Diazo-β-naphtalinchlorid und Orthooxychinolin scheidet sich als braunes Pulver aus, das sich in Wasser nicht, aber in Aether, absolutem Alkohol und Chloroform löst. Aus diesen Lösungsmitteln wurde der Farbstoff als röthlichbraune Nädelchen erhalten. Er löst sich ebenfalls mit gelbrother Farbe in alkoholischem Natron.

Eine Analyse von 0.107 g Substanz ergab 0.2982 g Kohlensäure und 0.0462 g Wasser, also

	Berechnet	Gefunden
C	76.25	75.98 pCt.
H	4.35	4.76 »

Amidoparaoxychinolin, $C_9H_5N(OH)NH_2$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde der noch feuchte Farbstoff Benzolsulfosäureazoparaoxychinolin mit überschüssigem Zinnchlorür gemengt und mit concentrirter Salzsäure übergossen. Es tritt alsbald, ohne dass es nöthig ist zu erwärmen, Reduction ein. Die Flüssigkeit hat eine gelbbraune Färbung angenommen und es scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Krystalle des Zinndoppelsalzes der neuen Verbindung ab. Nach einigem Stehen wurde die krystallinische Masse abfiltrirt und getrocknet. Dem Zinndoppelsalz ist noch Sulfanilsäure beigemengt, da durch die Reduction der Farbstoff in Sulfanilsäure und Amidooxychinolin zerfällt:

$$\begin{matrix} C_6H_4N:N.C_9H_5N \\ \dot{S}O_3H \quad \dot{O}H \end{matrix} + 4H = \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ \dot{S}O_3H. \end{matrix} + C_9H_5N(OH)NH_2$$

Um das Zinndoppelsalz von der Sulfanilsäure zu trennen und das Zinn abzuscheiden, löst man das Gemenge in heissem Wasser und leitet in die rothe Lösung Schwefelwasserstoff ein. Nachdem das Schwefelzinn abfiltrirt ist, wird das Filtrat im Schwefelwasserstoffstrom eingeengt und erkalten lassen. Die Sulfanilsäure scheidet sich ab, das Amidooxychinolin bleibt in salzsaurer Lösung zurück. Hieraus kann nun das Amidooxychinolin durch Neutralisiren mit fester

Soda und Ausschütteln mit Aether in Form von weissen Nadeln erhalten werden. Da es sich aber in Aether nur ziemlich schwer löst, kann man es rascher auf folgende Weise erlangen: Die ziemlich concentrirte Lösung des salzsauren Salzes wird sehr vorsichtig mit fester Soda neutralisirt, wobei sich das freie Amidooxychinolin in feinen hellen Nadeln abscheidet, die abfiltrirt und auf Thontellern rasch getrocknet werden. Trocken halten sich die Krystalle ganz gut, während sie, noch feucht, sich rasch bräunen. Wird mehr Soda zugesetzt, als nöthig ist, um die Salzsäure zu binden, so löst sich das ausgeschiedene Amidooxychinolin mit grüner Farbe auf und die Lösung wird rasch braun.

In Aether, Benzol, Chloroform schwer löslich, löst sich die Verbindung in absolutem Alkohol leicht auf. In Wasser löst sie sich ebenfalls in der Wärme; beim Erkalten scheidet sie sich wieder in Nadeln ab. In verdünnten Säuren ist sie mit rother Farbe leicht löslich und hält sich gut an der Luft; in Alkalien löst sie sich ebenfalls leicht mit grünlicher Farbe, bräunt sich aber sehr rasch.

Das Amidooxychinolin krystallisirt in weissen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Im Luftbade auf 100° erwärmt, entweicht dieses und es verwandelt sich die weisse Substanz in eine grüne, die bei 185° schmilzt.

Die Analyse des über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab die Formel $C_9H_8N_2O + 2H_2O$.

0.131 g Substanz ergaben 0.2655 g Kohlensäure und 0.0875 g Wasser.

0.1565 g des bei 100° getrockneten Körpers ergaben 24 ccm N bei 19° C. und 744 mm B.

	Berechnet	Gefunden
C	55.1	55.1 pCt.
H	6.12	6.5 »
N	17.5	17.25 »

Salze des Amidooxychinolins.

Das salzsaure Salz wurde am einfachsten durch Lösen des Amidooxychinolins in absolutem Alkohol und Versetzen mit Salzsäure als braunes Pulver erhalten. Es löst sich leicht mit rother Farbe in Wasser auf und wurde daraus durch Verdunsten des Wassers unter der Luftpumpe als rothe Prismen erhalten.

Das schwefelsaure Salz, auf dieselbe Weise durch verdünnte Schwefelsäure erhalten, löst sich nur in heissem Wasser auf und wird hieraus in röthlich gelben Prismen erhalten.

0.1136 g Substanz ergaben 0.103 g Baryumsulfat. Für die Formel $C_9H_{10}N_2O_5S$:

	Berechnet	Gefunden
S	12.40	12.27 pCt.

Das pikrinsaure Salz wurde erhalten durch Lösen von Amidooxychinolin in absolutem Alkohol und Eingiessen in eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure. Die Flüssigkeit wird sofort roth und es entsteht ein dunkelrother, krystallinischer Niederschlag, der in verdünntem Alkohol in der Wärme gelöst das Salz beim Erkalten in schönen dunkelroth gefärbten Blättchen abscheidet.

Das Zinndoppelsalz, bei der Reduction des sulfosauren Benzolazoparaoxychinolins erhalten, bildet glänzende gelbe Blättchen, die sich in kaltem Wasser leicht lösen und daraus durch concentrirte Salzsäure ausgeschieden werden.

Das hier beschriebene Amidooxychinolin stimmt in seinem allgemeinen Verhalten mit demjenigen, das von O. Fischer und E. Renouf (diese Berichte XVII, 1642) aus benzolsulfosaurem Azoorthooxychinolin erhalten wurde, überein; aber es zeichnet sich durch seine grössere Beständigkeit und seine Löslichkeit im absoluten Alkohol vor jenem aus. Seine salzsauren und schwefelsauren Salze stimmen in Bezug ihrer Löslichkeitsverhältnisse mit jenen überein.

Was die Stellung der Amidogruppe dem Hydroxyl gegenüber anbelangt, nehmen O. Fischer und E. Renouf an, dass dem von ihnen dargestellten Amidooxychinolin folgende Constitutionsformel zukäme.

Für die Stellung der Amidogruppe zum Hydroxyl in dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Amidooxychinolin wären drei Fälle möglich: zwei Ortho- und eine Metastellung.

Durch Oxydation des schwefelsauren Amidooxychinolins (B. 1—4) mittelst Kaliumdichromat erhielten die oben genannten Herren das Chinon des Chinolins. Die mit dem neuen Amidooxykörper in derselben Richtung unternommenen Versuche führten bisher zu keinem Chinon.

Aus dem farblos gebliebenen Aetherauszug wurden in geringer Menge feine weisse Nadeln erhalten, die sich in Alkalien leicht, in Säuren schwerer lösen und ihren Schmelzpunkt bei 204° haben.

294. Alexander Saytzeff: Eine Notiz in Bezug auf die Mittheilung von Rudolph Fittig: »Ueber das Verhalten der ungesättigten Säuren bei vorsichtiger Oxydation«.

(Eingegangen am 16. Mai.)

In dem 21. Bande dieser Berichte, Seite 919, theilt R. Fittig, sich auf eine Notiz in der, im verflossenen Jahre veröffentlichten Abhandlung von C. Regel[1]) berufend, mit, dass in seinem Laboratorium seit längerer Zeit Versuche über das Verhalten der ungesättigten Säuren bei sehr vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat im Gange sind. Indem er darauf in seiner Mittheilung einige Oxydationsversuche beschreibt, spricht er sich dahin aus, dass diese Reaction eine allgemeine Anwendung findet und wohl das einfachste Mittel ist, um zu entscheiden, welche Kohlenstoffatome in der Kette durch doppelte Bindung verknüpft sind, da die Oxydation der ungesättigten Säuren verschiedener Structur mittelst Kaliumpermanganat sich nach bestimmten Gesetzen vollzieht. Zuletzt schliesst R. Fittig seine Mittheilung mit der Anzeige, dass er die Absicht habe, seine Untersuchungen in derselben Richtung noch mit einigen anderen ungesättigten Säuren fortzusetzen, unter denen, wie aus der Liste ersichtlich, nicht nur aromatische, sondern auch Säuren der Fettreihe sich befinden.

In seiner Mittheilung erwähnt aber R. Fittig mit keinem Worte der Arbeiten unseres Laboratoriums, die über dasselbe Thema ausgeführt worden, dessen weitere Entwicklung ausserdem bei uns bis zur gegenwärtigen Zeit fortgesetzt wird.

In Folge dessen erlaube ich mir vor Allem an unsere Arbeiten zu erinnern, die diese Frage berühren:

1. Ueber die Oxydation der Oel- und Elaïdinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung[2]).

2. Zur Geschichte der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs[3]), in dieser Arbeit sind die Resultate der Oxydation der festen Oelsäure mittelst Kaliumpermanganat angeführt;

3. Ueber die Oxydation der Ricinölsäure und Leinölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung[4]) und

4. Ueber die Oxydation der Diallyloxalsäure mittelst Salpetersäure[5]).

Bei genügender Bekanntschaft mit diesen Arbeiten wird man, so scheint es uns, nothwendiger Weise zu folgender Schlussfolgerung ge-

---

[1]) Diese Berichte XX, 414.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 1885, 31, 541; 1886, 33, 300. A. Saytzeff.

[3]) Journ. für prakt. Chem. 1887, 35, 369. M. C. und A. Saytzeff.

[4]) W. Dieff und A. Reformatzky, diese Berichte XX, 124.

[5]) P. Bulitsch, diese Berichte XX, Ref, 205.

langen. Erstens, dass unserem Laboratorium das Vorrecht der Ausarbeitung des von R. Fittig in seiner Mittheilung bezeichneten Themas zustehen muss, da nach Untersuchungen von Anschütz und Kekulé über die Maleïnsäure und Fumarsäure, die in den Jahren 1880 und 1881[1]) veröffentlicht wurden, wir zuerst im Jahre 1885 die Bedeutung der Oxydationsreaction der ungesättigten Säuren mit Kaliumpermanganat von Neuem hervorgehoben und diese Methode der Untersuchung bei den ungesättigten einbasischen Säuren angewandt haben, wobei auch gezeigt wurde, dass diese Reactionen bei niedriger Temperatur und grösstentheils sehr glatt verlaufen.

Zweitens, die factischen Data unserer Arbeiten führen zu denselben Gesetzmässigkeiten, zu denen auch R. Fittig in seiner obenerwähnten Mittheilung gelangt ist; nicht genug —, gestützt auf das factische Material unserer Arbeiten, erhalten diese Gesetzmässigkeiten eine weit allgemeinere Geltung, da sie, wie P. Bulitsch, gezeigt hat, auch Anwendung in dem Verhalten der ungesättigten Säuren bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure finden.

In Anbetracht der hier angeführten Motive hoffen wir nun, dass R. Fittig in Zukunft uns das Vorrecht, unsere Untersuchungen über die Oxydation der ungesättigten Säuren der Fettreihe fortzuführen, gewähren und seine zukünftigen Untersuchungen in derselben Richtung nur auf die aromatischen Säuren beschränken wird.

Kasan, den 28. April 1888.

---

295. M. Conrad und L. Limpach: Synthese von Dioxychinaldinderivaten.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bringt man eine ätherische Lösung von dem bei 56° schmelzenden *p*-Anisidin mit Acetessigester im molecularen Verhältniss zusammen, so bildet sich nach Verlauf von 24 bis 48 Stunden unter Wasserabspaltung der *p*-Methoxyphenylamidocrotonsäureäthylester, der nach dem Verdunsten des Aethers als eine feste weisse Masse zurückbleibt, und durch Umkrystallisiren aus heissem wässerigen Alkohol in ziemlich grossen, bei 46° schmelzenden Prismen erhalten wird.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2150 und XIV, 713.

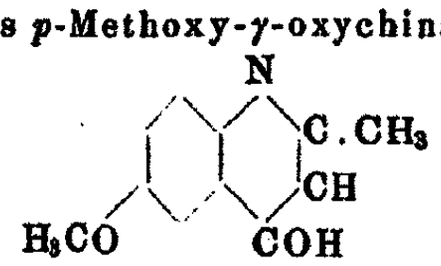
0.1297 g gaben 0.0852 g Wasser und 0.3156 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{13}H_{17}NO_3$		Gefunden
H	7.23	7.29 pCt.
C	66.38	66.37 »

Analog den bisher beschriebenen Phenylamidocrotonsäureestern zerfällt diese Verbindung durch Säuren und Alkalien unter Aufnahme von Wasser in ihre Componenten. Ihre Umwandlung in ein Chinolinderivat vollzieht sich durch rasches Erhitzen auf 260°.

Als wir 110 g des *p*-Methoxyphenylamidocrotonsäureesters während einiger Minuten auf dieser Temperatur hielten, bekamen wir 24 g Destillat und einen beim Erkalten sofort erstarrenden Rückstand. Derselbe löste sich bis auf 6—8 g eines harzartigen Körpers leicht in heisser verdünnter Salzsäure. Wird diese Lösung mit Thierkohle gekocht und dann mit etwas Soda versetzt, so scheidet sich erst eine amorphe Masse ab; auf weiteren Zusatz von Soda wird dann das *p*-Methoxy-γ-oxychinaldin krystallinisch gefällt. Derselbe Körper kann auch noch in anderer Weise leicht rein dargestellt werden. Beim Erkalten der salzsauren Lösung scheidet er sich in Form seines Chlorhydrates fast vollständig aus, während die harzartige Verunreinigung sich im Filtrat befindet. Aus dem Chlorhydrat kann die Base in üblicher Weise durch Ammoniak oder Soda frei gemacht werden. Die Ausbeute, die wir bei dem beschriebenen Versuch erhielten, betrug 30 g bei 100° getrockneter Substanz, das ist etwa 37 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das *p*-Methoxy-γ-oxychinaldin,



schmilzt bei raschem Erhitzen unter nur geringer Zersetzung bei 290°. Es ist selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich. — Die Analyse ergab die der Formel $C_{11}H_{11}NO_2$ entsprechenden Zahlen:

I. 0.1258 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.0696 g Wasser 0.3216 g Kohlensäure.

II. 0.1280 g Substanz gaben 8.5 ccm Stickstoff bei 17° und 754 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$		Gefunden
H	5.82	6.15 pCt.
C	69.84	69.72 »
N	7.41	7.64 »

Das Chlorhydrat krystallisirt in langen, zarten Nadeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind. Das bei 110° getrocknete Salz wurde analysirt.

0.2231 g Substanz gaben 0.1355 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2 . HCl$		Gefunden
Cl	15.70	14.99 pCt.

Das Chloroplatinat bildet orangegelbe, lange, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen.

0.2242 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen 0.055 g Platin.

Ber. für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.76	24.53 pCt.

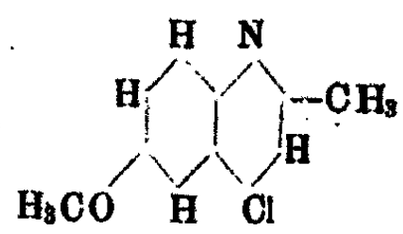
Das neutrale Sulfat erhält man, wenn zu in heissem Wasser suspendirtem *p*-Methoxy-*γ*-oxychinaldin so lange Schwefelsäure hinzugetröpfelt wird, bis eine klare Lösung entstanden ist.

Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat in weissen, nadelförmigen Krystallen ab. 100 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen hiervon nur etwa 0.6 Theile.

0.380 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.181 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{11}H_{11}NO_2)_2H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	20.58	20.03 pCt.

p-Methoxy-*γ*-chlorchinaldin,



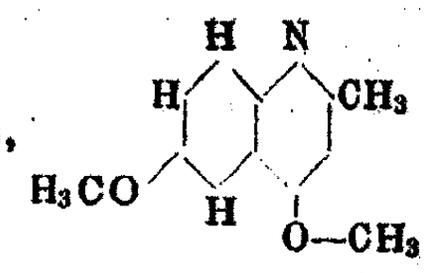
Wird bei 100° getrocknetes *p*-Methoxy-*γ*-oxychinaldin in einem Kolben am Rückflusskühler mit der etwa doppelten Menge Phosphoroxychlorid vermengt, so tritt sofort eine heftige Reaction ein. Schliesslich wird so lange im Oelbade auf 140° erhitzt, als noch Salzsäureentwicklung wahrnehmbar ist. Zur Isolirung des entstandenen Chlorids giesst man die syrupförmige Reactionsmasse in Wasser, versetzt die wässerige Lösung mit Soda und schüttelt die hierdurch gefällte Masse mit Aether aus. Beim Verdunsten desselben erhält man das Präparat in Form weisser, seidenglänzender Prismen, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem wässerigen Alkohol constant bei 100° schmelzen.

0.170 g Substanz gaben 0.077 g Wasser und 0.395 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{11}H_{10}NOCl$		Gefunden
H	4.82	5.03 pCt.
C	63.65	63.39 »

Das *p*-Methoxy-*γ*-chlorchinaldin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren, in Alkohol, Aether und Benzol. — Es destillirt ohne Zersetzung zwischen 295—302°.

p-*γ*-Dimethoxychinaldin,



Diese Verbindung erhält man, wenn *p*-Methoxy-*γ*-chlorchinaldin mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol im Einschmelzrohr etwa zwei Stunden auf 130—140° erhitzt wird.

Da dieses Präparat unlöslich in Wasser, dagegen in heissem Benzol, in Aether und Alkohol leicht löslich ist, so bietet seine Reindarstellung keine Schwierigkeiten.

1) 0.1225 g Substanz gaben 0.070 g Wasser und 0.317 g Kohlensäure.
2) 0.145 g Substanz gaben 8.5 ccm Stickstoff bei 10° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_2$	Gefunden
H	6.40	6.35 pCt.
C	70.93	70.57 »
N	6.89	6.94 »

Das *p*-*γ*-Dimethoxychinaldin krystallisirt in Nadeln oder Prismen, die bei 94° schmelzen.

Verhalten des *p*-Methoxy-*γ*-oxychinaldins gegen Jodmethyl.

5.3 g der feingepulverten und scharf getrockneten Natriumverbindung des *p*-Methoxy-*γ*-oxychinaldins, die durch Verdunsten der methylalkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von freier Base und Natriummethylat dargestellt wurde, erhitzten wir mit 7 g Jodmethyl und etwa 20 ccm Benzol im geschlossenen Rohr drei Stunden lang auf 140—160° Sodann wurde der Röhreninhalt in Wasser gelöst, das Benzol verdunstet und die filtrirte deutlich alkalisch reagirende Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Hierdurch entstand ein weisser Niederschlag, der aus siedendem Wasser oder Weingeist umkrystallisirt werden konnte. Derselbe war, wie aus dem Folgenden hervorgeht, das Jodmethylat des *p*-Methoxy-*γ*-oxychinaldins.

Digerirt man die heisse wässerige Lösung dieses Additionsproductes einige Zeit mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Silberoxyd und filtrirt heiss von dem entstandenen Jodsilber ab, so scheiden sich aus dem Filtrat feine weisse, atlasglänzende Nädelchen ab. Dieselben wurden bei 100° getrocknet und analysirt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 149°.

1) 0.181 g Substanz gaben 0.109 g Wasser und 0.4695 g Kohlensäure.
2) 0.220 g Substanz gaben 14.5 ccm Stickstoff bei 23° und 755 mm Druck.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{12}H_{13}NO_2$.

	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_2$	Gefunden
H	6.40	6.69 pCt.
C	70.93	70.74 »
N	6.90	7.37 »

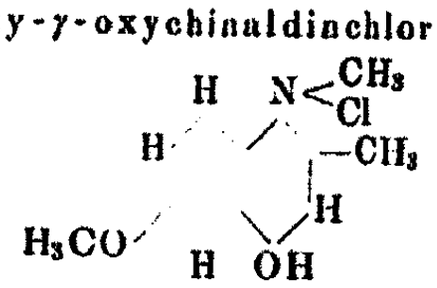
Die bei 100° getrockneten Krystalle lösen sich in siedendem Essigäther, Benzol und Alkohol leicht; von Aether werden sie nur wenig aufgenommen.

In heissem Wasser sind sie in jedem Verhältniss, in kaltem dagegen nur wenig löslich.

Es liegt hier eine mit dem *p*-*γ*-Dimethoxychinaldin isomere Verbindung vor, die wir, da sie zweifelsohne dem früher von uns beschriebenen Methylchinaldon [1]) entspricht, als *p*-Methoxymethylchinaldon bezeichnen. Ueber die Constitution dieses Körpers werden wir uns in einer späteren Abhandlung äussern.

Es sei bemerkt, dass wir dasselbe Präparat aus dem Jodmethylat des *p*-Methoxy-*γ*-oxychinaldins durch Erhitzen desselben mit der berechneten Menge einer Lösung von Natriumbicarbonat darstellen konnten.

p-Methoxy-*γ*-oxychinaldinchlormethylat,



scheidet sich beim Erkalten der mit Salzsäure angesäuerten heissen wässerigen Lösung des *p*-Methoxymethylchinaldons aus. Es bildet lange, glänzende weisse Nadeln, die bei 251° schmelzen. Sehr schön krystallisirt diese Verbindung aus Weingeist.

0.2165 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.1272 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{12}H_{14}NO_2Cl$	Gefunden
Cl	14.78	14.50 pCt.

Dieses Chlormethylat kann auch direct aus dem Jodmethylat durch Digeriren mit Chlorsilber erhalten werden. Die wässerige Lösung des Chlormethylates giebt mit Kaliumbichromat, mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und Platinchlorid schöne krystallinische, in heissem Wasser lösliche Niederschläge. Eisenchlorid ruft eine tiefrothe Färbung hervor.

Das Chloroplatinat bildet gelbe Nadeln und hat die Zusammensetzung $(C_{12}H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4 + 4aq$.

0.2370 g exsiccatortrockene Substanz verloren bei 110° 0.020 g Wasser und hinterliessen 0.052 g Platin.

	Berechnet für $(C_{12}H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4 + 4H_2O$	Gefunden
H_2O	8.12	8.44 pCt.
Pt	21.94	21.94 »

[1]) Diese Berichte XX, 956.

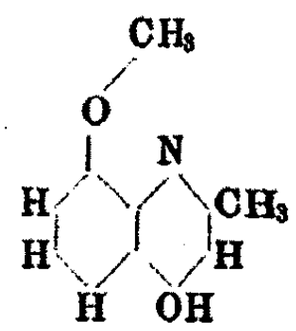
o-Methoxy-*γ*-oxychinaldin.

Die Darstellung dieser Base aus dem flüssigen *o*-Methoxyphenylamidocrotonsäureäthylester geschieht genau ebenso wie sie bei dem *p*-Methoxy-*γ*-oxychinaldin beschrieben. Die Ausbeute lässt aber in diesem Falle viel zu wünschen übrig. In dem bei der Condensation gewonnenen Destillate wurde neben Aethylalkohol der Dianisylharnstoff nachgewiesen. Derselbe ist zuerst von Mühlhäuser[1]) durch Einleiten von Kohlenoxychlorid in eine Benzollösung von Anisidin erhalten worden. Mühlhäuser giebt an, dass diese Verbindung bei 174° schmilzt; nach unseren Untersuchungen liegt der Schmelzpunkt bei 182°.

0.127 g Substanz gaben 0.0655 g Wasser und 0.308 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$		Gefunden
C	5.88	5.73 pCt.
H	66.17	66.14 »

Das *o*-Methoxy-*γ*-oxychinaldin,



krystallisirt in seidenglänzenden, langen, verfilzten Nadeln, die im lufttrocknen Zustande ein Molekül Krystallwasser enthalten. Die krystallwasserfreie Verbindung schmilzt bei 229°.

0.256 g Substanz verloren 0.022 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$		Gefunden
H_2O	8.60	8.69 pCt.

1. 0.102 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0.053 g Wasser und 0.261 g Kohlensäure.

2. 0.12959 g gaben 8.75 ccm Stickstoff bei 22° und 756 mm Druck.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$		Gefunden
H	5.82	5.77 pCt.
C	69.84	69.78 »
S	7.41	7.61 »

Das Chloroplatinat wird aus der heissen Lösung des Chlorhydrates in Form glänzender, röthlich gelber Tafeln gefällt. Dieselben schmelzen unter gleichzeitiger Zersetzung bei 239°.

0.291 g bei 100° getrockneter Substanz hinterliessen 0.072 Platin.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.76	24.74 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 207, 244.

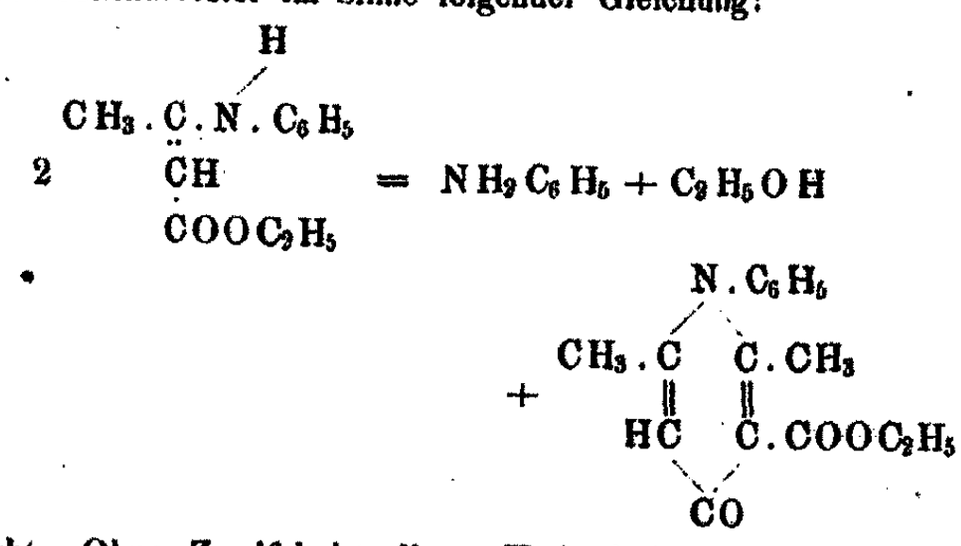
296. M. Conrad und L. Limpach: Ueber die Condensation der Tetramethylphenylamidocrotonsäureesters.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der königl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die bisher von uns dargestellten Phenylamidocrotonsäureester werden ausnahmslos durch rasches Erhitzen auf 230—260° in γ-Oxychinolinderivate übergeführt. Nach einer ganz allgemeinen Reaction tritt hierbei die Oxyalkylgruppe gleichzeitig mit einem in der Orthostellung befindlichen Wasserstoffatom des Phenyls unter Bildung von Alkohol aus und vermittelt dadurch eine Ringschliessung durch innere Condensation. Es werden demnach alle diejenigen Phenylamidocrotonsäureester, bei denen die Orthostellungen bereits durch Alkylgruppen besetzt sind, sich nicht zu einer derartigen Umwandlung eignen, sondern eine Condensation in anderer Weise erleiden.

In einer früheren Abhandlung haben wir bereits den Nachweis geliefert, dass aus dem Phenylamidocrotonsäureester neben γ-Oxychinaldin gleichzeitig noch ein anderes Product, der Phenyllutidonmonocarbonsäureester im Sinne folgender Gleichung:

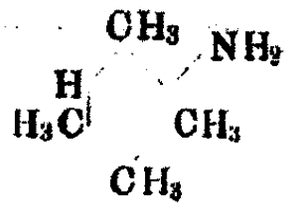


entsteht. Ohne Zweifel ist dieser Verlauf der Condensation nach zwei verschiedenen Richtungen bei allen bisher beschriebenen aromatischen Amidocrotonsäureestern der nämliche. Dagegen werden solche Ester, bei denen wegen Ermangelung von Wasserstoffatomen in der Orthostellung die Bildung von Oxychinolinkörpern nicht möglich ist, voraussichtlich nur zu Lutidonmonocarbonsäuren führen.

Zur experimentellen Entscheidung dieses Problems diente uns das bei 24° schmelzende Tetramethylamidobenzol. Dasselbe erhält man leicht durch Erhitzen des salzsauren Pseudocumidins mit Methylalkohol auf 230—240°. Es ist diese Base bereits früher von A. W. Hofmann[1]), sowie von Nölting und Baumann[2]) dargestellt

[1]) Diese Berichte XVII, 1912.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1149.

und genauer untersucht worden. Nach den von Limpach[1]) für die Kernmethylirung aufgestellten Gesetzen besitzt dieselbe die Formel:



Das Tetramethylamidobenzol wirkt ganz in derselben Weise auf Acetessigester ein wie die übrigen aromatischen Amine; wendet man äquivalente Mengen der Agentien an, so scheidet sich aus dem Gemenge nach ein- bis zweitägigem Stehen die erforderliche Quantität Wasser ab. Die hiervon getrennte ölige Schicht erstarrt alsbald zu einer festen weissen Masse, die behufs weiterer Reinigung aus Aether und Alkohol umkrystallisirt wird. Das so erhaltene Präparat bildet weisse grosse Prismen, die bei 101° schmelzen. — Die Analyse gab die für die Formel des erwarteten Tetramethylphenylamidocrotonsäureesters berechneten Zahlen.

I. 0.1852 g Substanz gaben 0.145 g Wasser und 0.497 g Kohlensäure.
II. 0.200 g Substanz gaben 10 ccm Stickstoff bei 16° und 733 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{23}NO_2$	Gefunden
H	8.81	8.70 pCt.
C	73.56	73.19 »
N	5.36	5.77 »

Erhitzt man den Tetramethylphenylamidocrotonsäureester einige Minuten auf 280—285°, so bekommt man ein Destillat, welches ausser Aethylalkohol noch Tetramethylamidobenzol, aber keinen Harnstoff desselben enthält. Aus dem Rückstand, der eine zähflüssige, allmählich erstarrende Masse darstellt, kann kein basischer Körper isolirt werden. Dagegen verseift sich derselbe mit alkoholischer Kalilauge beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach dem Verdunsten des Alkohols und der Extraction des wahrscheinlich durch Zersetzung von noch unverändertem Ester entstandenen Tetramethylamidobenzols mittelst Aether scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes beim Ansäuern eine krystallinische Säure ab. Dieselbe wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Sie zersetzt lebhaft kohlensaure Salze. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 145°.

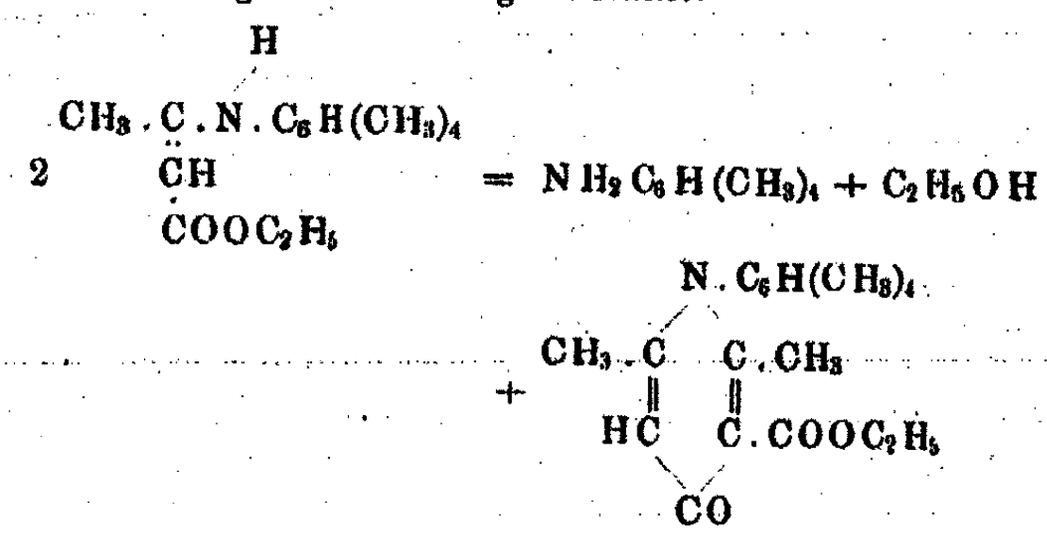
Die Analyse führte zu der Formel $C_{18}H_{21}NO_3$.

I. 0.1462 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.093 g Wasser und 0.387 g Kohlensäure.
II. 0.272 g Substanz gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{21}NO_3$	Gefunden
H	7.02	7.06 pCt.
C	72.24	72.19 »
N	4.68	4.94 »

[1]) Diese Berichte XXI, 640.

Die Entstehung dieser Säure, welche wir als Tetramethylphenyllutidonmonocarbonsäure bezeichnen wollen, deutet darauf hin, dass der Tetramethylphenylamidocrotonsäureester sich beim Erhitzen im Sinne folgender Gleichung condensirt:



297. Emil Fischer und Julius Tafel: Ueber Isodulcit.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Der Isodulcit, welcher zuerst von Rigand[1]) beobachtet, aber erst von Hwlasiwetz und Pflaundler[2]) im reinen Zustande erhalten wurde, ist, wie wir vor einiger Zeit[3]) gezeigt haben, kein sechswerthiger Alkohol, sondern ein Aldehyd- oder Ketonalkohol der Formel $C_6H_{12}O_5$, welcher sich mit Wasser in derselben Weise verbindet, wie das Chloral oder die Glyoxylsäure. Den Beweis dafür fanden wir in der Zusammensetzung des Osazons $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$. Die Bildung des letzteren wurde gleichzeitig mit uns von Hrn. Will[4]) und von Hrn. Rayman[5]) beobachtet. Der erstere machte keine Angabe über die Zusammensetzung, der letztere gab eine falsche Formel.

Wir haben unsere Beobachtungen später[6]) noch ergänzt durch die Beschreibung des Isodulcit-Phenylhydrazons, welches die normale Zusammensetzung $C_6H_{12}O_4.N_2H.C_6H_5$ hat.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 90, 295.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 127, 362.
[3]) Diese Berichte XX, 1091.
[4]) Diese Berichte XX, 1186.
[5]) Bull. soc. chim. (II) 47, 672.
[6]) Diese Berichte XX, 2574.

Nach diesem Resultate schien es uns angezeigt, auf den Isodulcit dieselben Methoden anzuwenden, welche bei den übrigen Zuckerarten für die Feststellung ihrer Constitution gedient haben. Das ist die Reduction mit Natriumamalgam und die von Kiliani mit so schönem Erfolge benutzte Addition von Blausäure. Wir haben beide versucht.

Behandelt man eine kalte, wässerige Lösung von Isodulcit mit Natriumamalgam und neutralisirt von Zeit zu Zeit das Alkali mit Schwefelsäure, so verschwindet das Reductionsvermögen erst nach mehreren Tagen. Wird dann die mit Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, so bleibt beim Verdampfen ein süsslich schmeckender Syrup, welcher offenbar den dem Isodulcit entsprechenden fünfwerthigen Alkohol enthält. Derselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich und zeigt wenig Neigung zum Erstarren. Wir haben ihn nur einmal in kleinerer Menge krystallisirt erhalten und deshalb seine Untersuchung vorläufig aufgeschoben.

Viel bessere Resultate gab das Verfahren von Kiliani. Aehnlich der Dextrose verbindet sich der Isodulcit in gelinder Wärme sehr leicht mit Blausäure; das dabei vorübergehend entstehende Cyanid entzieht sich jedoch der Beobachtung, es geht jedenfalls zum grösseren Theile durch Wasser-Aufnahme in Säureamid über. Aus letzterem entsteht beim Erwärmen mit Barytwasser sehr leicht das schön krystallisirende Barytsalz einer Pentaoxycarbonsäure. Diese verwandelt sich, wenn sie aus dem Salze in Freiheit gesetzt wird, beim Abdampfen der wässrigen Lösung in das Lacton $C_7H_{12}O_6$.

Für die Bezeichnung der einzelnen Producte gebrauchen wir die von Kiliani eingeführten Namen.

Isodulcitcarbonsäure.

25 g Isodulcit werden in 25 ccm Wasser gelöst, zur erkalteten Flüssigkeit 7.5 ccm wasserfreie Blausäure zugefügt und das Gemisch im zugeschmolzenen Rohr auf 30° erwärmt. Wenn nach etwa $1^1/_2$ Stunden die Lösung beginnt sich gelb zu färben, so kühlt man ab und lässt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dabei färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun. Dieselbe wird jetzt nochmals einige Stunden auf 30° erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und bis zur Vertreibung der überschüssigen Blausäure verdampft. Der dunkle amorphe, aber in Wasser ganz lösliche Rückstand wird mit überschüssigem Barytwasser wieder auf dem Wasserbade abgedampft, bis der Ammoniakgeruch verschwunden, dann in viel Wasser gelöst, zur Fällung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure behandelt und durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Wird das schwach gelb gefärbte Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, so

scheidet sich beim Erkalten das Barytsalz der Isodulcitcarbonsäure zum grösseren Theile in farblosen, feinen Blättchen ab. Die Mutterlauge liefert beim weiteren Eindampfen eine zweite Krystallisation. 25 g Isodulcit lieferten 15.5 g des reinen Salzes. Für die Analyse wurde dasselbe nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_7)_2Ba$.

	Gefunden	Berechnet
Ba	24.72	24.70 pCt.
C	30.14	30.27 »
H	4.89	4.70 »

Das Salz ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser beträchtlich schwerer löslich. Von absolutem Alkohol wird es gar nicht aufgenommen. Wird das in Wasser gelöste Salz mit der gerade ausreichenden Menge Schwefelsäure zersetzt, so reagirt das Filtrat stark sauer und enthält offenbar die freie Isodulcitcarbonsäure. Aber beim Abdampfen der Lösung verwandelt sich dieselbe in das Lacton, welches als krystallinische Masse zurückbleibt. In wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether wieder abgeschieden, bildet dasselbe feine, weisse, meist concentrisch gruppirte Nädelchen, welche bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_{12}O_6$ haben.

	Gefunden	Berechnet
C	43.65	43.75 pCt.
H	6.54	6.25 »

Das Lacton sintert bei 162° und schmilzt vollständig bei 168°. Bei höherer Temperatur wird es unter Gasentwicklung zersetzt. Es reagirt neutral und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, dagegen in Aether sehr schwer löslich.

Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure verhält sich die Isodulcitcarbonsäure genau so wie die Dextrosecarbonsäure. Wir benutzten für den Versuch direct das Barytsalz und folgten dabei bezüglich der Mengenverhältnisse der Vorschrift von Kiliani[1]. 12 g Salz wurden mit 90 g Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 5 g amorphen Phosphors 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann das Gemisch direct mit Wasserdampf destillirt. Dabei ging ein röthlich gefärbtes Oel über, welches beim Neutralisiren der wässerigen Lösung mit kohlensaurem Kali theilweise verschwand. Das ungelöste Oel wurde mit Aether extrahirt und ist wahrscheinlich ein Lacton. Aus der concentrirten, wässerigen Lösung schied sich beim Ansäuern eine ölige Säure ab, welche mit Aether extrahirt, nach dem Verdampfen

[1]) Diese Berichte XIX, 1128.

des letzteren in Natronlauge gelöst und zur Zersetzung einer beigemengten Jodverbindung längere Zeit in der Hitze mit Natriumamalgam behandelt wurde. Das wiederum durch Säure abgeschiedene und mit Aether extrahirte Oel besitzt die Eigenschaften einer Fettsäure. Ueber die Constitution derselben hoffen wir baldige Mittheilung machen zu können.

298. W. Feit und K. Kubierschky: Ueber die Thioderivate der Antimonsäure.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Mehrere Thioderivate der Phosphorsäure[1]) sowie der Arsensäure[2]) sind bekannt. Bei keiner von beiden aber gelang es bis jetzt, sämmtliche Glieder der Reihe vom ungeschwefelten zum vollkommen geschwefelten darzustellen. Verschiedene Gründe liessen vermuthen, dass die Antimonsäure, ein Analogon der beiden obigen, wohl geeignet sein möchte, das, was jene nicht gethan haben, zu erfüllen.

Die vielen Wege, welche wir eingeschlagen haben, ein oder das andere Schwefelsubstitutionsproduct der Antimonsäure darzustellen, haben stets nur zu einer schon bekannten Reihe von Verbindungen, den Tetrathioantimonaten geführt.

Trägt man Antimonpentasulfid in mässig concentrirte Natronlauge ein, so scheidet sich in dem Maasse als Pentasulfid aufgelöst wird, ein bald krystallinisch werdender Niederschlag ab, welcher sich durch die Analyse als Natriummetantimonat erwies. Wir fuhren mit dem Eintragen von Pentasulfid in Natronlauge unter Umschütteln fort, bis ein Theil desselben unzersetzt blieb. Die Lauge wurde von dem ausgeschiedenen Metantimonat abgegossen und weiter auf etwa entstandene Thiosalze untersucht. Bei Zusatz von absolutem Alkohol fiel sofort ein krystallinisches Pulver, das sich unter dem Microskope als völlig homogen und zwar aus wohlausgebildeten Tetraëdern bestehend erwies. Der betreffende Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Lösung, sowie das noch feuchte Salz scheiden an der Luft durch Einwirkung der Kohlensäure Antimonpentasulfid ab. Gegen Metallsalzlösungen verhält sich eine Lösung des Salzes genau wie die eines Tetrathioantimonates. In trockenem

[1]) K. Kubierschky: Journ. für prakt. Chem. 1885, 93—112.
[2]) K. Preis: Chemické Listy 1888, 12, 141.

Zustande war das mit Alkohol gefällte Salz an der Luft recht beständig.

Zur Analyse wurde das Salz in Wasser gelöst, nach Zusatz von etwas Natronlauge mit Bromwasser oxydirt, der entstandene Niederschlag durch Uebersättigen mit Salzsäure gelöst und in der Siedhitze mit Baryumchlorid gefällt[1]).

Ber. für $Na_3SbS_4 + 9H_2O$		Gefunden
S	26.7	27.9 pCt.
H_2O	33.8	33.7 »

Nach allem war der Vorgang nicht wie erwartet:

$$Sb_2S_5 + 6NaOH = Na_3SbS_2O_2 + Na_3SbS_3O + 3H_2O$$

oder

$$Sb_2S_5 + 6NaOH = Na_3SbO_3S + Na_3SbS_4 + 3H_2O,$$

sondern wie folgt:

$$4Sb_2S_5 + 18NaOH = 3NaSbO_3 + 5Na_3SbS_4 + 9H_2O.$$

Eine zweite Synthese versuchten wir nach Analogie derjenigen, welche Wurtz[2]) zum Natriumsalz der Monothiophosphorsäure geführt hat. — Beim Eintragen von Antimonsulfotrichlorid in Natronlauge schied sich wieder der unlösliche krystallinische Niederschlag von Natriummetantimonat ab, während die Lösung ebenfalls wieder Natriumtetrathioantimonat (neben Chlornatrium) enthielt. Der Umstand, dass beim Eintragen von Sulfotrichlorid in Natronlauge momentan eine Abscheidung von Pentasulfid stattfindet, berechtigt zu der Annahme, dass die Zersetzung in zwei Phasen verläuft:

$$5SbSCl_3 + 18NaOH = 3SbNaO_3 + 15NaCl + 9H_2O + Sb_2S_5,$$

dass sich zuerst nach vorstehender Gleichung Pentasulfid bildet, und dieses, wie oben gezeigt, auf Natronlauge weiter einwirkt.

Alsdann glaubten wir, dem Schlippe'schen Salz in Lösung einen Theil des Schwefels durch gefälltes Bleioxyd entziehen zu können. Eine Entziehung von Schwefel überhaupt gelang wohl, nicht aber eine theilweise, insofern als sich schon mit relativ kleinen Mengen Bleioxyds Natriumantimonat bildete und das übrige Tetrathioantimonat unverändert blieb.

Bei der Einwirkung von Antiomonoxytrichlorid auf Schwefelnatrium, wobei sich naturgemäss hätte Trithioantimonat bilden müssen, entstand ebenfalls der Niederschlag von Metantiomonat, während die Lösung nur Tetrathioantimonat enthielt.

---

[1]) Die Gegenwart des Broms schadet bei der Bestimmung der Schwefelsäure selbstverständlich nicht; übrigens ist solches auch neuerdings von Lucien (Chem. Ztg. 1888, 12, 427) und Tauber (Chem. Ztg. 1888, 12, 477) constatirt worden.

[2]) Ann. chim. phys. [3] 20, 442.

Aehnlich wirkt auch Antimonpentasulfid auf Natriumsulfid ein, nur dass hier begreiflicherweise nur Tetrathioantimonat entsteht.

Endlich glaubten wir noch zu einem Monothiosalz gelangen zu können, indem wir Natriummetantimonat mit einer Lösung von Schwefelnatrium kochten. Die einfache Addition erfolgte nicht, wohl aber bildete sich wiederum Tetrathioantimonat.

Es scheint nach den mitgetheilten Versuchen, als ob Thioderivate der Antimonsäure, welche weniger als vier Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt haben, in wässriger Lösung und bei mittlerer Temperatur nicht existenzfähig sind.

Aschersleben, im April 1888.

---

299. P. W. Abenius und Oskar Widman: Ueber das Bromacetorthotoluid und einige daraus erhaltene Verbindungen.

(Eingegangen am 16. Mai.)

In dem uns heute zugegangenen Heft der Berichte lesen wir einen Aufsatz von C. A. Bischoff, »Ueber die Zersetzung von Aniliden bei höherer Temperatur«, welcher uns zu folgender Mittheilung veranlasst:

Schon im Februar 1886 begannen wir eine Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf *o*-Acettoluid bei hoher Temperatur welche uns bald zur Entdeckung von mehreren von den nun in der citirten Aufsatze kurz beschriebenen Verbindungen führte. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind seitdem in 3 Abhandlungen niedergelegt worden, welche am 10. November 1886 und 14. September 1887 an die Königl. Schwedische Akademie der Wissenschaften eingereicht und in »Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar« in schwedischer Sprache abgedruckt wurden. Ausserdem haben wir über diese Untersuchung in zwei ziemlich ausführlichen Abhandlungen berichtet, welche schon am 1. October vorigen Jahres an die Redaction dieser Berichte eingegangen waren, welche aber dem Wunsche der Publicationscommission gemäss zur Kürzung wiedergeschickt wurden. Leider ist das Umredigiren der Mittheilungen zufolge der Krankheit des Einen und des Mangels an Zeit des Anderen von uns bis jetzt verzögert worden. Um indessen noch grösseren Collisionen womöglich vorzubeugen, liefern wir heute folgende Mittheilungen und hoffen bald ausführlicher an einem anderen Orte in deutscher Sprache berichten zu können.

Wenn das *o*-Acettoluid bei 160° bromirt wird, entsteht ein *o*-Bromacetdibromtoluid, welches beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von einem Moleküle Kaliumhydrat Bromwasserstoff verliert und in ein bei 277° schmelzendes, in Blättern krystallisirendes »Tetrabromdiorthotolyldiketopiperazin«:

$$CH_3 . C_6H_2Br_2 . N<\begin{matrix}CO . CH_2\\CH_2 . CO\end{matrix}>N . C_6H_2Br_2 . CH_3$$

übergeht. Um die Constitution dieses Körpers zu ermitteln, haben wir eine ausführliche Untersuchung über aromatische Brom- (resp. Chlor-) acetamidoderivate und ihre Abkömmlinge und zwar in erster Linie als am nächsten liegend über die Derivate des Bromacetorthotoluids unternehmen müssen.

Das Bromacet-*o*-toluid, durch Zusammengiessen der Benzollösungen von *o*-Toluidin und Bromessigsäurebromid dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 113° schmelzenden Nadeln. Sowohl dieses als das Chloracet-*o*-toluid (bei 111—112° schmelzende Nadeln) geben beim Kochen mit einem Moleküle Kaliumhydrat, in Alkohol gelöst, wohl ausgebildete, farblose, bei 159—160° schmelzende Tafeln. Dass diese Verbindung in der That nach der Formel

$$CH_3 . C_6H_4 . N<\begin{matrix}CO . CH_2\\CH_2 . CO\end{matrix}>N . C_6H_4 . CH_3$$

zusammengesetzt ist und somit als ein »Di-*o*-tolyldiketopiperazin« bezeichnet werden kann, haben wir durch eine andere Synthese bewiesen, welche diese Constitution ganz klar legt.

Wir haben nämlich zunächst das *o*-Tolylglycin und daraus das aus Benzol in wohl ausgebildeten, vierseitigen Tafeln krystallisirende, bei 116—117° schmelzende Chloracetyl-*o*-tolylglycin:

$$CH_3 . C_6H_4 . N<\begin{matrix}CH_2 . COOH\\CO . CH_2Cl\end{matrix}$$

durch Zusammenbringen der Aetherlösungen von Chloracetylchlorid und *o*-Tolylglycin dargestellt. Erhitzt man nun diese Verbindung oder das analog zusammengesetzte, bei 124° schmelzende Bromacetyl-*o*-tolylglycin mit 2 Molekülen *o*-Toluidin im Schwefelsäurebade bis auf 160°, bis alle Gasentwickelung zu Ende ist, so erhält man in dem Reactionsproducte ganz dieselbe, bei 159—160° schmelzende Verbindung:

$$CH_3 . C_6H_4 . N<\begin{matrix}CH_2 . CO . OH & H\\CO . CH_2 . Cl & H\end{matrix}>N . C_6H_4 . CH_3$$

Diese Auffassung der Constitution wird durch folgende, von uns gemachte Beobachtungen gestützt.

Das fragliche Piperazinderivat ist sowohl in Basen als verdünnten Säuren unlöslich. In rauchender Salzsäure aber löst es sich auf und

giebt mit einer stark sauren Platinchloridlösung ein in gelben Prismen krystallisirendes Chloroplatinat, welches bei 176° schmilzt und nach der Formel

$$(C_{18}H_{18}N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$$

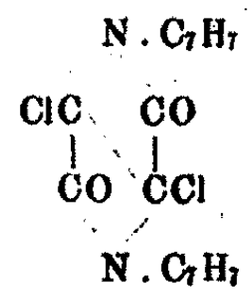
zusammengesetzt ist.

Kocht man das Ditolyldiketopiperazin mit einem ziemlich grossen Ueberschuss an alkoholischer Kalilauge etwa eine halbe Stunde, so kann man aus dem erhaltenen Reactionsproduct einen leicht verharzenden, bei 129° schmelzenden Körper isoliren, welcher sowohl in Basen als Säuren leicht löslich ist und den Analysenergebnissen gemäss nichts anderes als *o*-Tolylglycinyl-*o*-tolylglycin (*o*-Tolylglycin-*o*-tolylamidoessigsäure):

$$C_7H_7N < \begin{matrix} CH_2 . COOH \\ CO . CH_2 . NH . C_7H_7 \end{matrix}$$

darstellt. Dieselbe Verbindung wird auch beim Kochen des Piperazinderivates mit rauchender Salzsäure gebildet. Löst man aber die gebildete Säure in verdünnter Salzsäure und lässt die Lösung 24 bis 48 Stunden in Ruhe oder kocht sie kurze Zeit, so wird das Ditolyldiketopiperazin wieder gebildet.

Sehr interessante Ergebnisse erhielten wir bei der Behandlung des Di-*o*-tolyldiketopiperazins mit Phosphorpentachlorid bei 140°. Die Masse schmolz sogleich unter Chlorwasserstoffentwicklung, erstarrte aber schon nach zwei Minuten und lässt sich dann durch Krystallisationen leicht reinigen. Die neue Verbindung krystallisirt in feinen, weissen, weichen Nadeln, welche bei 200—201° schmelzen. Der Körper muss nach den Analysenzahlen, welche bei der Analyse von sowohl der Verbindung selbst als auch dem entsprechenden Phenylderivate (siehe folgende Mittheilung) erhalten wurden nach dem Schema



zusammengesetzt und nach der Gleichung

$$C_{18}H_{18}N_2O_2 + 3PCl_5 = C_{18}H_{14}N_2Cl_2O_2 + 3PCl_3 + 4HCl$$

gebildet worden sein.

Upsala, den 28. April 1888. Universitätslaboratorium.

300. P. W. Abenius: Ueber einige aromatische halogensubstituirte Acetamidoderivate und daraus erhaltene Verbindungen.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Nach Aufforderung von Prof. O. Widman habe ich die in der vorigen Mittheilung kurz beschriebene Untersuchung über gewisse Orthotolylderivate auf entsprechende Phenyl-, Paratolyl-, Paraxylyl- und andere Derivate ausgedehnt. Aus Anlass des im letzten Hefte dieser Berichte publicirten Aufsatzes von C. A. Bischoff theile ich die Ergebnisse dieser Untersuchung kurz mit und werde über dieselben später an anderem Orte näher berichten. Die meisten der unten erwähnten Verbindungen sind schon genau untersucht und analysirt worden.

Aus dem Bromacetanilide (Schmelzpunkt 130—131°) oder dem schon von P. J. Meyer[1]) beschriebenen Chloracetanilide wurde nach der in der vorigen Mittheilung erwähnten Methode das »Diphenyldiketopiperazin«:

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CO . CH_2\\CH_2 . CO\end{matrix}>N . C_6H_5,$$

als feine, weisse, bei 263° schmelzende Nadeln erhalten.

Ganz dieselbe Verbindung bekam ich auch, wenn ich das Chloracetylphenylglycin:

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2 . COOH\\CO . CH_2Cl\end{matrix},$$

welches aus Benzol in wohl ausgebildeten bei 132—133° schmelzenden Blättern oder Prismen krystallisirt, mit Anilin auf 140—150° erhitzte oder nur das Phenylglycin allein eine Zeit lang auf einer Temperatur von etwa 140° erhielt, wobei sich die Zersetzung unter langsamer Gasentwickelung und Wasserabscheidung vollzog.

Die 3 von mir beobachteten Bildungsweisen des »Diphenyldiketopiperazins« können somit durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$1)\ 2\,C_6H_5NH . COCH_2Br + 2\,KOH = 2\,KBr + 2\,H_2O + C_6H_5N<\begin{matrix}CO . CH_2\\CH_2 . CO\end{matrix}>N . C_6H_5.$$

$$2)\ C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2COOH\\COCH_2Cl\end{matrix} + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH_3Cl + H_2O + C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2 . CO\\CO . CH_2\end{matrix}>N . C_6H_5.$$

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1152.

3) $2C_6H_5 . NH . CH_2COOH = 2H_2O$

$$+ C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2 . CO\\CO . CH_2\end{matrix}>N . C_6H_5.$$

Beim Nitriren ergab das »Diphenyldiketopiperazin« ein Dinitrodiphenyldiketopiperazin:

$$C_6H_4 . NO_2 . N<\begin{matrix}CO . CH_2\\CH_2 . CO\end{matrix}>N . C_6H_4 . NO_2,$$

welches in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich ist und bei sehr hoher und darum nicht bestimmbarer Temperatur schmilzt. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht diese Nitroverbindung in eine in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirende Amidoverbindung über.

Beim Kochen des Diphenyldiketopiperazins mit alkoholischer Kalilauge oder rauchender Salzsäure erhielt ich das Phenylglycinylphenylglycin:

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2COOH\\COCH_2 . NH . C_6H_5\end{matrix},$$

welches bei etwa 129—130° schmolz.

Wenn das fragliche Piperazinderivat mit Phosphorpentachlorid in derselben Weise, wie im vorigen Aufsatze betreffs des *o*-Tolylderivates erwähnt, behandelt wurde, entstand ein Körper, welcher sich aus Alkohol in prismatischen, bei 247° schmelzenden Krystallen abschied. Er enthält 1 Molekül Krystallalkohol, welches bei 100° entweicht, wonach die Substanz nach dem Schema:

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CO . CCl\\CCl . CO\end{matrix}>N . C_6H_5$$

zusammengesetzt ist, wie aus den Analysenzahlen unzweifelhaft hervorgeht.

Von dem *p*-Toluidin ausgehend habe ich auch einige hierher gehörende Verbindungen untersucht. Bei der Behandlung des Bromacetparatoluids (bei 164° schmelzende Nadeln) mit alkoholischer Kalilauge bekam ich nämlich ein in feinen Nadeln krystallisirendes, bei 252—253° schmelzendes Di-*p*-tolyldiketopiperazin:

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4\overset{1}{N}<\begin{matrix}CO . CH_2\\CH_2 . CO\end{matrix}>\overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3,$$

neben einem in grossen, glänzenden, bei 32° schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper, der sich bei der Analyse als ein Aethylglykolylparatoluid: $C_7H_7 . NH . CO . CH_2 . OC_2H_5$ erwies.

Das Di-*p*-tolyldiketopiperazin habe ich übrigens auch durch blosses Erhitzen von *p*-Tolylglycin bis auf 200° dargestellt.

Aus dem *p*-Xylidin habe ich das Bromacet-*p*-xylidin: $(CH_3)_2C_6H_3.NH.COCH_2Br$ (bei 145° schmelzende Nadeln) dargestellt und daraus das Di-*p*-xylyldiketopiperazin:

$$\begin{matrix}(1)\ CH_3\\(4)\ CH_3\end{matrix}\!\!>C_6H_3.\overset{a}{N}<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>\overset{a}{N}.C_6H_3<\begin{matrix}CH_3\ (1)\\CH_3\ (4)\end{matrix}$$

erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 203°.

Schliesslich habe ich auch diese Untersuchung auf die *m*-Amidocuminsäure ausgedehnt. Zuerst stellte ich den *m*-Amidocuminsäureäthylester (Schmelzpunkt 51—52°)

$$C_6H_3<\begin{matrix}C_3H_7 & (4)\\NH_2 & (3)\\COOC_2H_5 & (1)\end{matrix}$$

dar und daraus den Bromacetamidocuminsäureäthylester, (Schmelzpunkt 106—107°):

$$C_6H_3<\begin{matrix}C_3H_7\\NHCOCH_2Br\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

Bei der Zersetzung dieser Verbindung mit kochender, alkoholischer Kalilauge bildete sich eine Säure, welche bei der Analyse Zahlen ergab, welche genau mit der erwarteten Formel:

$$\begin{matrix}C_3H_7\\HOOC\end{matrix}\!\!>C_6H_3.N<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>N.C_6H_3<\begin{matrix}C_3H_7\\COOH\end{matrix}$$

stimmten. Die freie Säure schmolz nicht beim Erhitzen, der daraus dargestellte Aethylester aber bei 187—188°.

Ausser den schon erwähnten habe ich auch eine Reihe anderer Versuche ausgeführt, um den Charakter und das chemische Verhalten hierher gehörender Verbindungen näher zu studiren. Auf eine Beschreibung derselben gehe ich jedoch bei dieser Gelegenheit nicht ein. Das in diesem und dem obigen Aufsatze schon Mitgetheilte dürfte genug sein, um zu zeigen, dass Prof. Widman und ich schon seit längerer Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt gewesen sind, wie diejenigen, welche C. A. Bischoff jetzt unter anderen angekündigt hat, und hoffen wir uns dadurch das Recht gesichert zu haben, diese Untersuchungen weiter zu verfolgen, besonders da unsere Arbeiten auf diesem Gebiete mindestens in einer gewissen Richtung viel weiter als diejenigen von Bischoff und seinen Schülern fortgeschritten zu sein scheinen.

Besonders möchte ich mir das nähere Studium der Reactionsproducte mit Phosphorpentachlorid und die Darstellung der Piperazinderivate von der allgemeinen Formel:

$$\overset{I}{R}N<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>N\overset{II}{R}$$

welche letztere wahrscheinlich nach der oben angeführten Gleichung 2 leicht zu bekommen sind, vorbehalten.

Was nun schliesslich die übrigen Verbindungen, welche Bischoff in seiner Mittheilung erwähnt, nämlich das »Diphenyltetraketopiperazin« und hierher gehörende, 8- und 10-gliedrige Ringe enthaltende Körper anbetrifft, so ist es natürlicher Weise nicht unsere Absicht in dieses von dem genannten Forscher entdeckte Arbeitsfeld einzugreifen.

---

301. P. W. Abenius: Ueber eine neue Klasse aus den Glycinen derivirender Lactone.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Mai.)

Im Zusammenhang mit der in den vorstehenden zwei Mittheilungen kurz skizzirten Untersuchung habe ich einen Körper dargestellt, welcher als der erste Repräsentant einer neuen Klasse von lactonartigen Körpern unzweifelhaft aufgefasst werden muss. Obwohl die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, sehe ich mich doch genöthigt, das bisher erhaltene Resultat mitzutheilen, um mir das Arbeitsfeld zum weiteren Studium zu reserviren.

Glycolyl-*o*-tolylglycin, $C_7H_7 . N<^{CH_2 . COOH}_{CO . CH_2OH}$

Wird das oben von Widman und mir kurz beschriebene Chloracetyl-*o*-tolylglycin mit überschüssiger Sodalauge gekocht, so geht es unter Schäumen in Lösung. Nach einer Weile ist die Reaction beendet und man hat nur die alkalische Lösung genau mit einer Säure zu neutralisiren, um die neue Verbindung bald fast vollständig und beinahe ganz rein auskrystallisiren zu sehen. Sie schiesst dabei in schönen sechsseitigen Blättern oder Prismen an, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton u. s. w. sehr leicht löslich, in Benzol aber ziemlich schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 143—144°.

	Berechnet	Gefunden
C_{11}	59.19	59.41 pCt.
H_{13}	5.83	6.47 »
N	6.28	6.63 »
O_4	28 70	— »
	100.00.	

Anhydroglykolyl-*o*-tolylglycin, $C_7H_7 . N<^{CH_2 . CO}_{CO . CH_2}>O$.

Wird der so erhaltene Körper im Schwefelsäurebade bis auf 160° erhitzt, so schmilzt er unter starkem Schäumen, während das Wasser

sich in den oberen Theilen des Gefässes condensirt. Nach beendeter Reaction und dem Erkalten der Masse stellt das Product ein durchsichtiges Glas dar, geht aber bei der Krystallisation aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, in lange, bei 108—109° constant schmelzende Prismen über. Die Analyse bewies, dass ein Molekül Wasser aus einem Moleküle Glykolyl-*o*-tolylglycin fortgegangen war.

	Berechnet	Gefunden
C_{11}	64.39	64.67 pCt.
H_{11}	5.37	5.54 »
N	6.83	7.16 »
O_3	23.41	— »
	100.00.	

Der neue Körper verhält sich überhaupt wie ein Lacton. Er löst sich in kaustischen Alkalien langsam schon in der Kälte, in Alkalicarbonaten aber nur in der Wärme; in beiden Fällen wird das Glykolyltolylglycin unter Wasseraufnahme regenerirt.

Das nähere Studium dieser Verbindung wie auch die Anwendung der Reaction auf andere analoge Verbindungen behalte ich mir vor.

Upsala, im Mai 1888. Universitätslaboratorium.

---

302. F. Richarz: Ueber die elektrolytische Entstehung von Ueberschwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd an der Anode.

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. In früheren Arbeiten[1]) hat Hr. Moritz Traube bestritten, dass Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse am positiven Pol entstehen könne und hat auch das von mir beobachtete Auftreten von H_2O_2[2]) durch die von ihm nachgewiesene Bildungsweise an der negativen Elektrode erklären wollen. Durch neue Versuche habe ich die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd am positiven Pol ganz unzweifelhaft nachgewiesen und zugleich gefunden, dass dasselbe durch einen rein chemischen Process entsteht[3]). Wasserstoffhyperoxyd bildet sich nämlich

[1]) M. Traube, diese Berichte XV, 2434; XIX, 1111.
[2]) F. Richarz, Ann. Phys. Chem. XXIV, 912.
[3]) F. Richarz, Ann. Phys. Chem. XXXI, 912; diese Berichte XX, Ref. 496.

an der Anode nur in Schwefelsäure von mehr als 60 pCt., nachdem vorher schon Ueberschwefelsäure gebildet ist; ich zeigte, dass auch ohne Strom Ueberschwefelsäure in Schwefelsäure von solcher Concentration sich zersetzt und Wasserstoffsuperoxyd bildet. Die einfachste Annahme ist, dass hierbei von der Ueberschwefelsäure sich active Sauerstoffatome ablösen und das Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oxydiren. Gegen die letzte Annahme ist Hr. Traube kürzlich aufgetreten, während er die früher von ihm bestrittene Thatsache, dass H_2O_2 an der Anode gebildet wird, nunmehr zugiebt [1]).

2. Traube behauptet zunächst unter Berufung auf Berthelot, dass Ueberschwefelsäure nur ein geringes Oxydationsvermögen besitze; deshalb sei nicht anzunehmen, dass sie Wasser oxydiren könne. Nach Hrn. Berthelot nämlich werden Oxal- und arsenige Säure durch Ueberschwefelsäure nicht oxydirt. Nun hat derselbe aber mit sehr verdünnten Lösungen operirt, sowohl was den Gehalt an SO_4H_2, wie an S_2O_7 betrifft; ich jedoch habe nur die Annahme gemacht, dass in ca. 70procentiger Schwefelsäure der beim Zerfall der Ueberschwefelsäure nascirende Sauerstoff Wasser zu H_2O_2 oxydire. Ob unter diesen Umständen nicht auch andere starke Oxydationen ausgeführt werden, darüber kann man aus Berthelot's Versuchen nichts folgern. Ich habe aber bereits in meiner letzten Arbeit (l. c. p. 923) nachgewiesen, dass über der Flüssigkeit, in welcher die Umsetzung von Ueberschwefelsäure in H_2O_2 stattfindet, der Stickstoff der Luft zu salpetriger Säure oxydirt wird: ein Beweis, dass auch in der Oberfläche der Flüssigkeit active Sauerstoffatome frei werden. Ferner habe ich mich durch sorgfältige Versuche überzeugt, dass Ueberschwefelsäure in 70procentiger Schwefelsäure, etwa 8 mg disponiblen Sauerstoff in 1 ccm enthaltend, Oxalsäure in wenigen Stunden reichlich zu Kohlensäure oxydirt; diese konnte im entweichenden Gase durch den Niederschlag in Barytwasser leicht nachgewiesen werden. Täuschung durch die Kohlensäure der Luft war durch die üblichen Massregeln ausgeschlossen; dass der gebildete Niederschlag wirklich Carbonat sei, wurde controlirt durch die Uebertreibung nach Zusatz von Salzsäure in eine zweite Vorlage mit Barytwassser. Indessen ist hierbei zu bemerken, dass, wie Hr. C. Wurster [2]) nachgewiesen hat, auch Wasserstoffsuperoxyd die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt; da nun Ueberschwefelsäure in 70procentiger Schwefelsäure H_2O_2 bildet, wäre es immerhin denkbar, dass zuerst dieses gebildet und durch dasselbe erst die Oxalsäure oxydirt würde; einfacher ist die Annahme, dass diese Oxydation direct erfolgt.

---

[1]) M. Traube, diese Berichte XX, 3345.

[2]) C. Wurster, Centralblatt für Physiologie 1887, S. 33.

Ferner ist daran zu erinnern, dass beim Mischen von H_2O_2 in Wasser mit concentrirter SO_4H_2 reichlich activer Sauerstoff auftritt, nachgewiesen durch die Oxydation übergeleiteten Kohlenoxyds zu Kohlensäure [1]); gleichzeitig wird nach Berthelot Ueberschwefelsäure gebildet. Wenn aber bei der Bildung der letzteren aus Wasserstoffsuperoxyd activer Sauerstoff auftritt, so muss man annehmen, dass dies auch bei dem umgekehrten Process, der Bildung von H_2O_2 aus Ueberschwefelsäure, stattfindet, und dass der active Sauerstoff in dem einen Falle die Schwefelsäure zu Ueberschwefelsäure, im anderen das Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd oxydire.

Meine durch ihre Einfachheit wahrscheinliche Annahme, dass die beim Zerfall der Ueberschwefelsäure in ca. 70procentiger verdünnter Schwefelsäure stattfindende Bildung von H_2O_2 durch Oxydation von H_2O erfolgt, gewinnt durch die angeführten Thatsachen an Sicherheit. Die Versuche von Hrn. Berthelot über das Oxydationsvermögen der Ueberschwefelsäure, deren thatsächliche Richtigkeit ich nicht bezweifle, beweisen nichts gegen meine Annahme.

3. Dafür, dass Wasserstoffsuperoxyd an der Anode nicht primär gebildet wird, hatte ich eine Erklärung gegeben, welche ich, da sie mir nebensächlich war, etwas kurz gefasst hatte. Hr. Traube hat dieselbe zum Theil missverstanden, weshalb ich sie in ausführlicherer Weise wiederhole.

Bekanntlich werden bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure nicht die Moleküle des Wassers, sondern die der Schwefelsäure zersetzt. Wenn das Wasser zersetzt würde, so müssten allerdings isolirte Sauerstoffatome oder [O-H]-Gruppen das Anion bilden und es müsste primär H_2O_2 gebildet werden. Es wird aber die Schwefelsäure zersetzt und SO_4 (oder auch SO_4H) ist das Anion. Infolge der Anziehung der Anode auf das Anion wird die moleculare Flüssigkeitsschicht, welche der Anode zunächst anliegt, nur von Aniongruppen gebildet werden; die nichtleitenden Wassermoleküle, welche von der Anode keine Anziehung erfahren, werden aus jener Schicht durch das Anion verdrängt werden. Nur in dieser Schicht gehen die primären elektrolytischen Processe vor sich; da aber Wasser in ihr nicht vorhanden ist, kann dasselbe auch nicht primär zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt werden.

Hr. Traube zweifelt daran, dass SO_4 (oder SO_4H) das Anion ist, und spricht sich für die lange widerlegte Ansicht aus, dass die Wassermoleküle selbst zersetzt werden; ich verweise hierüber auf den betreffenden Abschnitt in Wiedemann's Lehre von der Elektricität, II, p. 505; in Ostwalds allgemeiner Chemie, I, p. 549.

---

[1]) A. Riche, Bull. Soc. Chim. 1860, 178; E. Baumann, diese Berichte XVI, 2146, 1883.

Sodann führt er einige Oxydationsprocesse an der Anode an, welche beweisen sollen, dass wenn Wasser überhaupt zu H_2O_2 oxydirt werden könnte (was Traube bestreitet), diese Oxydation primär an der Anode geschehen müsste. — Was die Oxydation von Alkohol betrifft, so ist nachgewiesener Maassen Alkohol in wässeriger Lösung ein Elektrolyt [1]). In Chromalaunlösung ist SO_4, wenn es überhaupt als Anion auftritt, sicher nicht das einzige, sondern es werden gleichzeitig verschiedene Anionen existiren $(SO_4)_3Cr_2 . SO_4$ und $(SO_4)_3 . SO_4K_2$ oder andere. Die Oxydation von Chromalaun zu Chromsäure und die des Alkohol an der Anode sind also Oxydationen des Elektrolyten selbst, und es folgt aus ihnen keineswegs, dass auch der Nichtleiter Wasser primär an der Anode oxydirt werden müsste. [2])

Die Zerstörung von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode ist nur nach der von Hrn. Traube aus seiner Theorie hergeleiteten Bezeichnungsweise eine Oxydation; sonst pflegt man Sauerstoffabgabe nicht für Oxydation zu halten.

Endlich führt Traube noch die Oxydation von Blei als Anode zu Bleisuperoxyd gegen mich in's Feld. Wenn aber das leicht oxydirbare Metall einer positiven Elektrode unter dem Einflusse der mächtigen Anziehung, welche dieselbe auf die negativen im Anion enthaltenen Sauerstoffatome ausübt, sich zu seinem Superoxyd oxydirt, so folgert daraus gar nichts über die Processe in der Flüssigkeit selbst; am allerwenigsten, dass auch die nicht leitenden elektrisch neutralen Wassermoleküle, welche auf die im Anion enthaltenen Sauerstoffatome keine Anziehung ausüben, direct oxydirt werden müssten.

Die Einwände gegen meine Erklärung, weshalb H_2O_2 an der Anode nicht primär gebildet wird, beruhen also auf irrigen Vorstellungen über die elektrolytischen Processe.

4. Während Wasserstoffsuperoxyd nicht primär an der Anode gebildet werden kann, kann selbstverständlich primär eine Oxydation des Elektrolyten selbst, der Schwefelsäure zu Ueberschwefelsäure erfolgen. Man kann sich die letztere durch einen höchst einfachen Process entstanden denken.

---

[1]) Wiedemann, Elektricität, I, 568.

[2]) Durch die obigen Annahmen über die Anionen in Chromalaunlösung würde sich auch die von Traube (l. c. p. 3346) beobachtete Thatsache leicht erklären lassen, dass der violette Chromalaun an der Anode schnell, der grüne nur sehr langsam Chromsäure bildet; man braucht nur anzunehmen, dass in Folge der Unterschiede in der Molecularconstitution im violetten Chromalaun vornehmlich $(SO_4)_3Cr_2 . SO_4$ das Anion und K das Kation ist, während im grünen $(SO_4)_3 . SO_4K_2$ oder andere Gruppen, welche kein Chrom enthalten, als Anion überwiegen und Cr das Kation ist. Ich lege aber auf diesen Erklärungsversuch einer Beobachtung, die mit der vorliegenden Frage nichts zu thun hat, keinen Werth.

Die Ueberschwefelsäure ist in verdünnter Schwefelsäure, worauf Hr. Traube mit Recht aufmerksam macht, zweifellos als Hydrat vorhanden; nach der einfachsten Annahme als erstes Hydrat: $S_2O_7 + H_2O = S_2O_8H_2$. Nun hat Hr. H. v. Helmholtz bereits darauf hingewiesen, dass gewisse Erscheinungen sich leicht erklären lassen, wenn man neben SO_4 auch SO_4H als Anion annimmt.[1]) Wenn eine an der Anode durch Umladung positiv gewordene SO_4H-Gruppe sich mit einer anderen noch negativ geladenen vereinigt zu $(SO_4H +)$ $(- SO_4H)$, so hat man in der einfachsten Weise ein Molekül Ueberschwefelsäure. Ich komme in der folgenden Mittheilung darauf zurück, dass auch ihre chemischen Eigenschaften durch diese Annahme volle Erklärung finden.

Ein Umstand, der ferner noch für meine Annahme spricht, ist der folgende. Die Ueberführungszahl für Schwefelsäure berechnet aus den Versuchen von Hrn. Hittorf unter der Voraussetzung, dass Zerfall in SO_4 und H_2 eintritt, muss offenbar um so grösser erscheinen, je mehr Moleküle nicht in dieser Weise, sondern in SO_4H und H zersetzt werden; denn bei Elektrolyse in der letzteren Art müssen bei Lösung derselben Anzahl Valenzen, d. h. bei Durchgang derselben Elektricitätsmenge doppelt soviel Moleküle zersetzt werden, als bei Trennung in SO_4 und H_2. Nun würde aber auch nach meiner obigen Annahme über die Entstehung der Ueberschwefelsäure diese unter sonst gleichen Bedingungen um so reichlicher stattfinden können, je mehr SO_4H als Anion gegenüber SO_4 überwiegt. Unter den Bedingungen, unter welchen mehr Ueberschwefelsäure entstehen kann, müsste also auch die Ueberführungszahl grösser gefunden werden. In der That ergiebt sich aus den Versuchen über die Abhängigkeit von der Concentration einerseits der Ueberführung[2]) andererseits der Bildung von Ueberschwefelsäure[3]) für beide, dass dieselben bei mittleren Concentrationen (um 50 pCt.) grösser sind, als bei kleinen. Indessen ist die Ueberführung auch noch zweifellos von anderen Einflüssen abhängig, als von dem Verhältniss, in welchem SO_4 und SO_4H als Anionen auftreten, und es wird weiterer Versuche bedürfen, um diese Abhängigkeit klar zu stellen.

Jedesfalls ist die obige Erklärung der elektrolytischen Entstehung von Ueberschwefelsäure einfach, enthält keine neuen Annahmen und widerspricht keinen bekannten Thatsachen.

---

[1]) H. v. Helmholtz, Rede zu Faraday's Gedächtniss, Vorträge und Reden II, p. 275; Journal of the Chemical Society, June 1881. Ich setze die Bekanntschaft mit der dort am ausführlichsten im Zusammenhange dargelegten elektrochemischen Theorie voraus.

[2]) Hittorf, Wiedemann, Elektricität, II, 587.

[3]) Richarz, Ann. Phys. Chem. XXIV, 206, 1885.

5. Um die Thatsache, dass Ueberschwefelsäure bei ihrem Zerfall Wasserstoffsuperoxyd bildet, mit seiner Theorie von der Constitution des letzteren in Einklang zu bringen, stellt Hr. Traube eine andere Annahme über die Entstehung der Ueberschwefelsäure an der Anode und ihre Constitution auf. Da der Sauerstoff in H_2O_2 nach ihm als geschlossenes Molekül vorhanden sein soll, in welchem die beiden Atome mit ihren beiden Valenzen aneinander gebunden sind, muss er annehmen, dass auch in der Ueberschwefelsäure zwei ihrer Sauerstoffatome zu einem solchen Molekül vereinigt sind, und nach seiner Meinung bildet sich Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse, »indem sich ein an der Anode nascirendes Sauerstoffatom mit einem in der Schwefelsäure enthaltenen, zu einem Molekül vereinigt, etwa in folgender Weise:

$$2SO_4H_2 + O = S_2O_6(O_2)H_2 + H_2O.$$

Die Ueberschwefelsäure aber würde dann unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd zerfallen:

$$S_2O_6(O_2)H_2 + 2H_2O = 2SO_4H_2 + (O_2)H_2.«$$

Man bedenke nun noch, dass das »an der Anode nascirende Sauerstoffatom« auch wieder nur durch Zerfall des Anion entstanden sein könnte; dann wird man sich die richtige Vorstellung davon machen, um wieviel complicirter gegenüber der meinigen die Traube'sche Erklärung der Entstehung der Ueberschwefelsäure ist.

Ausserdem aber enthält sie eine vollkommen willkürliche neue Hypothese. Nach Hrn. Traube's bisherigen Aufstellungen entstanden seine »Sauerstoffmolekülverbindungen« immer nur durch molecularen Sauerstoff. Um die Bildung der Ueberschwefelsäure, welche eine seiner »Molekülverbindungen« ist, an der Anode zu erklären, muss er annehmen, dass ein Sauerstoffatom beim Eintritt in die Schwefelsäure mit einem anderen in dieser bereits vorhandenen ein »Molekül« bildet, in welchem die beiden O-Atome mit ihren beiden Valenzen aneinander gebunden sind. Diese neue Hypothese ist durch nichts weiter begründet, als dadurch, dass er in anderer Weise nach seiner Theorie von der Constitution des H_2O_2 dessen Bildung aus der Ueberschwefelsäure nicht erklären kann. So lange Traube seine Annahme nicht weiter begründet und so lange er nicht angiebt, unter welchen Bedingungen ein Sauerstoffatom beim Eintritt in eine chemische Verbindung nach seiner Meinung mit einem in dieser vorher enthaltenen zu einem geschlossenen Molekül zusammentritt, ist es unmöglich, auf seine neueste Hypothese näher einzugehen. Es genügt aber auch, gezeigt zu haben, dass seine Erklärung für die Bildung der Ueberschwefelsäure an der Anode höchst complicirt ist und eine gänzlich neue willkürliche Annahme enthält.

303. F. Richarz: Ueber die Constitution der Superoxyde.

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Bei der Erklärung der elektrolytischen Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd und Ueberschwefelsäure ist der leitende Gesichtspunkt für Hrn. Traube seine Theorie von den »Sauerstoffmolekülverbindungen«. Ich gedenke nicht auf die ihr zu Grunde liegenden Aufstellungen im Einzelnen einzugehen, zumal dies zum Theil schon von Hrn. Hoppe-Seyler[1]) und Hrn. E. Baumann[2]) geschehen ist, welche insbesondere die Behauptung widerlegt haben, dass Wasserstoffsuperoxyd nicht durch Oxydation von Wasser entstehen könne. Auch auf die jüngste gegen mich gerichtete bezügliche Abhandlung des Hrn. Traube[3]) gehe ich nicht weiter ein als dies in der vorigen Mittheilung geschehen ist, da ich überzeugt bin, dass jeder über die Thatsachen unterrichtete aufmerksame Leser die weiteren Mängel derselben erkannt haben wird.

Auf die Frage aber will ich aufmerksam machen, welche Vorstellung man sich von Traube's Sauerstoffmolekülverbindungen machen soll, und in wiefern die Annahme derselben eine Erklärung der Erscheinungen sein könnte. Die beiden Valenzen beider Sauerstoffatome sollen sich gegenseitig sättigen, wie im freien Molekül; dies Molekül soll dann als Ganzes wieder zwei Valenzen besitzen, welche z. B. in Wasserstoffsuperoxyd durch die beiden Wasserstoffatome gesättigt seien. Wenn Hr. Traube annähme, dass in seinen Sauerstoffmolekülverbindungen die Sauerstoffatome trivalent seien, und dass in derselben die Gruppe (—O=O—) vorhanden sei, so würde man sich von dieser Annahme wenigstens eine fassbare Vorstellung machen können; aber die zwei Valenzen des Sauerstoffmoleküls sollen ihm selbst eigen sein, ganz unabhängig von den Valenzen der Atome[4]). Es ist eine ganz neue Art von Valenzkräften, welche Traube postulirt; die Vorstellung, welche man sich von den zwischen Atomen wirksamen Valenzkräften bisher gebildet hat, reicht für diese neue Art derselben nicht aus. So lange aber diese bisher fehlende Vorstellung über die Natur der Traube'schen Valenzkräfte nicht gegeben ist, bleibt die Formel $H—\overset{II}{\boxed{O=O}}—H$ ein blosses Schema. Die Zurückführung auf eine neue Art von Kräften, von welchen eine Vorstellung nicht gegeben wird und deren Natur gänzlich unaufgeklärt

---

[1]) Hoppe-Seyler, diese Berichte XII, 1551; XVI, 117 und 1917.
[2]) E. Baumann, diese Berichte XVI, 2146.
[3]) M. Traube, diese Berichte XX, 3345.
[4]) M. Traube, diese Berichte XIX, 1112.

bleibt, kann als Erklärung für einige bisher mangelhaft erklärte Erscheinungen nicht gelten.

2. Die beiden Gruppen von Superoxyden, welche bereits Schönbein unter den Namen Ozonide und Antozonide unterschied, zeigen aber allerdings solche Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften, dass man nach einer Erklärung derselben suchen muss. Ein Unterschied in der Constitution fällt sofort auf, wenn man sich die Structurformeln nach der allgemein angenommenen Wertigkeit der betreffenden Elemente bildet. Bei den Antozoniden ergiebt sich: die Structur X—O—O—X für Wasserstoffsuperoxyd und die Superoxyde der Alkalimetalle; $X\begin{matrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown O\end{matrix}$ für die Superoxyde der 2werthigen Metalle Baryum, Calcium, Strontium, Zink, Cadmium, Kupfer. Zu den Antozoniden gehören noch die Verbindung TiO_2Fl_2 mit der Structur: $\begin{matrix}Fl\diagdown\\ Fl\diagup\end{matrix}\overset{IV}{Ti}\begin{matrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown O\end{matrix}$ und die von Brodie[1]) entdeckten Superoxyde der organischen Säureradicale, welche alle nach der Formel $\overset{I}{R}—O—O—\overset{I}{R}$ zusammengesetzt sind. Bei den Ozoniden ergiebt sich

$$O{=}\overset{IV}{Pb}{=}O \qquad O{=}\overset{IV}{Mn}{=}O \qquad \overset{II}{Ag}{=}O$$

und für die Sesquioxyde der Formel Me_2O_3

$$\begin{matrix}O{=}Me—Me{=}O\\ \diagdown\ \ O\ \ \diagup\end{matrix}$$

Der einzige Zweifel könnte beim Silbersuperoxyd entstehen, ob demselben die Formel AgO oder die verdoppelte Ag_2O_2 zuzuschreiben ist; es ist mir keine Thatsache bekannt, welche letztere Annahme nöthwendig machte.

Es ist ersichtlich, dass in allen Antozoniden zwei Sauerstoffatome als mit einer Valenz untereinander verbunden angenommen werden müssen, während dies bei den Ozoniden nirgends der Fall ist, sondern bei ihnen alle Valenzen der Sauerstoffatome mit den Valenzen der Metallatome verbunden sind. Dies ist der einzige wahre Kern der Traube'schen Theorie. Das Ozon als ein Ring von 3 Sauerstoffatomen würde eine ganz besondere Stellung einnehmen.

Ohne jede weitere Annahme sind hiernach einige Verschiedenheiten im Verhalten der beiden Gruppen erklärlich; so zunächst die Leichtigkeit, mit welcher die Antozonide in einander übergeführt werden können, da alle dieselbe Gruppe —O—O— enthalten, und zugleich, dass bei der Ueberführung auch eine Bildung von Ozon

[1]) Brodie, Ann. Chem. Pharm. Suppl. III, 1864—65, 200.

stattfinden kann, indem einzelne der nur durch eine Affinität aneinander gebundenen Atompaare zerfallen und die isolirten Atome sich entweder mit einer anderen —O—O— Gruppe oder mit dem Sauerstoff der Luft verbinden. Ferner erscheint es unmittelbar verständlich, dass häufig in Processen, in welche freie Sauerstoffmoleküle verwickelt sind, leichter ein Antozonid gebildet werden kann; in Processen in welchen einzelne Sauerstoffatome auftreten, leichter ein Ozonid; denn in den Antozoniden bleiben beide Atome benachbart; in den Ozoniden sind alle Sauerstoffatome von einander getrennt.

3. Eine weitere Erklärung der Unterschiede beider Gruppen bietet bis zu einem gewissen Grade ihr thermochemisches Verhalten, worauf bereits Hr. Berthelot aufmerksam gemacht hat [1]). Er geht aus von der Thatsache, dass Eisensuperoxyd (Fe_2O_3) und Mangansuperoxyd (beides Ozonide) aus den Oxydulcarbonaten durch den Sauerstoff der Luft gebildet werden, und zeigt, dass beide Processe mit Wärmeabgabe vor sich gehen, während der analoge Process, die Bildung des Antozonides BaO_2 durch Einwirkung von Sauerstoff auf Baryumcarbonat mit Wärmebindung verknüpft wäre. Derselbe findet daher bei niederer Temperatur nicht statt, vielmehr wird umgekehrt Baryumsuperoxyd durch Kohlensäure zum Carbonat und Sauerstoff zersetzt.

Sodann zeigt Berthelot, dass analoge Unterschiede sich für die Bildung von H_2O_2 aus den Superoxyden ergeben; der wirklich stattfindende Process $BaO_2 + 2HClaq = BaCl_2aq + H_2O_2$ entwickelt + 22 Cal.; der nicht stattfindende $MnO_2 + 2HClaq = MnCl_2aq + H_2O_2$ würde 19 Cal. absorbiren. Ich kann noch auf Grund der von Tscheltzow bestimmten Bildungswärme des Bleisuperoxyds [2]) hinzufügen, dass die ebenfalls nicht stattfindende Umsetzung dieses Ozonids zu H_2O_2:

$$PbO_2 + 2HCl\,aq = PbCl_2\,aq + H_2O_2$$

mit einer Wärmebindung von 20 Cal. verknüpft wäre. Für die Superoxyde oder Sesquioxyde der Formel Me_2O_3 ist die Aufstellung einer hypothetischen Formel der Bildung von H_2O_2 analog den obigen eine arithmetische Unmöglichkeit. Für die anderen Superoxyde sind die Bildungswärmen nicht bestimmt.

Diese Verschiedenheiten im thermochemischen Verhalten der beiden Gruppen von Superoxyden sagen aus, dass die Antozonide, nicht aber die Ozonide, einen hinreichenden Vorrath an Energie besitzen, um mit Säuren Wasserstoffhyperoxyd bilden zu können, welches seinerseits auch ein beträchtliches Quantum Energie enthält; unerklärt aber

---

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 30, 543, 1883.

[2]) Tscheltzow, Compt. rend. 100, 1458; Jahresber. d. Chem. 1885, 201.

bleibt, worin dieser grössere Vorrath der Antozonide an Energie begründet ist.

4. Dies und alles, was in dem verschiedenen Verhalten der beiden Gruppen noch räthselhaft erscheint, kann auf Grund der von Helmholtz'schen elektrochemischen Theorie[1]) erklärt werden. Nach derselben ist jede Valenzstelle eines Atomes mit einem Elementarquantum positiver oder negativer Elektricität beladen. Die Kraft, mit welcher die Valenzen einander binden, ist identisch mit der Anziehung der elektrischen Elementarquanta. Diese selbst werden von den Atomen mit einer für jedes Element charakteristischen Anziehung festgehalten. Die Metalle und Wasserstoff haben eine sehr viel stärkere Anziehung zur positiven Elektricität als zur negativen; umgekehrt Sauerstoff. Die stabilsten chemischen Verbindungen sind diejenigen, in welchen alle Valenzen mit einem Elementarquantum derjenigen Elektricität beladen sind, zu welcher das betreffende Atom die grössere Anziehung hat.

Nach diesen Grundsätzen werden wir in allen Superoxyden die Valenzen der Metalle und des Wasserstoffs als positiv beladen anzunehmen haben, mit alleiniger Annahme der Sesquioxyde, bei welchen die eine Valenzstelle, mit welcher die beiden Metallatome sich gegenseitig binden, bei einem Atom negativ beladen sein muss. Diejenigen Valenzstellen des Sauerstoffs, welche an die positiven Valenzen von Metall oder Wasserstoff gebunden sind, müssen demnach negativ beladen sein.

Daraus ergiebt sich für die Ozonide, in welchen, wie wir sahen, alle Sauerstoffvalenzen an Metall gebunden sind, dass diese auch sämmtlich negativ beladen sind; z. B.

$$[O^{-}_{-}][^{+}_{+}Mn^{+}_{+}][^{-}_{-}O] \quad [Ag^{+}_{+}][^{-}_{-}O] \quad (O^{-}_{-})\left[\begin{matrix}{}^{+}_{+}Fe_{+}\\ {}_{+}\end{matrix}\right]\left[\begin{matrix}{}_{-}Fe^{+}_{+}\\ {}_{+}\end{matrix}\right](^{-}_{-}O)$$
$$(-O-)$$

Bei den Antozoniden dagegen, welche sämmtlich 2 Sauerstoffatome enthalten, die sich mit einer Valenz gegenseitig binden, muss diese bei einem der beiden O-Atome positiv beladen sein, z. B.

$$(H+)(-O-)(+O-)(+H) \quad \text{und} \quad \left[\begin{matrix}+\\ Ba\\ +\end{matrix}\right]\begin{matrix}(-O+)\\ (-O-)\end{matrix}$$

Zunächst liegt nun darin, dass die Antozonide eine positiv beladene Sauerstoffvalenzstelle enthalten, die Erklärung des grösseren Energievorrathes, welchen dieselben den Ozoniden gegenüber besitzen und welcher sich in ihrem thermochemischen Verhalten offenbart. Denn da Sauerstoff zur negativen Elektricität eine weit grössere Anziehung besitzt, als zur positiven, repräsentirt jede + beladene

[1]) Siehe Citat in der vorangehenden Mittheilung.

Valenz desselben ein gewisses Arbeitsquantum, welches dann gewonnen werden kann, wenn die Valenz ihre positive Ladung gegen negative umtauscht. Bei diesem Umtausch nämlich wird die Entziehung der schwach angezogenen positiven Ladung eine geringere Arbeit erfordern, als bei der Beladung mit der stark angezogenen negativen Elektricität gewonnen wird. Denselben durch die + beladene Sauerstoffvalenz repräsentirten Energievorrat enthalten die sämmtlichen Antozonide, nicht aber die Ozonide. Damit der in letzteren enthaltene Sauerstoff H_2O_2 bilden könnte, müsste einer seiner Valenzen die kräftig angezogene negative Ladung entzogen und dafür schwach angezogene positive Ladung mitgetheilt werden; diese Umladung würde Aufwand desselben Arbeitsquantum erfordern, welchen die + beladene O-Valenz repräsentirt.

Das thermochemische Verhalten zeigt, dass wohl die Antozonide, nicht aber die Ozonide den erforderlichen Vorrath an Energie enthalten, um mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd zu bilden; die im Vorstehenden gegebene Anwendung der von Helmholtz'schen elektrochemischen Theorie giebt an, worin dieser grössere Energievorrath besteht; die Thatsache, dass die Antozonide mit Säuren H_2O_2 bilden, die Ozonide dagegen nicht, ist also vollkommen erklärt.

Dem Ozon kommt die Constitution $\begin{pmatrix} + \\ O \\ + \end{pmatrix}\begin{matrix}(-O-) \\ (-O+)\end{matrix}$ zu; an ihm zeigt sich besonders, wie unrichtig Schönbein die Verschiedenheiten der beiden Gruppen auffasste; denn Ozon ist den Antozoniden beizugesellen[1]). Seine endothermische Bildung beweist, abgesehen von jeder theoretischen Vorstellung, dass es einen Vorrath an Energie besitzt; seine elektrochemische Structur bestätigt und erklärt dieses; denn in ihm sind sogar 3 Sauerstoffvalenzen positiv beladen. Doch ist von vornherein klar, dass nur das (+O—)-Atom chemisch wirksam sein wird; denn nach dessen Austritt werden die beiden andern Atome neutralen Sauerstoff (O‡)(=O) bilden, Das wirksame +O— Atom im Ozon enthält aber auch denselben Energievorrath wie die Antozonide, und es wäre also insofern die Bildung von H_2O_2 durch O_3 denkbar. Nun ist bekannt, dass in ozonhaltigem Wasser kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird; aber es fehlt hier auch die Möglichkeit einer Einwirkung von Säuren, wie sie bei den Antozoniden BaO_2 u. s. w. möglich und zur Bildung von H_2O_2 nothwendig ist. In anderer Weise kann aber Wasser auch durch O_3 zu H_2O_2 oxydirt werden, nämlich durch ozonisirten Aether oder Terpentinöl, welche die Uebertragung des (+O—)-Atoms vermitteln.

---

[1]) Nach Hrn. Traube's Theorie ist O_3 sowohl Ozonid als Antozonid (»Holoxyd«). Diese Berichte XIX, 1117.

Während eine directe Bildung eines Antozonids aus einem Ozonid nicht erfolgen kann, ist dagegen wohl das Umgekehrte denkbar; denn wenn das eine Sauerstoffatom eines Antozonids zur Bildung eines Ozonids verwandt wird, so wird dabei durch die Umladung der positiven Sauerstoffvalenz Arbeit gewonnen. In der That wird z. B. in Bleiacetat durch H_2O_2 Bleisuperoxyd gebildet; O_3 oxydirt Silber zu Silbersuperoxyd.

Soviel über die Möglichkeit resp. Unmöglichkeit der Ueberführung des Sauerstoffs aus einem Superoxyd in ein anderes.

5. Ebenso leicht sind alle übrigen Eigenthümlichkeiten im Verhalten der beiden Gruppen von Superoxyden auf Grund der entwickelten Theorie erklärbar.

Die gegenseitige Zerstörung von O_3 und H_2O_2 geschieht in der Weise, dass die beiden in ihnen enthaltenen (+O—)-Atome sich zu neutralem Sauerstoff vereinigen. In derselben Weise erfolgt der spontane Zerfall und die gegenseitige Zerstörung anderer Antozonide; dass die gegenseitige Zerstörung von O_3 und H_2O_2 besonders schnell erfolgt, ist in deren Aggregatzuständen und dadurch bedingten lebhafteren Molecularbewegung begründet. In all diesen Fällen ist zu dem Entweichen des neutralen Sauerstoffs, mag dieser nun die Constitution $(O\overset{+}{\underset{-}{}})(\overset{-}{\underset{+}{}}O)$ oder $(O\overset{+}{\underset{+}{}})(\overset{-}{\underset{-}{}}O)$ haben, kein Arbeitsaufwand erforderlich, da im freien Sauerstoffmolekül wie in den beiden (+O—)-Atomen, aus welchen es entsteht, eine gleiche Anzahl von Valenzen positiv geladen ist. Dagegen wird ein Entweichen von Sauerstoff aus den Ozoniden immer mit Zufuhr von Energie verbunden sein müssen; ihre sämmtlichen (O) Valenzen sind negativ beladen; im neutralen Sauerstoffmolekül aber sind zwei positiv beladen; die Umladung erfordert Arbeit. Diesen Verhältnissen entspricht wiederum das thermochemische Verhalten. Die Processe

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2;\ 2O_3 = 3O_2;\ H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2;$$
$$H_2O_2 + BaO_2 = H_2O + BaO + O_2$$

sind exothermisch; die Processe

$$2PbO_2 = 2PbO + O_2;\ 2MnO_2 = 2MnO + O_2;$$
$$2Fe_2O_3 = 4FeO + O_2$$

sind endothermisch.

Die beiderseitige Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyd mit Silberoxyd, Kaliumpermanganat, und die Zerstörung desselben in Alkalien beruht wie Hr. Berthelot in einer Reihe von Arbeiten gezeigt hat [1]), auf der Bildung von Zwischenproducten, die derselbe mit Sicherheit nachweisen konnte; die zunächst gebildeten höheren Oxyde sind meist so leicht zersetzbar, dass dieselben nur kurze Zeit existiren und alsbald

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) 21, 146—181, 1880. Vergl. auch Bayley, Phil. Mag., [5] 7, 126, Jahresber. Chm. 1879, 180.

in ein niederes Oxyd und Sauerstoff zerfallen. Die in Betracht kommenden Processe sind hierdurch zum Theil auf solche zurückgeführt, welche im Vorstehenden bereits ihre Erklärung gefunden haben; über die Constitution der übrigen noch wenig bekannten Zwischenproducte will ich keine unsicheren Vermuthungen aufstellen. Auf jeden Fall hat Hr. Berthelot bewiesen, dass jene Processe in erster Linie Oxydationen sind, nicht Reductionen, wie Hr. Traube meint.

Es ist ohne Weiteres zu ersehen, dass Wasser, soweit die Energieverhältnisse allein maassgebend sind, in allen Fällen, wo (+O—)-Atome auftreten, ohne Zufuhr äusserer Arbeit zu H_2O_2 oxydirt werden kann:

$$(H+)(-O-)(+H)+(+O-)=(H+)(-O-)(+O-)(+H)$$

a fortiori durch (+O+)-Atome, welche dabei durch Umtausch einer positiven Ladung gegen negative noch Arbeit abgeben können. Dadurch erscheint die Bildung von H_2O_2 bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf molecularen Sauerstoff leicht verständlich; durch ein (+ H)-Atom wird zunächst eine Bindung in den neutralen Sauerstoffmolekülen $(O^{+}_{+})(\overline{=}O)$ gelöst und eine ungesättigte Verbindung (H+)(— O —)(+ O +) gebildet. Diese ist es, welche die von Hrn. Hoppe-Seyler (l. c.) nachgewiesenen starken Oxydationen hervorbringt. In zweiter Linie kann dann die HOO-Gruppe mit einem weiteren Wasserstoffatom H_2O_2 bilden, wobei noch durch Umladung der einen + beladenen Sauerstoffvalenz Arbeit geleistet werden kann; es kann aber auch durch das (+O+)-Atom gleichzeitig vorhandenes Wasser zu H_2O_2 oxydirt werden.

Endlich erwähne ich noch, wie auch das Verhalten der Ueberschwefelsäure vollkommen in den Rahmen der entwickelten Anschauungen passt. Nach der von mir in der vorigen Mittheilung angenommenen und begründeten Bildungsweise des Hydrates an der Anode würde dasselbe durch Vereinigung einer negativen und einer positiv-umgeladenen (SO_4H)-Gruppe entstehen. Daraus würde sich die elektrochemische Structur

$$\begin{matrix}(O^{-})\left[\begin{matrix}+\\+\\+\\+\end{matrix}\overset{VI}{S}\begin{matrix}+\\+\\+\\+\end{matrix}\right](-O-)(+H) & (H+)(-O-)\left[\begin{matrix}+\\+\\+\\+\end{matrix}\overset{VI}{S}\begin{matrix}+\\+\\+\\+\end{matrix}\right](\overline{=}O)\\ (O^{-})\left[\begin{matrix}\\\\\\\end{matrix}\right](-O-)\ (+O-)\left[\begin{matrix}\\\\\\\end{matrix}\right](\overline{=}O)\end{matrix}.$$

ergeben, und wir finden auch bei ihr das (+O—)-Atom, welches für die Antozonide characteristisch ist, und welches beim Zerfall der Ueberschwefelsäure Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zu oxydiren vermag.

Die im Vorstehenden gegebene Erklärung des Verhaltens der Ozonide und der Antozonide ergiebt sich als natürliche Folgerung aus der von Helmholtz'schen elektro-chemischen Theorie, ohne Aufstellung irgend einer neuen Hypothese.

304. F. Richarz: Zur »Berichtigung« des Hrn. M. Traube[1]).

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Arbeit über die Entstehungsweise von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode habe ich gesagt, dass die Entstehung von H_2O_2 durch Reduction molecularen Sauerstoffes nach der Formel

$$2\,H + O_2 = H_2O_2$$

zuerst von Hrn. Hoppe-Seyler behauptet sei[2]). Dies bestreitet Hr. Traube in der oben citirten »Berichtigung«.

Zunächst gestehe ich, dass ich mich darin geirrt habe, dass die obige Gleichung von Hrn. Hoppe-Seyler aufgestellt worden sei. Aber derselbe sagt wörtlich[3]):

> »Das Auftreten von H_2O_2 beim Schütteln von Zink- oder »Eisenpulver mit Luft und Wasser kann kaum anders erklärt »werden, als durch eine Reduction des indifferenten Sauerstoffes«;

und unter Berufung auf diese Stelle:

> »Traube hat sich der, wie ich glaube, zuerst von mir »ausgesprochenen Ansicht, dass H_2O_2 durch Reduction des in»differenten Sauerstoffs entstehe, angeschlossen[4]).«

Es kann also gar kein Zweifel darüber herrschen, dass Hr. Hoppe-Seyler zuerst die Entstehung von H_2O_2 durch Reduction molecularen Sauerstoffs behauptet hat. Allerdings geschieht diese nach Hrn. Hoppe-Seyler's Ansicht nicht gemäss der Formel

$$2\,H + O_2 = H_2O_2;$$

sondern derselbe nimmt an, dass bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf den freien Sauerstoff zuerst —OH oder eine Verbindung HO — O — oder H_2O — O — entsteht. Man muss es in der That von vornherein für sehr unwahrscheinlich halten, dass gleichzeitig 2 Atome Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff verbinden; ich bin nach den in der vorangehenden Mittheilung gemachten Auseinandersetzungen der Ansicht, dass die ungesättigte Verbindung HOO als Zwischenproduct entsteht. Dass H_2O_2 nicht direct gebildet wird, hat aber Hr. Hoppe-Seyler auch bewiesen durch den Nachweis, dass bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf O_2 stärkere Oxydationen ausgeführt werden, als H_2O_2 sie bewirkt, Oxydationen, welche man nur dem Sauerstoff in statu nasc. zuschreiben kann, »mag man

---

[1]) Diese Berichte XX, 3352.
[2]) Richarz, Wiedemann's Ann. XXXI, 913, 1887.
[3]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiolog. Chem. II, 25, 1878/79.
[4]) Hoppe-Seyler, diese Berichte XVI, 1924.

ihn nun sich vorstellen als ein Atom mit zwei freien Affinitäten, oder mit einer derselben angefügt an ein anderes Atom«[1]).

Nur dies, keineswegs aber die Bestreitung der von ihm selbst zuerst ausgesprochenen Behauptung, dass unter Umständen H_2O_2 durch Reduction von O_2 gebildet werde, ist der Sinn der folgenden Aeusserung von Hrn. Hoppe-Seyler[2]), welche Hr. Traube in sehr unvollkommener Weise citirt:

»*Von Traube wurde* die Richtigkeit einiger meiner Angaben fälschlich bemängelt und *die Hypothese aufgestellt, dass* »*der nascirende Wasserstoff mit indifferenten Sauerstoff* zunächst »*zu Wasserstoffhyperoxyd sich vereinige* und die von mir beobachteten Oxydationen von diesem Wasserstoffhyperoxyd »ausgeführt würden. Traube glaubte durch diese Verwendung »meiner Versuche und Beobachtungen einen chemischen Boden »für seine Theorie der Fermentwirkungen zu finden.

»*Die Hypothese oder, wenn man will, Theorie von Traube* »*ist*, wie ich nachgewiesen habe, *unhaltbar*, weil sie mit Thatsachen in Wiederspruch steht.«

Die in gesperrter Schrift gedruckten Worte sind auch im Original gesperrt. Hr. Traube citirt in seiner »Berichtigung« nur die in Cursivschrift gedruckten Worte.

Der Leser möge sich hiernach selbst sein Urtheil über das Traube'sche Citat bilden.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., im März 1888.

---

305. A. J. C. Snyders: Ueber den Einfluss einiger Wasserfilter auf die Zusammensetzung des Wassers.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Als Hauptkriterium zur Beurtheilung der Brauchbarkeit eines Wassers als Trinkwasser wird jetzt meistens das Ergebniss der bakteriologischen Prüfung betrachtet. Indessen wie wichtig diese Untersuchung auch sei, so würde man zu weit gehen sie als einziges Merkmal eines brauchbaren Trinkwassers zu betrachten und muss der chemischen Prüfung wahrscheinlich doch immer noch ein grösseres Gewicht beigelegt werden.

---

[1]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiolog. Chem. X, 37, 1885/86.
[2]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiolog. Chem. X, 36, 1885/86.

Bei vielen von mir ausgeführten Wasseruntersuchungen war von einer Uebereinstimmung zwischen der bacteriologischen und chemischen Zusammensetzung gar nicht die Rede. Es giebt Wässer, welche chemisch relativ rein, doch bacterienreich sind und umgekehrt andere, in welchen nur wenig entwicklungsfähige Bacterien gefunden wurden, die sich aber chemisch als sehr unrein erwiesen und offenbar durch Abfallstoffe verunreinigt waren. Zu dem gleichen Resultat waren schon andere Untersucher gelangt, u. A. Link[1]) bei der Prüfung einer grossen Anzahl von Brunnenwässern der Stadt Danzig. Dazu kommt noch der Umstand, dass pathogene Mikro-organismen nur höchst selten im Wasser beobachtet worden.

Indem ich nun mit Link und anderen[2]) das Resultat der gesammten chemischen Untersuchung zunächst immer noch als maassgebend betrachte, so muss dabei doch auch die bacteriologische Prüfung als sehr werthvoll zur sanitären Beurtheilung des Wassers bezeichnet werden und muss man dieser einen besonderen Werth beilegen bei der Beurtheilung vom Wirkungswerth der Wasserfilter.

Ich habe über die Wirkung einiger neuerer Wasserfilter, in bacteriologischer wie in chemischer Hinsicht, einige Versuche eingestellt und meinte, dass es nicht ohne Interesse sein würde, der Gesellschaft die Resultate hier in Kürze mitzutheilen.

Die bacteriologische Leistung von mechanisch wirkenden Filtern wurde vor einiger Zeit von Frankland[3]) untersucht. Er fand, dass weisser Sand oder Glaspulver die Bacterien nur theilweise zurückhalten, während eisenschüssiger Sandstein, Eisenschwamm oder Thierkohle anfangs alle Bacterien aus dem Wasser entfernen. In Rotterdam fand man aber, dass auch die gewöhnlichen Sandfilter der dortigen städtischen Wasserleitung 96—97 pCt. der Bacterien des Maaswassers zurückhalten.

Das nämliche meldet Petri[4]) von den durch Sandfilterbassins gereinigten Leitungswässern von Berlin.

Ich habe die Wirkung von gewöhnlichem Seesand in dieser Beziehung geprüft und bin dabei zu ähnlichen Resultaten gekommen. Ich benutzte Glasröhren von 20 cm Länge und 3 cm Durchmesser, welche unten zu einer Spitze ausgezogen waren und gefüllt wurden mit frisch ausgeglühtem Seesand, welcher oben und unten durch einen ausgeglühten Asbestpfropfen von der Luft abgeschlossen war. Die ausgezogene Spitze der Röhre wurde von sterilisirter Baum-

---

[1]) Archiv f. Pharm. 1886, XIII, 16.

[2]) Diese Berichte XIX, Ref. 363.

[3]) Rev. d'Hyg. 1886, 506.

[4]) R. J. Petri. Ueber die Methoden der modernen Bacterienforschung. Hamburg, 1887.

wolle umgeben und beim Abzapfen durch einen Propf Baumwolle geschoben, welcher die Oeffnung der, vor dem Versuche sterilisirten und mit Koch'scher Nährgelatine gefüllten Reagirröhre abschloss. Bei jedem der in dieser Abhandlung erwähnten Versuche wurden je zwei mit Nährgelatine gefüllte und sterilisirte Röhren mit 10 Tropfen Wasser, die eine mit filtrirtem, die andere mit unfiltrirtem, versetzt. Die Resultate sind für das durch Sand filtrirte Wasser im Folgenden zusammengestellt.

Es diente für den I. Versuch relativ reines, für den II. und III. Versuch sehr bacterienreiches Quellwasser.

Resultate nach:	24 Stunden	3 Tagen	1 Woche	2 Wochen	1 Monat	2 Monaten
I. Temp. 7—10°C. Unfiltrirtes Wasser	Steril	5 Kolonien	35 Kolonien, Gelatine $^1/_{12}$ flüssig	Zahlreiche Kolonien, Gelatine $^1/_{10}$ flüssig	Gelatine $^1/_6$ flüssig, fluorescirend	Gelatine $^1/_3$ flüssig, fluorescirend
Filtrirtes Wasser	Steril	Steril	2 Kolonien	2 Kolonien	2 Kolonien	2 Kolonien Gelatine ganz fest
II. Temp. 8—12°C. Unfiltrirtes Wasser	12 Kolonien	40 Kolonien $^1/_{10}$ flüssig	Zahlreiche Kolonien, $^1/_9$ flüssig	Gelatine ganz flüssig, fluorescirend		
Filtrirtes Wasser	Steril	Steril	3 Kolonien	10 Kolonien	10 Kolonien, Gelatine fest und klar	
III. Temp. 7—12°C. Unfiltrirtes Wasser	8 Kolonien	Zahlreiche Kolonien, $^1/_4$ flüssig	Gelatine ganz flüssig, stark fluorescirend			
Filtrirtes Wasser	Steril	Steril	4 Kolonien	11 Kolonien	14 Kolonien, Gelatine fest und ganz klar.	

Wir sehen also, dass Seesand zwar die Mehrzahl der Mikroorganismen, aber nicht alle, zurückhält. Der Sand übt auch eine gewisse wenn auch geringe, chemische Wirkung auf das Wasser aus. Wie weit diese chemische Reinigung durch Sand und andere Filtrirmaterialien geht, ist zur Zeit noch nicht völlig bekannt, doch bin ich mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigt und hoffe darüber später zu berichten.

Mit Asbest- oder sogenannten Mikromembranfiltern hat H. Das[1]) Versuche angestellt und er schliesst daraus, dass diese Filter zur Entfernung der Bacterien ganz untauglich sind. Prof. Weichselbaum[2])

[1]) H. Das. Hetonvermogen van Asbestfilters om micro-organismen ent druckwoter to verwideren. Inaug.-Dissert. Utrecht 1887.

[2]) F. Breyer. Der Mikromembranfilter. Wien. 1885.

in Wien dagegen fand, dass die Filter von Breyer alle Mikroorganismen und Keime vollständig entfernen. In der 59. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Berlin, Section für Hygiéne hat Plagge aus Berlin über diesen Gegenstand berichtet[1]). Er fand, dass Filter aus comprimirtem Asbest in der That eine Zeit lang völlig keimfreies Wasser zu liefern im Stande sind.

Von mir wurden die Filter von Chamberland-Pasteur und von Maignen sowohl bacteriologisch wie chemisch untersucht.

Bei den Versuchen mit dem Chamberland-Filter wurde die »Bougie« von mir genau gereinigt und sterilisirt durch Ausspülen mit sterilisirtem Wasser und Erhitzen während 3 Stunden im Dampfsterilisator. Im Uebrigen geschah die bakteriologische Untersuchung wie bei den Versuchen I—III. Für den Versuch IV und V wurde weniger, für VI bis VIII stärker verunreinigtes Wasser gewählt.

Resultate nach:	24 Stunden	3 Tagen	1 Woche	2 Wochen	1 Monat	2 Monaten
IV. Temp. 9—15°C. Unfiltrirtes Wasser	Steril	2 Kolonien	9 Kolonien	30 Kolonien 1/10 flüssig,	1/5 flüssig, fluorescirend	1/3 flüssig, fluorescirend
Filtrirtes Wasser	Steril	Steril	1 Kolonie	4 Kolonien	4 Kolonien	4 Kolonien Gelatine fest u. klar
V. 2. Versuch zur Kontrolirung von IV	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril, Gelatine fest u. klar
VI. Temp. 9—15°C. Unfiltrirtes Wasser	5 Kolonien	18 Kolonien	50 Kolonien 1/8 flüssig	Zahlreiche Kolonien, 1/5 flüssig	1/2 flüssig	ganz verflüssigt, fluorescirend
Filtrirtes Wasser	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril, Gelatine fest u. klar
VII. Temp. 10—15° C. Unfiltrirtes Wasser	wie beim VI. Versuch.					
Filtrirtes Wasser	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril, Gelatine fest u. klar

VIII.
Das Wasser vom VI. Versuch wurde während 2 Monaten täglich 6—8 Stunden durch das Filter filtrirt und dann mit Nährgelatine wie oben geprüft. Resultate wie beim VI. und VII. Versuch.

[1]) Chem. techn. Ztg. 1886, 854.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass die Filter von Chamberland-Pasteur Bakterien und Keime aus dem Wasser zurückhalten, und aus dem letzten Versuch, dass sie ihre Leistungsfähigkeit wenigstens während 2 Monaten behaupten. Wie lange überhaupt ihre Wirkung dauert, ist nicht von mir bestimmt worden. Indessen haben viele Untersucher, wie Plagge, Hueppe, Wolffhügel u. a. gezeigt, dass auch die Chamberland-Filter keineswegs dauernd keimfreies Wasser zu liefern im Stande sind [1]). Ein erschwerender Umstand bei diesen Filtern ist aber, dass sie nur unter Druck und nur sehr langsam filtriren.

Auch haben sie gar keine chemisch reinigende Wirkung auf das Wasser, wie aus dem folgenden Versuch mit dem Chamberland-Filter hervorgeht.

IX. Milligramm pro Liter von:	Trocken-Substanz 110° C.	Reducirtes Kalium-permanganat	Organische Substanz (berechnet)	Chlor	Ammoniak	Salpetrige Säure	Kalk und Magnesia	Eisen
Unfiltrirtem Wasser	770	12.2	61.0	142	0.8	viel	195	viel
Filtrirtem Wasser .	745	11.9	59.5	142	0.8	viel	195	viel

Die chemische Wirkung ist also unbedeutend. Man hat deshalb noch ein Chamberland-Filter im Handel eingeführt, welches mit gekörnter Knochenkohle gefüllt ist und nicht nur bacteriologisch, sondern auch chemisch reinigend wirken soll. Ich habe die chemische Leistung dieser Filter geprüft und folgende Resultate bekommen:

Milligramm pro Liter von:	Trocken-Substanz 110° C.	Reducirtes Kalium-permanganat	Organische Substanz (berechnet)	Chlor	Ammoniak	Salpetrige Säure	Kalk und Magnesia	Eisen
X.								
Unfiltrirtem Wasser	795	12.3	61.5	145	0.8	anwesend	196	viel
Filtrirtem Wasser	350	2.4	12.0	145	0.5	anwesend	75	wenig
XI.								
Unfiltrirtem Wasser	1359	14.5	72.5	130	0.9	viel	310	viel
Filtrirtem Wasser	670	3.5	17.5	128	0.3	weniger	120	wenig

Diese kohlenhaltigen Filter üben also wirklich eine nicht unbeträchtliche chemisch reinigende Wirkung auf das Wasser aus, zunächst

[1]) Chem. techn. Zeitung 1886, S. 854.

auf die festen Bestandtheile, die organischen Substanzen, den Kalk und die Magnesia; zum Teil auch auf das Ammoniak und die Nitrite. Auf die Chloride ist das Filter ganz ohne Wirkung. Die Eisenreaction wird sehr verringert, wenn auch nicht ganz aufgehoben. Auch Blei wird von diesem Filter zurückgehalten.

Das gewöhnliche Hausfilter von Maignen, »Cottage« genannt, besteht aus einem mit Asbestring bekleideten, konischen Filtrirrahmen, der, von einer äusserst feinen und compacten Masse, dem pulverigen »Carbo-calcis« bedeckt und in einem thönernen Cylinder befestigt wird. Dieser ist weiter mit körnigem »Carbo-calcis angefüllt und in einem grösseren thönernen Fass mit Ablasshahn aufgehängt.

Die bacteriologische Wirkung dieser Filter wurde u. a. von Das [1]) untersucht. Er fand, dass dieses Filter die »Bacterien« oder ihre Keime ohne Ausnahme durchliess und spricht demzufolge dem Maignen-Filter jede bacteriologische Reinigung des Wassers ab.

Dieser Ausspruch stimmt indess nicht mit den Versuchen von Plagge [2]) für Asbestfilter und von Frankland [3]) für Thierkohle. Auch ist Maignen's Filter gar nicht zu den eigentlichen Asbestfiltern zu rechnen, indem hier der Asbest nicht comprimirt ist und nur als Unterlage dient für das äusserst feine carbo-calcis. Im übrigen ist das »Cottage«-Filter sehr schwer vollständig zu sterilisiren, ohne der Luft Zutritt zu gewähren, und hatte der steinerne Cylinder bei den Versuchen von Das bald Risse bekommen, während er, beim Versuch mit einem neuen Filter, dieses nur sterilisirte durch Hindurchspülen von gekochtem, destillirtem Wasser, was offenbar keine zuverlässige Methode ist.

Ich führte deshalb meine Versuche mit einem, ebenfalls von Maignen construirten, sogenannten »Watch«-Filter aus, welches eine metallene Kapsel mit eingeschlossenem Asbestrahmen und Carbo-calcis ist, also keine Risse bekommen kann und dadurch, wie durch die geringere Grösse, leichter und vollkommener im Ganzen in einem Koch'schen Dampfsterilisator sterilisirt werden kann. Auch kann man, da das filtrirte Wasser durch ein kleines metallenes Röhrchen austritt, dieses durch einen Gummischlauch leicht mit einem sterilisirten Glasröhrchen zum Abzapfen in die Gelatineröhren verbinden.

Die Sterilisirung geschah unter der grössten Garantie für vollkommenen Abschluss der Luftbakterien. Erst wurde das Filter während 2 Tagen mit sterilisirtem, destillirtem Wasser ausgespült, dann in einem Dampfsterilisator aufgehängt und während 3 Stunden in strömendem Wasserdampf von 100° C. erhitzt. Danach wurde das untere Ausflussröhrchen gleich mit einem sterilisirten Gummischlauch verbunden,

[1]) H. Das, a. a. O.
[2]) Chem. techn. Zeit. 1886, 54.
[3]) Rev. d'Hyg. 1886, 506.

in welchem sich ein ausgeglühtes, unten zugeschmolzenes und ganz von sterilisirter Baumwolle umgebenes Glasröhrchen befand, dessen Spitze beim Abzapfen in die Gelatineröhren abgebrochen wurde. Im übrigen war das Verfahren wie bei den vorigen Versuchen. Für den XII. Versuch diente ziemlich reines Quellwasser, für die Versuche XIII bis XVII. das sehr unreine Wasser vom VI. Versuch. Die Resultate waren wie folgt:

Resultate nach:	24 Stunden	4 Tagen	1 Woche	2 Wochen	1 Monat	2 Monaten
XII. Temp. 9—15° C. Unfiltrirtes Wasser	Steril	3 kleine Kolonien	8 Kolonien, Gelatine wenig verflüssigt	20 Kolonien, Gelatine 1/8 flüssig	Gelatine 1/5 flüssig	Gelatine 1/2 flüssig
Filtrirtes Wasser	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril, Gelatine vollkommen fest und klar
XIII. Temperatur 10—15° C. Unfiltrirtes Wasser	2 Kolonien	25 Kolonien, oben Trübung	Viele Kolonien, 1/12 flüssig	1/3 flüssig	3/4 flüssig, Bodensatz	Gelatine ganz flüssig fluorescirend
Filtrirtes Wasser	Steril	Steril	Steril	1 kleine Kolonie	1 Kolonie	1 Kolonie, Gelatine ganz fest und klar
XIV. Wasser wie bei XIII. Filtrirtes Wasser	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril, Gelatine ganz fest und klar
XV. Temp. 8—14° C. Unfiltrirtes Wasser	5 Kolonien	30 Kolonien, oben trübe	Viele Kolonien, 1/4 flüssig	1/2 flüssig	Gelatine ganz flüssig, viel Bodensatz	
Filtrirtes Wasser nach 24stündigem Filtriren	Steril	Steril	Steril	Steril	Steril, Gelatine fest und klar	
XVI. Temperatur 10—15° C. Unfiltrirtes Wasser	2 Kolonien	27 Kolonien, Trübung	Zahlreiche Kolonien, 1/3 flüssig fluorescirend	1/2 flüssig, gelber Bodensatz	Gelatine ganz flüssig, viel Bodensatz	
Filtrirtes Wasser nach 10tägigem Filtriren	Steril	Steril	Steril	6 kleine Kolonien	31 Kolonien, oben flüssig	1/3 flüssig

Resultate nach:	24 Stunden	4 Tagen	1 Woche	2 Wochen	1 Monat	2 Monaten
XVII. Filtrirtes Wasser wie bei XVI. nach 10tägigem Filtriren	Steril	Steril	3 Kolonien	15 Kolonien	60—70 Kolonien, 1/7 flüssig	1/9 flüssig, Bodensatz

Aus diesen Versuchen ersehen wir, dass die Filter von Maignen wirklich die Bakterien zurückhalten und zwar im Anfang vollkommen. Im XIII. Versuche wurde nur eine Kolonie gebildet, bei den Versuchen XII bis XIV aber ist die Gelatine noch nach 2 Monaten steril geblieben. Die Leistungsfähigkeit ist aber auch bei diesen Filtern nicht dauernd und sogar von viel kürzerer Dauer als bei denen von Chamberland, wie aus dem XVI. und XVII. Versuche hervorgeht. Indessen ist es eben ein grosser Vortheil der Filter von Maignen, dass sie durch eine einfache und wenig kostspielige Manipulation erneuert, gereinigt und frisch beschickt werden können, und da man das Filter nur wenige Stunden jeden Tag, und niemals, wie in den Versuchen, ununterbrochen zum Filtriren benutzt, wird beim Watchfilter eine wöchentliche Reinigung und bei den grösseren Filtern eine monatliche wohl genügend sein. Diese Filter haben weiter den entschiedenen Vortheil, dass die Schnelligkeit der Filtration viel grösser ist, als bei den Chamberland-Filtern.

Sehr beachtenswerth ist noch die wichtige chemische Reinigung, welche die Filter von Maignen auf das Wasser ausüben. Folgende Zahlen für nicht filtrirtes und durch das Maignen-Filter filtrirtes Wasser mögen den Leser darüber belehren.

Milligramm pro Liter von:	Trocken-Substanz 110° C.	Reducirtes Kalium-permanganat	Organische Substanz (berechnet)	Chlor	Ammoniak	Salpetrige Säure	Kalk und Magnesia	Eisen
XVIII.								
Unfiltrirtem Wasser	647	7.4	37	31.9	0.2	Spur	207.5	wenig
Filtrirtem Wasser	236	0.6	3	29.0	0.1	Spur	52.5	nihil
XIX.								
Unfiltrirtem Wasser	1265	14.0	70	125	0.9	viel	310	viel
Filtrirtem Wasser	460	0.9	4.5	125	0.3	weniger	65	nihil
XX.								
Unfiltrirtem Wasser	1230	12.6	63	93	0.5	viel	219	viel
Filtrirtem Wasser	420	0.7	3.5	90	0.2	weniger	50	nihil

In der chemischen Wirkung ist also das Maignen-Filter dem Filter von Chamberland weit überlegen. Die feste Substanz wird auf etwa $^1/_3$ vermindert, Ammoniak und salpetrige Säure werden, wenn auch nicht vollkommen entfernt, doch erheblich verringert und sehr beachtenswerth ist die fast vollkommene Entfernung der organischen Substanzen und die vollständige Entfernung des Eisens. Ebenso wird Blei von diesem Filter vollkommen zurückgehalten. Eine concentrirte Lösung von Bleiacetat, welche mit Schwefelwasserstoff einen starken schwarzen Niederschlag gab, zeigte nach dem Filtriren keine Spur einer Bleireaction. Auf die Chloride scheint auch dieses Filter ohne Wirkung zu sein.

Das Maignen-Filter verdient auch noch in einer anderen Beziehung unsere Beachtung, und zwar zum Entkalken und Weichermachen von hartem Wasser. Die obigen Zahlen zeigen, dass etwa $^3/_4$ oder mehr von dem Kalk- und Magnesiagehalte entfernt wird.

Zütphen (Holland).

---

306. Robert Otto und Wilhelm Otto: Ueber die Einwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen auf trihalogensubstituirte Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der Eine von uns hat kürzlich in Veranlassung einer Veröffentlichung des Hrn. Emil Fromm[1]), wonach aus den Halogensubstituten der dem Typus:

$$\begin{matrix}\acute{R}\\H\end{matrix}\!\!>\!C:(SO_2\acute{R})_2 \text{ oder } H_2:C:(SO_2\acute{R})_2$$

angehörenden Disulfone durch kochende Kalilauge die Sulfone leicht regenerirt werden, ein Gesetz entwickelt, welches sich auf Grund von Versuchen ergeben hat, über die Hr. Engelhardt im Begriffe steht, ausführlichen Bericht zu erstatten[2]). Nach diesem Gesetze tauschen Dihalogensubstitute von Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und

---

[1]) Zur Kenntniss der Disulfone; diese Berichte XXI, 185.

[2]) Robert Otto: Ueber den Vorgang bei der Bildung von Monosulfonen aus deren Monohalogensubstituten und sulfinsauren Salzen sowie Alkoholaten. Diese Berichte XXI, 652. Auch R. Otto: Zur Kenntniss des Methylenchlorphenylsulfons. Diese Berichte XXI, 658.

deren Ester, welche die Halogenatome an ein Kohlenwasserstoffatom gebunden enthalten, bei Einwirkung von sulfinsaurem Alkali nur das eine jener gegen $\dot{R}SO_2$ aus, für das zweite Halogenatom aber bei Gegenwart von Wasser Wasserstoff ein [1]). Diese eigenthümliche und seltene Art von Reduktion findet darin ihre Erklärung, dass gleichzeitig ein Oxydationsprocess vor sich geht, bei welchem sogar ein Theil des zurückgebildeten Sulfons unter Entstehung von Schwefelsäure zerstört wird. So reagiren z. B. Methylenjodphenylsulfon: $CH_2J.SO_2C_6H_5$ und benzolsulfinsaures Natrium in Weingeist aufeinander unter Bildung von Methylphenylsulfon, Phenylsulfhydrat, Phenyldisulfid, Aethyläther, Jodwasserstoffsäure, freiem Jod, Benzolsulfonsäure, Jodnatrium, jodsaurem Natrium, benzolsulfonsaurem Natrium und Natriumsulfat. Diesem Gesetze entsprechend verhält sich auch benzolsulfinsaures Natrium gegen das Dibromsubstitut des Monophenylsulfonacetons: $CH_2.SO_2C_6H_5.CO.CHBr_2$. Dieses wird durch das sulfinsaure Salz keineswegs in das entsprechende Diphenylsulfonsubstitut, d. i. Triphenylsulfondimethylaceton: $CH_2.SO_2C_6H_5.CO.CH:(SO_2C_6H_5)_2$, sondern in symmetrisches Diphenylsulfonaceton: $CH_2.SO_2C_6H_5.CO.CH_2.SO_2C_6H_5$, unter Bildung von Bromnatrium und benzolsulfonsaurem Natrium übergeführt.

Naturgemäss warf sich nun die weitere Frage nach dem Verhalten von trihalogensubstituirten Verbindungen, in welchen die Halogene an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, gegen sulfinsaure Alkalien auf und so haben wir denn das Verhalten der sulfinsauren Salze zunächst gegen Chloroform, Methylchloroform und Benzotrichlorid durch Versuche festgestellt. Es möge uns gestattet sein, über diese im Nachstehenden Bericht zu erstatten.

---

[1]) Für die α-Dihalogensubstitute der Propionsäure ist das Gesetz so zu verstehen, dass — wie unten gezeigt werden wird — ein Disulfon entsteht, aber nicht das dem Substitute entsprechende Aethylidendiphenylsulfon, $CH_3.CH(SO_2C_6H_5)_2$, sondern das symmetrische Aethylendiphenylsulfon, so dass also nur das eine Phenylsulfonradikal an diejenige Stelle tritt, welche das ersetzt werdende Chloratom in der ursprünglichen Verbindung einnimmt, das zweite aber für ein Wasserstoffatom der Methylengruppe eintritt, wahrscheinlich nachdem zuvor auf dem Wege molekularer Umlagerung aus: $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \end{array}\!\!\begin{array}{l} H \\ Cl \\ SO_2C_6H_5 \end{array}$ die isomere Verbindung: $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ C \end{array}\!\!\begin{array}{l} H_2 \\ \\ SO_2C_6H_5 \end{array}$ gebildet wurde. Diese hat den Charakter eines Alkoholchlorids und giebt mit benzolsulfinsaurem Natrium leicht Aethylendiphenylsulfon, jene wird durch das Agens zu Aethylphenylsulfon reducirt. Näheres hierüber demnächst bei ausführlicher Mittheilung der Versuche von Hrn. Engelhardt.

I. Chloroform und benzolsulfinsaures Natrium.

Die Verbindungen wirken weder unter gewöhnlichem Druck, noch in geschlossener Röhre auf einander ein. Sie wurden im Verhältniss von 1 Mol. zu 3 Mol. in einer Röhre eingeschlossen in Weingeist 8 Stunden auf beiläufig 160° erhitzt. Es hatte sich auch nicht die kleinste Menge Chlornatrium gebildet, wie überhaupt die Verbindungen völlig unverändert in der weingeistigen Lösung enthalten waren.

II. Methylchloroform und benzolsulfinsaures Natrium.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Verbindungen unter gewöhnlichem Druck bei Wasserbadwärme in alkoholischer Lösung nicht aufeinander einwirken, wurden dieselben im Verhältniss von 1 Mol. zu 3 Mol. in Weingeist gelöst in geschlossener Röhre auf beiläufig 130—140° 8 Stunden erhitzt. Nun hatte Reaction stattgefunden. Nachdem von der sauer reagirenden Flüssigkeit, die deutlich nach Phenylsulfhydrat roch, der Alkohol durch Erwärmen grösstentheils entfernt war, schied sich auf Zusatz von Wasser eine reichliche Menge eines krystallinischen Productes — X — ab, das im wesentlichen aus Aethylendiphenylsulfon: $\begin{matrix} CH_2 . SO_2 C_6 H_5 \\ CH_2 . SO_2 C_6 H_5 \end{matrix}$, bestand und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unschwer in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden konnte. Es bildete dann kleine glänzende Nadeln, die bei 179—180° schmolzen und sich als identisch erwiesen mit dem Sulfon, welches der Eine von uns durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Aethylenbromid erhalten und in Gemeinschaft mit A. Damköhler eingehend untersucht hat [1]).

Durch Einwirkung von wässeriger Kalilauge z. B. wurde es unter Abspaltung der einen Gruppe $C_6H_5SO_2$ als Sulfinsäuresalz in Phenylsulfonäthylalkohol: $C_6H_5SO_2 . CH_2 . CH_2OH$ verwandelt, welcher seinerseits durch Behandlung mit Benzoylchlorid leicht in den bei 124—125° schmelzenden Benzoësäureester: $\begin{matrix} C_6C_5SO_2 . CH_2CH_2 \\ C_7H_5O \end{matrix}\Big\}O$ übergeführt werden konnte. Das Filtrat von dem Wasserunlöslichen — X — enthielt, ausser Chlornatrium und kleinen Mengen Natriumsulfat, freie Benzolsulfonsäure und benzolsulfonsaures Natrium. Das daraus dargestellte Sulfonsäuresalz gab mit Phosphorchlorid ein öliges Chlorid, welches durch wässriges Ammoniak sich leicht in bei 149° schmelzendes Benzolsulfonsäureamid verwandeln liess.

---

[1]) Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XXI, 171 und 321.

Demnach verläuft die Reaction im wesentlichen nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}Cl_3 \end{matrix} + 3\,C_6H_5NaSO_2 + H_2O = \begin{matrix} CH_2 . SO_2C_6H_5 \\ \dot{C}H_2 . SO_2C_6H_5 \end{matrix} + 3\,NaCl + C_6H_5SO_3.$$

Aus dem Methylchloroform entsteht somit bei Wechselwirkung mit sulfinsaurem Alkali allerdings ein Diphenylsulfonsubstitut, indem für zwei Chloratome des Methylchloroforms zwei Alkylsulfonradicale, für das dritte Chloratom ein Wasserstoffatom eingetauscht werden, aber es ist zu bemerken, dass nur das eine Alkylsulfonradical an diejenige Stelle tritt, welche das ersetzt werdende Chloratom in der Muttersubstanz einnimmt, dass das andere hingegen in die Methylengruppe eintritt. So resultirt denn in Folge einer Atomwanderung ein Sulfon, welches als ein Substitut der Verbindung: $CH_2Cl . CHCl_2$, oder, directer, des Aethylenchlorids, $\begin{matrix} CH_2Cl \\ \dot{C}H_2Cl \end{matrix}$, angesehen werden kann, das symmetrische Aethylendiphenylsulfon, $\begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ \dot{C}H_2SO_2C_6H_5 \end{matrix}$.

Im Grunde genommen findet hiernach ein Vorgang statt, welcher dem in der früheren Mittheilung entwickelten, zwischen Dihalogensubstituten, welche die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, und sulfinsauren Salzen sich vollziehenden analog ist. Wie sich nur eins von den Chloratomen jener Verbindungen durch RSO_2 bei Einwirkung von sulfinsauren Salzen ersetzen lässt, das andere aber, indem gleichzeitig ein Oxydationsprocess sich vollzieht, gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, so tritt auch nur an die Stelle des einen der drei Chloratome der in Rede stehenden Trisubstitute RSO_2, an die Stelle der beiden anderen aber eine äquivalente Menge Wasserstoff, so dass das Radical CCl_3 in $CH_2C_6H_5SO_2$ verwandelt wird. Für den neben diesem Processe sich vollziehenden Oxydationsvorgang spricht das nachgewiesene Vorkommen von Schwefelsäure und Benzolsulfonsäure unter den Producten der Einwirkung von Methylchloroform und benzolsulfinsaurem Natrium, sowie auch die geringe Ausbeute an Aethylendiphenylsulfon.

Eine ähnliche interessante molekulare Umlagerung hat Hr. Engelhardt bei seinen Versuchen der Einwirkung von α-dichlorpropionsaurem Natrium und benzolsulfinsaurem Natrium beobachtet. Beide Verbindungen zersetzen sich in wässriger Lösung unter Bildung von namhaften Mengen Aethylendiphenylsulfon und unter Austritt von Kohlendioxyd, gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}Cl_2 \\ \dot{C}OONa \end{matrix} + 2\,C_6H_5NaSO_2 + H_2O = \begin{matrix} CH_2SO_2C_6H_5 \\ \dot{C}H_2SO_2C_6H_5 \end{matrix} + 2\,NaCl + NaHCO_3.$$

Wenn, wie wir angenommen haben, die Bildung eines Disulfons, des Aethylendiphenylsulfons, aus Aethylchloroform und benzolsulfinsaurem Natrium, wesentlich auf die Möglichkeit einer Atomwanderung zurückgeführt werden darf, so musste bei Wechselwirkung dieses Salzes mit einem Trihalogensubstitute, welches die Bedingungen zu einer solchen Atomwanderung nicht bietet, ein Monophenylsulfonsubstitut resultiren. Und dem ist in der That so. Lässt man benzolsulfinsaures Natrium auf Benzotrichlorid, $C_6H_5 . CCl_3$, einwirken, so entsteht schliesslich Benzylphenylsulfon, $C_6H_5 . CH_2SO_2C_6H_5$, keineswegs aber ein Diphenylsubstitut von der Formel:

$$C_6H_5SO_2C_6H_4 . CH_2 . SO_2C_6H_5.$$

III. Benzotrichlorid und benzolsulfinsaures Natrium.

Die Verbindungen wurden im Verhältniss von 1 Mol. zu 3 Mol. in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Es schied sich alsbald reichlich Chlornatrium ab, indem die Flüssigkeit gleichzeitig stark saure Reaction annahm, Lakmus anfangs röthete, dann bleichte. Zur Neutralisation der entstehenden freien Sulfinsäure u. s. w. wurde von Zeit zu Zeit Aetznatron hinzugefügt. Als nach einigen Tagen die Flüssigkeit neutral blieb, wurde dieselbe mit Wasser versetzt und so lange der Destillation unterworfen, als mit den Wasserdämpfen noch Oeltropfen übergingen. Das in Wasser Unlösliche des Destillates bestand aus unverändert gebliebenem Benzotrichlorid, etwas Thiophenol, namentlich aber aus Benzaldehyd. Letzteres liess sich in dem Producte durch Stehenlassen desselben an der Luft leicht nachweisen. Es schied in Folge der Oxydation Benzoësäure in reichlicher Menge ab. Der wässerige Destillationsrückstand enthielt, ausser einem wasserunlöslichen krystallinischen Producte — X — benzolsulfinsaures und benzolsulfonsaures Natrium, benzoësaures Natrium und schwefelsaures Natrium. Die Benzolsulfinsäure wurde durch die Mercaptanreaction, die Benzolsulfonsäure durch Ueberführung in ihr Chlorid und Amid, die Benzoësäure durch Ausziehen der schwefelsauren Lösung mit Aether und Destillation mit den Wasserdämpfen nachgewiesen. Sie schmolz bei 120°. Das in Wasser unlösliche Product — X — wurde durch fractionirte Krystallisation in einen bei 147° schmelzenden halogenfreien Antheil und mehrere andere chlorhaltige Producte zerlegt.

Die erste dieser Fractionen bildete glasglänzende Nadeln mit pyramidalen Endflächen und grade auslöschend, deshalb wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehörend. Sie schmolzen bei 146—147°, waren in Wasser nicht, reichlich dagegen in siedendem Alkohol löslich und erwiesen sich als Benzylphenylsulfon: $C_6H_5 . CH_2 . SO_2C_6H_5$. Dieselbe Verbindung erhielten wir synthetisch durch Erhitzen äquimole-

cularer Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid während einiger Stunden in Alkohol am Rückflusskühler, nach Gleichung:

$$C_6H_5NaSO_2 + C_6H_5 . CH_2Cl = NaCl + C_6H_5 . CH_2 . SO_2C_6H_5$$ [1].

Was die anderen Fractionen anbelangt, welche aus dem wasserunlöslichen Reactionsproduct — X — abgeschieden wurden, so waren diese, wie gesagt, chlorhaltig und bestanden unzweifelhaft aus Gemengen von Benzylphenylsulfon und dessen Mono- und Dihalogensubstitute. Eine dieser Fractionen, die, aber nicht glatt, bei 169° schmolz[2], enthielt 18.9 pCt. Chlor. $C_6H_5 . CCl_2 . SO_2C_6H_5$ verlangt 23.6 pCt. und $C_6H_5 . CClH . SO_2C_6H_5$ 13.3 pCt. Chlor.

Die Annahme, dass hier solche Gemenge vorlagen, wird nun dadurch bewiesen, dass sich dieselben durch Behandlung mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung unschwer zu bei 147° schmelzendem Benzylphenylsulfon reduciren liessen, wobei ein Theil des regenerirten Sulfons unter Bildung von Schwefelsäure zerstört wurde (s. oben). Die Ausbeute an Benzylphenylsulfon war demnach hier eine geringe, wie auch die Menge dieser Verbindung, welche unmittelbar aus dem wasserunlöslichen Producte X der Wechselwirkung von Benzotrichlorid und sulfinsaurem Salze isolirt werden konnte, aus gleichem Grunde begreiflich keine grosse sein konnte.

Hiernach lässt sich der Vorgang bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium und Benzotrichlorid, wenn man, der Vereinfachung halber, annimmt, dass sich die Oxydation lediglich auf das sulfinsaure Salz erstreckt, und dass dabei nur Sulfonsäure entsteht, in die Gleichung einkleiden:

$$C_6H_5 . CCl_3 + 3\,C_6H_5NaSO_2 + 2\,H_2O = 3\,NaCl + C_6H_5 . CH_2 . SO_2C_6H_5 + 2\,C_6H_6SO_3.$$

Die mitgetheilten Beobachtungen genügen, um zu entnehmen, dass es unmöglich ist, aus trihalogensubstituirten Kohlenwasserstoffen, welche die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gelagert enthalten,

[1]) Vergl. R. Otto: Neue Synthese von Sulfonen. Diese Berichte XIII, 1272. — Mittelst Aluminiumchlorid (Otto und Beckurts: Synthese aromatischer Sulfone aus den Chloranhydriden von Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen; diese Berichte XI, 2066) aus Benzylsulfonchlorid: $C_6H_5CH_2SO_2Cl$ (Otto und Lüders: Beiträge zur Kenntniss schwefelhaltiger Benzylverbindungen; diese Berichte XIII, 1283) und Benzol haben wir das Sulfon nicht erhalten können. Es resultirte ausser grossen Mengen harziger Producte nur ein dickölige, schwach nach Diphenyl riechendes Product.

[2]) Sie fing schon bei 150° etwa an zu schmelzen und bestand aus milchweissen Krystallkrusten, die erst bei 120facher Vergrösserung doppeltbrechende, schiefrhombische Blättchen erkennen liessen.

durch Einwirkung von sulfinsaurem Alkali Trisulfone zu erhalten, dass dabei vielmehr nur an die Stelle des einen Halogenatoms RSO_2 tritt, die beiden anderen Halogenatome aber durch Wasserstoff ersetzt werden, im Falle eine Atomwanderung, wie beim Benzotrichlorid, unmöglich ist[1]). Kann eine solche stattfinden, wie beim Methylchloroform, so entsteht ein Disulfon, in diesem Falle Aethylendiphenylsulfon. Das Eingangs dieser Mittheilung für die Dihalogensubstitute nochmals ausgesprochene Gesetz greift demnach auch für die Trihalogensubstitute Platz, falls diese, wie jene, die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gelagert enthalten.

Bemerkenswerth ist endlich noch, dass, während sulfinsaurem Alkali gegenüber die drei Chloratome im Chlorofom nicht reactionsfähig sich erwiesen, sie im Methylchloroform und in noch höherem Grade im Phenylchloroform, dem Benzotrichlorid, reactionsfähig sich zeigten. Eine ähnliche ungleiche Reactionsfähigkeit der Chloratome der genannten Verbindungen ergiebt sich aus der theoretisch so bedeutsamen Arbeit von A. Kekulé und J. Busz, durch welche die Existenz von Orthoamiden organischer Säuren nachgewiesen wurde[2]). Es zeigte sich nämlich, dass Piperidin auf Chloroform nur sehr langsam, leichter auf das Methylchloroform, ausnehmend leicht dagegen auf Benzotrichlorid, unter Bildung von Orthopiperidin einwirkt.

---

307. C. Beyer und L. Claisen: Ein Beitrag zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

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

(Eingegangen am 17. Mai.)

In jüngster Zeit ist von mehreren Forschern eine Reihe von Thatsachen mitgetheilt worden, welche übereinstimmend darthun, dass sich unter Umständen die Phenylazo- in die Phenylhydrazidgruppe oder auch umgekehrt die letztere in die erstere umlagern kann: Körper, die aus Diazobenzolchlorid und den Natriumsalzen gewisser Methylen-

---

[1]) Wie oben erwähnt wurde, giebt, in Uebereinstimmung hiermit, sulfinsaures Salz mit dem Dibromsubstitut des Monophenylsulfonacetons nicht das entsprechende Diphenylsulfonsubstitut, sondern symmetrisches Diphenylsulfonaceton.

[2]) Ueber Orthoamide des Piperidins, Diese Berichte XX, 3246.

verbindungen entstehen, haben sich als identisch erwiesen, mit solchen, die aus Phenylhydrazin- und gewissen Keto- oder Aldehydoverbindungen erhalten werden.

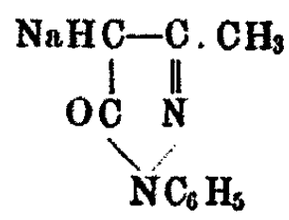
So zeigte R. Meyer im hiesigen Laboratorium, dass das Product aus Diazobenzolchlorid und Natriummalonsäureäther, dem a priori die Formel $C_6H_5N_2 . CH<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2 . C_2H_5\end{matrix}$ beigelegt werden musste, durchaus identisch sei mit der Verbindung, die aus Mesoxalsäureäther und Phenylhydrazin erhalten wird und für die die Formel

$$C_6H_5NH . N{:}C<\begin{matrix}CO_2 . C_2H_5\\CO_2 . C_2H_5\end{matrix}$$

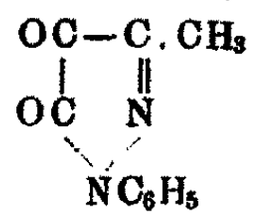
vorauszusetzen war.

Japp und Klingemann erbrachten den Beweis, dass die von ihnen aus Diazobenzolchlorid und Methylacetessigäther dargestellte »Phenylazopropionsäure« nichts anderes sei, als die von E. Fischer aus Phenylhydrazin und Brenztraubensäure erhaltene Phenylhydrazinbrenztraubensäure, und ferner, dass das aus »Benzolazoacetessigäther« entstehende »Benzolazoaceton« keine Azoverbindung, sondern das Hydrazid des von v. Pechmann dargestellten Brenztraubenaldehyds sei.

In allerletzter Zeit bewies Knorr die Identität der aus Diazobenzolchlorid und dem Natriumsalz



erhaltenen Verbindung mit der aus Phenylhydrazin und Rubazonsäure



entstehenden. Für den Phenylazoacetessigäther selbst nimmt V. Meyer deshalb ebenfalls die Hydrazidformel an, weil er an ihm die acidificirende Wirkung des Eintrittes der Phenylazogruppe in organische Verbindungen — die er z. B. beim Phenylazonitromethan constatiren konnte — nicht nur vermisst, sondern sogar den sauren Charakter des Acetessigesters in der Verbindung aufgehoben findet. Die Hydrazidformel bezeichnet er ferner als höchst wahrscheinlich für die Phenylazoderivate der Homologen des Acetessigäthers und des Malonsäureesters. Umgekehrt glaubt Bernthsen aus den tinctoriellen Eigenschaften der aus Acridylaldehyd und Phenylhydrazin entstehenden Verbindung das Vorhandensein der Phenylazogruppe in derselben ableiten zu müssen, wohingegen E. Fischer für die Osazone, zu denen

doch auch das stark färbende Tartrazin zu zählen ist, die Hydrazidformel aufrecht erhält.

Zur Frage nun, ob in den auf zwei verschiedenen Wegen: durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen einerseits oder Phenylhydrazin andererseits erhaltenen und identisch befundenen Verbindungen die Phenylazo- oder Phenylhydrazidgruppe vorhanden, liegt bisher nur eine Experimentaluntersuchung, die oben citirte von Japp und Klingemann vor, welche exact beweisen, dass das Benzolazoaceton wirklich die Hydrazidformel $C_6H_5NH.N:CH.COCH_3$ besitzt. Für alle übrigen Fälle ist diese Frage noch experimentell zu prüfen.

Für einige Verbindungen, die wir durch Wechselwirkung von Diazobenzolchlorid mit den Natriumsalzen einiger β-Diketone und Ketoaldehyde erhielten, konnten wir nun den — wie wir glauben — einwandfreien Beweis erbringen, dass sie wirkliche Benzolazoverbindungen sind, dass also eine Umlagerung in die Hydrazidform nicht stattgefunden hat. Es sind dies die Benzolazoderivate des Acetessigaldehyds, des Acetylacetons und des Dibenzoylmethans. Für die ebenfalls von uns dargestellten analogen Verbindungen des Benzoylaldehyds, des Benzoylacetons, des Benzoyl- und Acetylbrenztraubensäureäthers, die sich physikalisch und chemisch den drei zuerst genannten Körpern gleich verhalten, wird sich die Phenylazoformel wahrscheinlich ebenso beweisen lassen.

Sämmtliche von uns dargestellte Phenylazoderivate sind in Alkali löslich und werden durch Kohlensäure aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Zur Herstellung einer solchen alkalischen Lösung verfährt man am besten so, dass man den betreffenden Azokörper in wenig Alkohol löst, mit viel Wasser verdünnt und zu der entstandenen Emulsion die zur klaren Lösung erforderliche Anzahl Tropfen concentrirter Natronlauge zufügt.

Phenylazoacetessigaldehyd,

$$\begin{array}{c} CH_3CO.CH.CHO \\ | \\ N_2.C_6H_5 \end{array}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird das rohe Natriumsalz des Acetessigaldehyds in Wasser gelöst und langsam unter Eiskühlung mit einer verdünnten Diazobenzolchloridlösung versetzt. Sofort scheidet sich der neue Körper — manchmal zunächst ölig, aber dann bald krystallinisch werdend ab. Die gelbrothe Krystallmasse wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, aus dem beim Erkalten — je nach der Concentration der Lösung — dunkelrothe, wie Azobenzol gefärbte dicke oder heller gefärbte, dünnere Prismen anschiessen. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 118°. Bezüglich der Ausbeute sei bemerkt, dass schon nach Verbrauch der Hälfte der berechneten Menge Diazobenzolchloridlösung eine Fällung nicht mehr erfolgt; man darf daraus

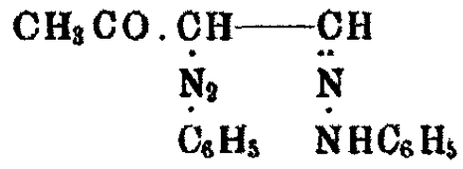
wohl den Schluss ziehen, dass auch in dem rohen Natriumsalz des Acetessigaldehydes nur etwa die Hälfte reinen Salzes enthalten ist.

Die Analyse bestätigt die durch die obige Formel ausgedrückte Zusammensetzung:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	63.17	63.35	63.16	pCt.
H	5.26	5.17	5.26	»
N	14.73	15.07	14.74	»
O	16.84	—	—	»
	100.00.			

Der neue Körper giebt in alkoholischer Lösung mit Kupferacetat eine krystallinische Kupferverbindung.

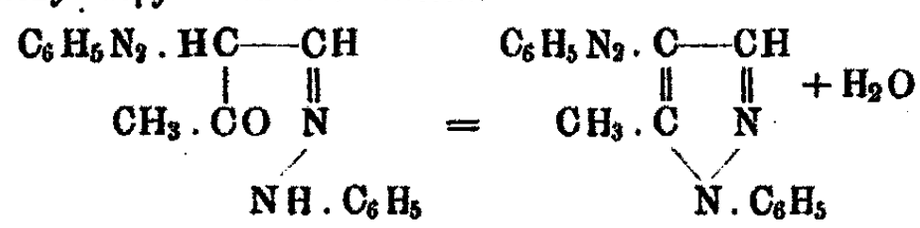
Der Phenylazoacetessigaldehyd verbindet sich sehr energisch mit Phenylhydrazin. Bringt man gleiche Gewichtsmengen der beiden Verbindungen zusammen, so erwärmt sich das Gemisch unter Wasserabscheidung sehr stark, und es entsteht ein fester gelbrother Körper. Leichter und reiner erhält man den Letzteren, wenn man die alkoholische Lösung des Phenylazoacetessigaldehyds mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich schön gelbrothe Nadeln der neuen Verbindung ab, die auch nach nochmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in dem sie sehr schwer löslich sind, den Schmelzpunkt 218° behalten. Die Analyse zeigt, dass die Verbindung die Zusammensetzung des Hydrazides



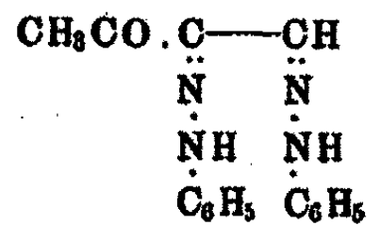
besitzt.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O$	Gefunden		
C	68.57	68.02	68.23	pCt.
H	5.71	5.75	5.88	»
N	20.00	—	—	»
O	5.72	—	—	»
	100.00			

Hatte dieser Körper wirklich die durch obige Formel ausgedrückte Constitution, so musste er bei entsprechender Behandlung ein Molekül Wasser verlieren und wie alle Hydrazide von β-Diketonen ein Phenylazopyrazolderivat liefern.



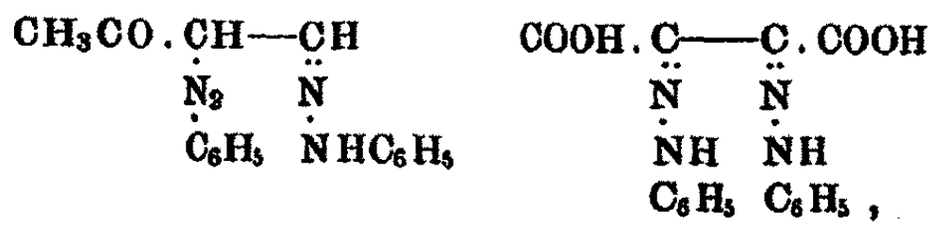
War aber nicht die Phenylazo-, sondern nochmals die Phenylhydrazidgruppe in der Verbindung vorhanden,



so war nicht einzusehen, wie eine solche Wasserabspaltung zu Stande kommen könne. Das Experiment zeigt nun, dass diese Anhydridbildung mit grosser Leichtigkeit stattfindet. Wird das Hydrazid in Eisessiglösung 2—3 Stunden unter Rückfluss gekocht und das Product in Eiswasser gegossen, so erfolgt eine ölige Abscheidung, die alsbald zu mikroskopischen gelben Nadeln erstarrt, die sich schon durch ihre Leichtlöslichkeit in Alkohol als verschieden vom Ausgangsmaterial erweisen. Aus Methylalkohol umkrystallisirt zeigen sie den constanten Schmelzpunkt 112°. In Alkali ist die neue Verbindung unlöslich.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_4$	Gefunden
C	73.28	73.38 pCt.
H	5.34	5.73 »
N	21.37	21.61 »

Die Aehnlichkeit in der Constitution der Phenylhydrazidverbindung des Phenylazoacetessigaldehyds mit der des Tartrazins,



in dem ja vielleicht die Hydrazidgruppe eine Umlagerung in die Azoform erfahren hatte, veranlasste uns, die erstere Verbindung auf ihren Farbstoffcharakter hin zu prüfen. Zu diesem Zweck war es nöthig, eine salzbildende Gruppe in den Atomcomplex derselben einzuführen.

Wir versetzten zu diesem Ende die alkalische Lösung des Phenylazoacetessigaldehyds mit einer alkalischen Lösung von Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure. Es scheidet sich sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, der wahrscheinlich aus dem *p*-sulfosauren Natriumsalz des oben beschriebenen Hydrazides besteht. — Es hat sich nun herausgestellt, dass dieser Körper im schwefelsauren Bade zwar in der Nüance des Tartrazins, jedoch bedeutend schwächer als dieses färbt.

Phenylazoacetylaceton,

$$CH_3.CO.\underset{\underset{N_2.C_6H_5}{|}}{CH}.COCH_3$$

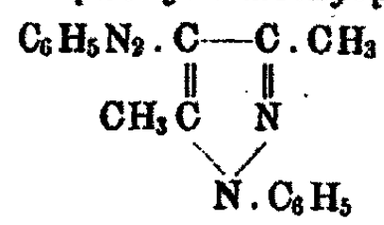
Diese Verbindung wird analog der des Acetessigaldehydes durch Zusammenmischen der wässrigen Lösungen von Acetylacetonnatrium und Diazobenzolchlorid dargestellt. Es scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag ab, der auf Thontellern getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Bei richtiger Concentration der Lösung scheidet sich der neue Körper in prachtvollen, mehrere Centimeter langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 90° ab.

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_2$	Gefunden		
C	64.70	64.14	64.37	pCt.
H	5.88	6.18	6.11	»
N	13.72	13.88	—	»
O	15.70	—	—	»
	100.00			

Diese Verbindung ist isomer mit der von Japp und Klingemann aus »Benzolazoaceton« durch Acetyliren dargestellten Verbindung:

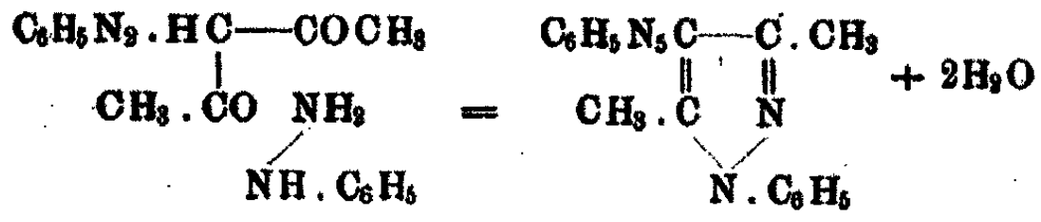
$$CH_3CO.CH:N.\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CO}{|}}{N}}.C_6H_5$$

Phenylazophenyldimethylpyrazol,



Dieser Körper lässt sich leicht aus Phenylazoacetylaceton und Phenylhydrazin darstellen. Die Isolirung der intermediären einfachen Phenylhydrazinverbindung wurde diesmal unterlassen. — Werden gleiche Gewichtstheile beider Körper im Oelbade auf 130—140° erhitzt, so bemerkt man das Entweichen von Wasserdämpfen. Hat die Entwicklung derselben aufgehört, so löst man in wenig Alkohol und giesst die Lösung in wässrige Salzsäure. Es scheidet sich eine zähflüssige gelbe Masse ab, die beim Stehen in der Kälte erstarrt. Mit einigen Tropfen Salzsäure — zur Entfernung von Phenylhydrazin — versetzter siedender Alkohol nimmt die Krystallmasse auf und scheidet beim Erkalten schöne gelbe Nadeln von constanten Schmelzpunkt 63° ab. Auch diese Verbindung ist in Alkali unlöslich.

Die allerdings nicht scharfstimmende Analyse lässt keinen Zweifel, dass der Körper nach folgender Gleichung entstanden ist:



	Ber. für $C_{17}H_{16}N_4$	Gefunden
C	73.95	74.70 pCt.
H	5.76	6.88 »
N	20.29	— »
	100.00	

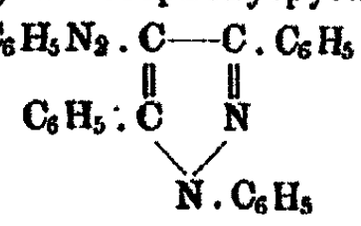
Phenylazodibenzoylmethan,

$$C_6H_5CO.\underset{\underset{N_2.C_6H_5}{|}}{C}H.COC_6H_5$$

Aus der kalt gehaltenen wässrig alkoholischen Lösung des Natriumsalzes vom Dibenzoylmethan fällt verdünnte Diazobenzolchloridlösung den neuen Körper als orangefarbenes Krystallpulver, zuweilen ist die Fällung zunächst harzig. Aus siedendem Alkohol wird die Verbindung in Form schöner gelbrother Prismen vom Schmelzpunkt 153—154° erhalten.

	Ber. für $C_{21}H_{16}N_2O_2$	Gefunden	
C	76.83	76.55	76.76 pCt.
H	4.88	5.09	5.13 »
N	8.53	—	— »
O	9.76	—	— »
	100.00		

Phenylazotriphenylpyrazol,



Zur Darstellung dieser Verbindung werden gleiche Gewichtstheile Phenylazodibenzoylmethan und Phenylhydrazin ½ Stunde auf 120 bis 125° erhitzt, wobei Wasser entweicht. Das Product wird nach dem Erkalten mit Benzol aufgenommen und diese Lösung mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung von Phenylhydrazin ausgeschüttelt. Die filtrirte Benzollösung hinterlässt nach dem Verdunsten eine gelbrothe Krystallmasse, die aus siedendem Alkohol um-

krystallisirt wird. Beim Erkalten schiessen gelbrothe Prismen vom constanten Schmelzpunkt 156—157° an.

Der wenig von demjenigen des Ausgangsmateriales differirende Schmelzpunkt, sowie die äussere Aehnlichkeit des Productes mit Ersterem, liessen uns zunächst annehmen, dass wir es mit unverändertem Phenylazodibenzoylmethan zu thun hätten. Indessen unterscheidet sich von diesem der neue Körper frappant durch seine Unlöslichkeit in Alkali. In Petrol- und Essigäther ist er ferner leichter löslich als das einfache Phenylazoderivat.

	Ber. für $C_{27}H_{20}N_4$	Gefunden
C	81.00	81.42 pCt.
H	5.0	5.33 »
N	14.0	14.15 »
	100.0	

Das Natriumsalz der *p*-Sulfosäure des Phenylazodibenzoylmethans wird durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure an Stelle von Diazobenzolchlorid auf die alkalische Lösung von Dibenzoylmethan erhalten:

$$C_6H_5CO.CHNa.COC_6H_5 + C_6H_4\begin{cases} SO_3 \\ | \\ N_2 \end{cases}$$
$$= C_6H_5CO.\underset{\underset{N_2C_6H_4SO_3Na}{|}}{C}H.COC_6H_5$$

4.5 g Dibenzoylmethan werden in 75 g wässerigem Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 0.5 g Natrium in Alkohol gefügt. Das Gemisch wird abgekühlt und 3.7 g Diazobenzolsulfosäure in kleinen Portionen eingetragen. Die Lösung färbt sich roth und erstarrt bald zu einem Brei von Krystallen, die abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt in prächtigen goldgelben Blättchen erhalten wurden.

Durch Ansäuern der heissen Lösung mit Mineralsäuren wird die freie Sulfosäure erhalten, die beim Erkalten in Form eines gelben kleisterartigen Krystallbreies von mikrokrystallinischen Nädelchen erscheint.

Die Sulfosäure färbt im schwefelsauren Bade Wolle grünstichig gelb.

Analog den beschriebenen Phenylazoderivaten wurden ferner noch dargestellt der

Phenylazobenzoylaldehyd,

$$C_6H_5CO.\underset{\underset{N_2.C_6H_5}{|}}{C}H.CHO$$

Aus Alkohol werden je nach der Concentration gelb bis dunkelrothe Prismen vom Schmelzpunkt 103° erhalten:

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_2$		Gefunden	
C	71.43	71.73	71.91 pCt.
H	4.76	5.06	5.52 »
N	11.11	11.08	— »
O	12.70	—	— »
	100.00.		

Phenylazobenzoylaceton,

$$C_6H_5CO.\underset{\underset{N_2.C_6H_5}{|}}{C}H.COCH_3$$

Aus Alkohol gelbrothe Prismen vom Schmelzpunkt 99°.

Ber. für $C_{16}H_{17}N_2O_2$		Gefunden
N	10.52	10.32 pCt.

Phenylazoacetylbrenztraubensäureäther,

$$CH_3CO.\underset{\underset{N_2.C_6H_5}{|}}{C}H.CO.COOC_2H_5$$

Aus Alkohol gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 115—116°.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_4$		Gefunden
N	10.68	10.44 pCt.

Phenylazobenzoylbrenztraubensäureäther,

$$C_6H_5CO.\underset{\underset{N_2.C_6H_5}{|}}{C}H.CO.COOC_2H_5$$

Gelbrothe Prismen aus Alkohol. Schmelzpunkt 116—117°.

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_4$		Gefunden
N	8.64	8.34 pCt.

308. A. W. Palmer und C. Loring Jackson: Zur Kenntniss des Pentamidobenzols.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit J. F. Wing die Beschreibung [1]) einiger Versuche zur Reduction des symmetrischen Triamidotrinitrobenzols veröffentlicht, welche jedoch bis jetzt das gesuchte Hexamidobenzol nicht geliefert haben. Da die Darstellung grösserer Mengen des Tribromtrinitrobenzols mit einigen Schwierigkeiten verbunden war, schien es am vortheilhaftesten, zuerst das Verhalten des leichter zugänglichen Triamidodinitrobenzols gegen Reductionsmittel zu untersuchen, besonders da diese Reaction das vielgesuchte Pentamidobenzol oder Derivate desselben liefern konnte.

Zu diesem Zweck haben wir das Triamidodinitrobenzol aus Tribromdinitrobenzol vom Schmelzpunkt 192° dargestellt. Es bildet ein amorphes gelbes Product, welches der entsprechenden Trinitroverbindung sehr ähnlich ist und durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in ein farbloses Reductionsproduct übergeführt werden konnte. Um das letztere zu reinigen, wurde es, nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, durch Salzsäure gefällt und der im Exsiccator getrocknete Niederschlag analysirt.

Ber. auf $C_6H(NH_2)_2(NH_3Cl)_3$		Gefunden	
C	27.43	28.11	28.06 pCt.
H	5.33	5.42	5.35 »
N	26.67	27.08	— »
Cl	40.58	40.33	— »

Da die Substanz sich ziemlich leicht unter Schwärzung zersetzt, so stimmen diese Zahlen zur Genüge mit den theoretischen überein. Auch passen sie sehr gut auf ein Salz des Diimidotriamidobenzols

Ber. auf $C_6H(NH)_2(NH_3Cl)_3$	
C	27.64 pCt.
H	4.60 »
N	26.87 »
Cl	40.89 »

Die Substanz bildet ein weisses Pulver, das an der Luft allmählich grau bis braun wird. Unter dem Mikroskop sieht man nur ziemlich grosse dicke rhombische Platten ohne jede Beimischung. Mit Platinchloridlösung giebt die Substanz keinen Niederschlag, sondern nach einiger Zeit wird ein schleimiger Körper, wahrscheinlich ein Oxydationsproduct, abgesetzt.

---

[1]) Proceed. Amer. Acad. XXIII, 144.

Aus diesen Beobachtungen geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Substanz eine homogene ist, aber wir sind noch nicht im Stande den strengen Beweis dafür beizubringen. Hoffentlich wird dieses durch das Studium der Oxydation der Verbindung gelingen, da sie mit Salpetersäure und Eisenchlorid[1]) eine schöne tief purpurne Lösung giebt, die mit überschüssigem Eisenchlorid braune leicht zersetzliche Krystalle abscheidet. Mit dem Studium dieser Reaction sind wir zur Zeit beschäftigt, eine genauere Untersuchung derselben wird jedoch nothwendigerweise längere Zeit in Anspruch nehmen.

Champaign. Ill. und Cambridge, Mass. U.S.A, den 2. Mai 1888.

---

309. C. Loring Jackson und George Dunning Moore: Ueber ein Additionsproduct von Tribromdinitrobenzol und Tetrabromdinitrobenzol.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Als wir vor einigen Monaten Tribromdinitrobenzol aus symmetrischem Tribrombenzol, das blos durch Destillation gereinigt worden war, darstellen wollten, entstand als Hauptproduct ein Körper, welcher in kleinen rhombischen Platten krystallisirte und von den Nadeln des Tribromdinitrobenzols ganz verschieden war. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schmolz diese Substanz constant bei 165° und ergab bei der Analyse Zahlenwerthe, die für ein Additionsproduct von zwei Molekülen Tribromdinitrobenzol mit einem Molekül Tetrabromdinitrobenzol am besten stimmten.

	Berechnet	Gefunden				
für $[C_6HBr_3(NO_2)_2]C_6Br_4(NO_2)_2$		I.	II.	III.	IV.	
Br	61.81	61.46	61.70	61.51	—	pCt.
N	6.49	—	—	—	6.51	»

Eine nähere Untersuchung des von uns angewandten Tribrombenzols zeigte, dass dieser Körper durch eine sehr bedeutende Menge Tetrabrombenzol verunreinigt war. Um die Natur des bei 165° schmelzenden Körpers sicher festzustellen, haben wir folgenden synthetischen Versuch angestellt. Zwei Moleküle Tribromdinitrobenzol wurden mit einem Molekül Tetrabromdinitrobenzol in trockenem Benzol gelöst und die Lösung an der Luft stehen gelassen, bis die Flüssigkeit

---

[1]) R. Nietzki, diese Berichte XX, 2115.

vollständig abgedampft war. Zuerst schied sich eine kleine Menge Tetrabromdinitrobenzol aus, später aber rhombische Blätter, welche das Hauptproduct zu bilden schienen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen sie constant bei 165°. In der That kommt also dieser Substanz die von uns aus den Analysen berechnete Formel zu.

Der Körper ist ziemlich beständig, er kann aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln umkrystallisirt werden, ohne dass Zersetzung stattfindet. Methylalkohol aber, sowie ein Gemisch von Methyl und Aethylalkohol bewirken langsam eine theilweise Zersetzung in die beiden Componenten.

Wir beabsichtigen, uns mit dem weiteren Studium dieses Körpers zu beschäftigen und die Darstellung von Additionsproducten des Tri- resp. Tetrabromdinitrobenzols, von denen mehrere schon in Angriff genommen worden sind, zu versuchen.

Harvard University. Cambridge, Mass., U.S.A., den 16. April 1888.

---

310. Theodor Koenig und Otto von der Pfordten: Untersuchungen über das Titan.

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

(Eingegangen am 16. Mai.)

In seinen »Untersuchungen über das Titan« hat der Eine von uns[1]) die Beobachtung mitgetheilt, dass sich durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Titanchlorid ein fester Körper bildet, welcher sich in überschüssiger Salzsäure auflöst. Nachdem in letzter Zeit bei dem derselben natürlichen Gruppe wie Titan angehörigen Zinn eine Verbindung von Zinnchlorid mit Chlorwasserstoff erhalten und als der Platinchloridchlorwasserstoffsäure analog erkannt worden war[2]), erschien es von Interesse zu untersuchen, ob auch das Titan eine solche Verbindung zu bilden im Stande sei; und es lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe in jenem festen Körper vorläge. Aus diesem Grunde nahmen wir das Studium der Einwirkung von Salzsäure auf Titanchlorid schon vor einem Jahre wieder auf, und veröffentlichen die Resultate jetzt, obwohl noch weitere Versuche über

---

[1]) von der Pfordten, Annalen der Chem. 237, 206.

[2]) R. Engel, diese Berichte XIX, 661 R.; H. Seubert, diese Berichte XX, 793.

Titan im Anschluss daran im Gange sind. Dazu veranlasst uns eine Notiz von Reinhard F. Wagner[1]) über Titansäure und Titanchlorid, welcher demnach ebenfalls sich mit Titan zu beschäftigen begonnen hat. Unsere Versuche haben zu ganz unerwarteten Ergebnissen geführt. Man erhält nämlich keine Verbindung von Titanchlorid mit Chlorwasserstoff, und eine solche scheint überhaupt nicht beständig zu sein. Gasförmige trockene Salzsäure wirkt auf Titanchlorid gar nicht ein; auch beim Hindurchleiten solcher durch eine ätherische oder alkoholische Lösung von Titanchlorid wird kein Körper erhalten, der mehr Chlor enthielte als dieses. Bei Gegenwart von Wasser aber, d. h., wenn man mit concentrirter Salzsäure arbeitet, wirkt nur das Wasser ein und man erhält unter Entweichen von Chlorwasserstoff Verbindungen, welche weniger Chlor als das Titanchlorid und an Stelle des Chlors Sauerstoff oder Hydroxylgruppen enthalten. Man kann also sagen, dass die concentrirte Salzsäure in diesem Falle wie ein in seiner Wirkung geschwächtes Wasser wirkt; der gelöste Chlorwasserstoff hindert nur den völligen Austritt des Chlors, wie er bei Einwirkung von reinem Wasser mit grosser Heftigkeit statthat.

Die entstehenden Körper besitzen leider sehr mangelhaft ausgeprägte physikalische Eigenschaften, zeigen keine Krystallisationsfähigkeit und über ihre Moleculargrösse kann mit Bestimmtheit nichts ausgesagt werden. Es ist möglich, dass dieselben in Wirklichkeit complicirte Anhydride darstellen, welche durch Zusammentritt mehrerer Moleküle entstanden gedacht werden können. Da wir jedoch Kriterien für diese Verhältnisse noch nicht besitzen, so erscheint es zweckmässiger diesen Körpern die einfachsten der Analyse entsprechenden Formeln zu geben, wie man dies in der anorganischen Chemie bei unbekannter Molekulargrösse zu thun pflegt.

Dann kann man am ungezwungensten annehmen, dass Chlor darin durch Hydroxylgruppen ersetzt ist, so dass wir die Körper mit Titanchlorid in folgender Tabelle zusammenstellen können:

$$TiCl_4$$
$$TiCl_3OH$$
$$TiCl_2(OH)_2$$
$$TiCl(OH)_3$$

und demgemäss als Chloride der Titansäure bezeichnen.

Das Trichlorid der Titansäure $TiCl_3OH$ wird leicht erhalten, wenn man die für seine Bildung berechneten Mengen Titanchlorid und Salzsäure auf einander einwirken lässt. Beim Zusammenbringen beider Flüssigkeiten muss man die grösste Vorsicht beobachten, da die Vereinigung unter äusserst heftiger Reaction vor sich

[1]) Diese Berichte XXI, 960.

geht. Nimmt man nur so viel Salzsäure, dass ihr Wassergehalt ein Molekül auf ein Molekül Titanchlorid beträgt, so vereinigen sich beide Flüssigkeiten zu einem festen Körper, dem Trichlorid, nach der Gleichung

$$TiCl_4 + H_2O = TiCl_3OH + HCl.$$

Fügt man zu Titanchlorid allmählich concentrirte Salzsäure, so entsteht das Dichlorid $TiCl_2(OH)_2$ und dieses löst sich in der überschüssigen Salzsäure auf. Derselbe Körper entsteht aber auch, wenn man so wenig Salzsäure anwendet, dass noch etwas Titanchlorid, das sich durch Rauchen an der Luft kennzeichnet, unangegriffen bleibt. Auch wird er, wie später gezeigt wird, bei Einwirkung von möglichst wenig Wasser erhalten.

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiCl_2(OH)_2 + 2HCl.$$

Sowohl das Tri- als das Dichlorid der Titansäure zerfliessen an der Luft und bilden mit dem Wasserdampf das Monochlorid $TiCl(OH)_3$ unter gleichzeitigem Freiwerden von Salzsäuregas, welcher Vorgang in folgenden Gleichungen seinen Ausdruck findet:

$$TiCl_3OH + 2H_2O = TiCl(OH)_3 + 2HCl$$
$$TiCl_2(OH)_2 + H_2O = TiCl(OH)_3 + HCl.$$

Das Monochlorid verändert sich an der Luft nicht weiter. Erwärmt man es aber wochenlang auf dem Wasserbad, so dass der Wasserdampf zutreten kann, so verliert es reichlich Salzsäuregas.

Ist diese Reaction beendigt, so ist jedoch nicht, wie erwartet werden konnte, alles Chlor ausgetreten, und $Ti(OH)_4$ resp. TiO_2H_2 entstanden, sondern ein Theil des Chlors ist noch in der Verbindung. Dieselbe ist in Wasser unlöslich. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure kann ihr das Chlor nicht entzogen werden, wohl aber beim Schmelzen mit Alkalicarbonat. Es ist also jedenfalls nicht in Form eines der eben beschriebenen Körper vorhanden, die sämmtlich in Wasser löslich sind. Die analytischen Zahlen geben keinen Aufschluss über die Zusammensetzung. Titan steht zu Chlor im Verhältniss wie 3 zu 2, so dass sich die gefundenen Werthe durch die Formel $Ti_3O_4Cl_2(OH)_2$ ausdrücken lassen. Wahrscheinlicher ist jedoch die Gegenwart eines Oxychlorides zu vermuthen, wie Troost und Hautefeuille[1]) ein solches von der Formel $Ti_2O_3Cl_2$ dargestellt haben, gemengt mit wasserhaltiger Titansäure.

Die Entstehungsweise und die sonstigen Eigenschaften dieser drei Chloride berechtigen zu der Annahme, dass ihnen die gegebene Constitution zukommt und dass sie nicht etwa als Verbindungen der Titansäure mit Salzsäure aufzufassen sind.

---

[1]) Gmelin-Kraut II, 2, 20.

Für den Körper $TiCl_3OH$ wäre als andere Formel nur noch $Ti\{Cl_2O_2 + HCl$ denkbar, was von vornherein ganz unwahrscheinlich ist. Er zersetzt sich ferner, in einem Strom von trockenem Salzsäuregas geglüht, unter der Bildung von Titanchlorid, nach der Gleichung:

$$2TiCl_3OH = TiCl_4 + TiO_2 + 2HCl.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet er beim Glühen an der Luft und im Wasserstoffstrome, im letzteren Falle abgesehen von der reducirenden Wirkung des Wasserstoffs.

Die Verbindung $TiCl_2(OH)_2$ könnte man sich auch als $TiO_2 + 2HCl$ denken, doch ist alsdann der Uebergang in $TiCl(OH)_3$, welches sonst nur als TiO_2, HCl, H_2O betrachtet werden könnte, jedenfalls viel unwahrscheinlicher, als bei unserer Annahme.

Dieser letztere Körper endlich, $TiCl(OH)_3$, verliert nicht einmal auf dem Wasserbade alles Chlor, sondern es hinterbleibt ein Oxychlorid resp. Chlor, gebunden in Form einer in Wasser unlöslichen Verbindung. Dies erklärt sich leicht aus partieller Zersetzung von $TiCl(OH)_3$, wo noch ein Chlor mit Titan verbunden ist; während TiO_2, HCl, H_2O doch leicht alles Wasser und den Chlorwasserstoff verlieren müsste.

Trichlorid der Titansäure, $Ti<^{Cl_3}_{OH}$.

Die Darstellung dieser Verbindung bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Nach der bereits oben angegebenen Weise trägt man ganz allmählich Titanchlorid, z. B. 15 g unter Umrühren in 2,2 ccm 36 pCt. Salzsäure. Es entsteht momentan unter starkem Aufblähen eine feste Verbindung, welche möglichst rasch im Vacuum untergebracht werden muss. Nach einigen Tagen ist der Körper von anhängendem Chlorwasserstoff befreit. Er stellt alsdann eine gelbe, lockere Masse dar, welche in Wasser und Alkohol unter starkem Zischen leicht löslich ist. Mit absolutem Aether behandelt, tritt unter ebenfalls heftiger Reaction zuerst Lösung ein; ein weiterer Zusatz desselben bewirkt aber die Ausscheidung eines weissen Körpers. An der Luft zerfliesst derselbe sofort, infolge dessen es nicht gelungen ist, ihn zu isoliren. Wasserhaltiger Aether bewirkt Lösung, ein grösserer Zusatz desselben aber keine Fällung. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser geht das Titan quantitativ in dasselbe über und ist das Verhältniss in dieser Lösung ebenfalls 1 Ti : 3 Cl.

Die wässerige Lösung ist ziemlich beständig, erst bei längerem Kochen scheidet sich Titansäure ab. Trocken erhitzt, findet unter starkem Aufblähen Zersetzung zu Titansäure und Titanchlorid statt, ebenso in einem Strom von Chlorwasserstoff und Wasserstoff. An der Luft zieht der Körper begierig Wasser an und zerfliesst.

Wegen der heftigen Reaction, mit welcher sich das Trichlorid der Titansäure in Wasser löst und dem dadurch bedingten theilweisen Entweichen von Salzsäuregas wurden die Analysen in der Weise ausgeführt, dass das Wägeröhrchen, welches die abgewogene Substanz enthielt, unter dem für die Fällung der Titansäure bestimmten ammoniakhaltigen Wasser geöffnet wurde.

Die Zahlen der Analysen sind folgende:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
Ti	27.99	28.27	27.95	27.96	27.99	pCt.
Cl	62.09	61.36	61.88	62.21	62.01	»

Das Verhältniss von Titan zu Chlor in den vier Analysen ist:

I.	II.	III.	IV.
1 : 2.93	1 : 2.99	1 : 3.00	1 : 2.99

Dichlorid der Titansäure, $Ti<^{Cl_2}_{(OH)_2}$.

Dasselbe wurde auf verschiedene Weise erhalten:

1. Nach der bereits oben erwähnten Methode, nämlich durch Eintragen von Titanchlorid in Salzsäure, so dass ein geringer Ueberschuss der letzteren vorhanden ist. Es entsteht ein dicker Syrup, welcher nach circa vierwöchentlichem Stehen zu einer festen Masse, dem Dichlorid eindunstet.

2. Analog der Darstellung des Trichlorids der Titansäure durch Einwirkung von Titanchlorid, z. B. 15 g auf eine berechnete Menge 36 pCt. Salzsäure (4.43 ccm), so dass zwei Moleküle Wasser auf ein Molekül Titanchlorid reagiren. Unter blasigem Auftreiben entsteht auf diese Weise sofort die feste Verbindung in äusserst voluminöser Form. Die Oberfläche der Blasen hat ein glänzendes Aussehen.

3. Durch Eintragen von Titanchlorid in nicht überschüssiges gekühltes Wasser.

Zu diesem Zweck wurde in Wasser, welches durch Eis abgekühlt wurde, tropfenweise Titanchlorid eingetragen. Anfangs trat Vereinigung unter starkem Zischen ein, bei weiterem Zusatz von Titanchlorid mässigte sich die Reaction. Die Tropfen von Titanchlorid verschwanden immer langsamer. Schliesslich schwammen dieselben eine Zeit lang auf der Flüssigkeit, sanken dann unter und lösten sich nur noch sehr schwierig. Der letzten Tropfen Titanchlorid, welcher nicht mehr in Lösung ging, wurde wieder entfernt. Auf diese Weise wurde eine klare Lösung erhalten, welche im Vacuum nach zweimonatlichem Stehen eine feste compacte Masse hinterliess, deren Analyse dieselbe ebenfalls als das Dichlorid der Titansäure erwies.

Nach einer Angabe von Demoly[1]) soll auf diese Weise eine Verbindung $TiCl_4.2H_2O$ resultiren, was demnach wohl auf einem Irrthume beruht.

Die Reindarstellung des Dichlorids ist sehr erschwert durch seinen hygroskopischen Charakter und der hierdurch bedingten Zersetzung. Lässt man dasselbe auch nur kurze Zeit mit der Luft in Berührung, so entweicht Chlorwasserstoff und die Verbindung wird feucht; ja selbst im Exsiccator über Schwefelsäure zerfliesst sie allmählich, ist daher nur im Vacuum zu erhalten. Infolge dieser Eigenschaft erhält man stets Körper, welche noch Wasser einschliessen.

Dasselbe bildet eine sehr voluminöse, gelbe Masse, wenn es aus den berechneten Mengen Titanchlorid entstanden, oder es ist glasartig, wenn es durch Verdunsten der Lösung von Titanchlorid in Salzsäure resultirte. Löslich ist es in Alkohol, ebenso in Aether. Aus letzterer Lösung wird auf Zusatz von viel absolutem Aether ein weisser Körper ausgefällt. Die Lösung in Wasser, welche ruhig von statten geht, scheidet beim Kochen sofort Titansäure ab. Eine gleich rasche Zersetzung in Titansäure und Salzsäure erfährt die Verbindung beim starken Erhitzen in trockenem Zustande, nach der Gleichung:

$$TiCl_2(OH)_2 = TiO_2 + 2HCl.$$

Analysen:

Dargestellt nach der 1. Methode:

	Berechnet für $Cl_2(OH)_2$	Berechnet für $TiCl_2(OH)_2 + 1^1/_2 H_2O$
Ti	31.37	26.66 pCt.
Cl	46.40	39.44 »

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
Ti	26.56	25.98	27.68	26.27	26.82 pCt.
Cl	39.82	36.34	39.55	39.10	39.62 »

Das Verhältniss von Titan zu Chlor:

I.	II.	III.	IV.	V.
1 : 2.02	1 : 2.07	1 : 1.93	1 : 2.01	1 : 1.99.

Dargestellt nach der 2. Methode:

	I.	II.	III.
Ti	28.93	28.00	27.95 pCt.
Cl	45.74	42.13	42.07 »

Das Verhältniss von Titan zu Chlor:

I.	II.	III.
1 : 2.20	1 : 2.03	1 : 2.03.

[1]) Gmelin-Kraut II, 2, 26.

Dargestellt nach der 3. Methode:

	I.	II.
Ti	26.84	26.84 pCt.
Cl	39.70	39.70 »

Das Verhältniss von Titan zu Chlor:

I.	II.
1 : 1.99	1 : 1.99

Die Mehrzahl der analysirten Körper schliesst demnach annähernd $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser ein. In einer Portion wurde das Wasser bestimmt und folgendes Resultat erhalten:

Für den Körper $TiCl_2(CH)_2 + 1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser ist:

	Berechnet	Gefunden
TiO_2	44.44	44.74 pCt.
HCl	40.55	40.81 »
H_2O	15.00	16.01 »

Monochlorid der Titansäure, $Ti{<}^{Cl}_{(OH)_3}$.

Dasselbe wird sowohl aus dem Tri- als dem Dichlorid der Titansäure erhalten, wenn man diese Körper längere Zeit bei Zimmertemperatur der Einwirkung des Wasserdampfes an der Luft aussetzt.

Unter Entweichen von Salzsäuregas zerfliessen beide Verbindungen zuerst, gehen dann nach ungefähr einem Monat wieder in feste Form über. Dasselbe stellt aber noch nicht die wasserfreie Verbindung dar, sondern enthält noch wechselnde Mengen Wasser. Im Exsiccator über Schwefelsäure enthält es nach zweimonatlichem Liegen noch annähernd zwei Moleküle Wasser. Ein Molekül dieses Wassers verliert es nach 14 Tagen im Vacuum über Phosphorpentoxyd. Nach sehr langem Stehen in demselben entweicht auch das letzte Molekül Wasser und es hinterbleibt der Körper $TiCl(OH)_3$. Bei einem einzigen Versuch resultirte der Körper in unzweifelhaft krystallisirten Formen, anscheinend hexagonalen Systems, jedoch sehr mangelhaft ausgebildet. Es konnte mit demselben nur eine Titanbestimmung ausgeführt werden, welche 27.94 pCt. Titan ergab, also ungefähr der nachher zu besprechenden Formel $TiCl(OH)_3 + 2\,H_2O$ entsprach.

Merz[1]) hat durch Zerfliessenlassen von Titanchlorid an der Luft ebenfalls einen Körper von ungefähr derselben Zusammensetzung erhalten, ohne seine wahre Natur zu erkennen. Er gelangte nicht zu der wasserfreien Verbindung. Er liess sein Präparat mehrere Monate über Kalk stehen und erzielte auf diese Weise schliesslich einen

[1]) Gmelin-Kraut II, 2, 20.

Körper, welcher theilweise zersetzt war und das Verhältniss 1.17 Titan zu 1 Chlor zeigte (36.04 pCt. Titan; 22.76 pCt. Chlor).

Das Monochlorid der Titansäure ist weiss. Es unterscheidet sich wesentlich von den vorhergehenden. Denn es ist absolut luftbeständig und löst sich viel schwieriger in Wasser. Bei der wasserfreien Verbindung ist sogar zur Darstellung einer völlig klaren Lösung der Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure erforderlich. Diese Lösung scheidet beim Kochen Titansäure in gelatinöser Form aus. Ferner ist es charakterisirt durch die Unlöslichkeit in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen zersetzt es sich sofort in Titansäure und Salzsäure nach der Formel:

$$TiCl(OH)_3 = TiO_2 + HCl + H_2O.$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für		
	$TiCl(OH)_3$	$TiCl(OH)_3 + H_2O$	$TiCl(OH)_3 + 2H_2O$
Ti	35.68	31.47	28.15 pCt.
Cl	26.39	23.27	20.82 »

1. An der Luft getrocknet.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Ti	26.69	27.20	26.69	26.95	27.06 pCt.
Cl	23.13	19.64	21.61	—	— »

Verhältniss von Ti zu Cl:

I.	II.	III.
1 : 1.17	1.02 : 1	1 : 1.09

2. Ueber Schwefelsäure getrocknet.

	I.	II.	III.
Ti	27.53	27.89	27.97 pCt.
Cl	20.55	21.22	— »

Verhältniss von Ti zu Cl:

I.	II.
1 : 1.00	1 : 1.02

3. Nach vierzehntägigem Stehen im Vacuum.

	I.	II.	III.
Ti	31.52	31.20	30.92 pCt.
Cl	23.37	23.25	— »

Verhältniss von Ti zu Cl:

I.	II.
1 : 1.00	1 : 1.00

4. Nach dreimonatlichem Stehen im Vacuum.

	I.	II.	III.	IV.
Ti	35.33	35.59	35.64	35.46 pCt.
Cl	26.06	26.32	26.09	— »

Verhältniss von Ti zu Cl:

I.	II.	III
1 : 1.00	1 : 1.00	1 : 1.00

Zwei Wasserbestimmungen wurden ausgeführt mit dem Körper $TiCl(OH)_3 + H_2O$ und folgende Zahlen ermittelt.

	Berechnet	Gefunden	
TiO_2	52.45	52.58	52.58 pCt.
HCl	23.94	24.02	24.02 »
H_2O	23,60	23.52	23.44 »

Die vorstehend beschriebenen drei neuen Körper lassen sich, wie gesagt, am einfachsten in der angegebenen Weise auffassen. Dass wir es hier, abgesehen von der Art der Bindung des Chlors, thatsächlich mit einheitlichen Substanzen und nicht etwa mit Gemengen zu thun haben, dafür sprechen ihre Eigenschaften und Darstellungsweisen. Nur der eine Körper $TiCl_3OH$ wurde lediglich mittelst berechneten Mengen erhalten, die anderen beiden entstehen auch bei wechselnden Mengenverhältnissen der beiden Componenten. Aber auch bei $TiCl_3OH$ vereinigen sich zwei Flüssigkeiten glatt zu einem festen Körper, ohne dass ein Ueberschuss der einen constatirt werden könnte. Eine Beimengung von Titansäure kann ohnehin nicht angenommen werden, da sich alle drei Körper klar in Wasser lösen, worin Titansäure unlöslich ist. Endlich wurde das Verhältniss von Titan zu Chlor in jedem einzelnen Falle von Anfang an constant und scharf gefunden, auch solange noch Wasser anhaftet; somit dürfen diese Chloride der Titansäure wohl als chemische Individuen betrachtet werden. Eine derartige Reihe von Körpern, in denen wahrscheinlich Hydroxylgruppen an die Stelle einzelner Chloratome getreten sind, ist in der anorganischen Chemie, trotz der zahlreichen bekannten Oxychloride, noch nicht beobachtet worden. Es ist möglich, dass man beim Silicium, dem nächsten Analogon des Titans durch Einwirkung von Salzsäure auf Siliciumchlorid ähnliche Körper wird erhalten können

311. W. Will: Ueber Atropin und Hyoscyamin.

[Aus dem 1. Berliner Chem. Universitäts-Laboratorium No. DXCCIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Mai 1888 vom Verfasser.)

Seit der Isolirung des Atropins[1]) und dem Nachweis der merkwürdigen physiologischen Wirkung dieser Base sind eine ganze Reihe ähnlich wirkender Körper in den der Familie der Solaneen angehörigen Pflanzen aufgefunden und studirt worden. Man bezeichnete sie je nach der Pflanze, aus welcher sie gewonnen wurden, mit Hyoscyamin, Belladonin, Daturin, Duboisin, Hyoscin etc.

Die für die Heilkunde wichtigen Eigenschaften dieser Körper, die aus den Untersuchungen bedeutender Ophtalmologen wie Gräfe, Donders, denen von Bezold und Bloebaum[2]) und anderen bekannt wurden, veranlassten eine grosse Anzahl chemischer Untersuchungen, in welchen die chemische Natur dieser Verbindungen erforscht und zum Theil klargelegt worden ist.

Aus diesen Arbeiten, besonders denen von Ladenburg[3]) und Schmidt[4]), geht zunächst hervor, dass die aus Belladonna und Datura, isolirten Basen nichts anderes sind, als Gemenge von Atropin und Hyoscyamin in wechselnden Verhältnissen, das Duboisin nichts anderes als Hyoscyamin oder Hyoscin[4]) und dass sich die Anzahl der in der Natur vorkommenden aus den Solaneen dargestellten mydriatisch wirkenden Basen auf drei reducirt, welche mit einander isomer sind und die Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3$ besitzen. Auch der Erkenntniss der Constitution dieser Körper ist man ziemlich nahe gekommen. Dem Nachweis von Pfeiffer, dass Benzoësäure ein Spaltungsproduct des Atropins ist, folgte die Entdeckung von Kraut[5]), dass sich unter dem Einfluss siedenden Barytwassers aus Atropin Tropin und Atropasäure bilden und der Nachweis Lossen's[6]), dass die Atropasäure erst unter dem Einfluss des Barythydrates aus Tropasäure entsteht, welch' letztere neben Tropin durch Erhitzen des Atropins mit Salzsäure erhalten wird. Mit concentrirter Salzsäure auf höhere Temperatur erhitzt, liefert Tropasäure die der Atropasäure isomere Isatropasäure.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 6, 67.

[2]) Würzburg, phys. Unters. I, 1867.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 206, 274, s. a. diese Berichte XII, 981, XIII, 104, XIII, 373.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 208, 196, s. a. diese Berichte XIII, 376 und XIV, 154; d. Ber. XX, 1661.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 128, 280; 37, 148, 236.

[6]) Ann. Chem. Pharm. 131, 43; 138, 230.

Ladenburg[1]) hat dann gezeigt, dass Hyoscyamin beim Zersetzen mit Barythydrat in mässiger Wärme dieselben Spaltungsproducte liefert, wie das Atropin, und es gelang ihm auch aus Tropasäure und Tropin, welche durch Spaltung des Hyoscyamins gewonnen waren, das Atropin wieder aufzubauen[2]). Die Constitution des Tropins ist durch eine Reihe von Arbeiten des genannten Forschers nahezu aufgeklärt[3]). Ueber die Art und Weise, in welcher die Wasserabspaltung bei der Bildung von Atropin aus tropasaurem Tropin vor sich geht, weiss man noch nichts.

Ebenso ist die Ursache der Verschiedenheit der drei Isomeren Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin noch unbekannt. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob die beiden zunächst genannten sich nur unterscheiden könnten durch die Art der Bindung, welche bei dem Uebergang in Tropin und Tropasäure unter Wasseraufnahme gelöst wird, da beide durch gelindes Erwärmen mit Barythydrat in diese Spaltungsproducte übergeführt werden. Zu einem solchen Schluss ist man nicht mehr berechtigt, wenn etwa die eine Base unter den Bedingungen, unter welchen sich die Spaltung vollzieht, in die andere übergeht. Die nachstehenden Versuche zeigen nun, dass dies in der That der Fall ist. Die beiden Alkaloïde stellen ein schönes Beispiel einer Desmotropie dar; das Hyoscyamin kann auf sehr einfache Weise glatt in Atropin umgewandelt werden. Letzteres bildet die unter den bis jetzt studirten Bedingungen stabile, ersteres die labile Form eines desmotropen Körpers.

Ich habe die Untersuchung, deren Resultate ich hier mittheilen will, unternommen auf Wunsch der Direction der chemischen Fabrik auf Actien, vormals E. Schering, in Berlin.

In der genannten Fabrik sind in der letzten Zeit sehr grosse Quantitäten von Belladonnawurzel unter verschiedenen Cautelen verarbeitet worden und es hat sich hierbei als bemerkenswerthes Resultat ergeben, dass zunächst das Verhältniss der ausgebrachten Menge von Atropin und Hyoscyamin sehr wechselte mit der Art der Verarbeitung der Wurzel, eine Erfahrung, die sich schon früher in der einschlägigen Litteratur verzeichnet findet. Während man aber früher annahm, dass die wechselnde Ausbeute an dem einen oder andern Alkaloïd, einem von Anfang an verschiedenen Gehalt der Wurzel an beiden Alkaloïden zuzuschreiben sei, oder dem Umstand, dass je nach der angewandten Methode bald die eine, bald die andere der beiden Basen vollständiger ausgebracht werde, so wurde in jener Fabrik zu-

---

[1]) loc. cit.

[2]) Diese Berichte XII, 941; XII, 104.

[3]) Diese Berichte XV, 1028; XX, 1647.

erst constatirt, dass man aus derselben Wurzel um so mehr Hyoscyamin und um so weniger Atropin erhält, je sorgfältiger man arbeitet. Die Direction der chemischen Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, theilt mir als Resultat einer ausgedehnten fabrikatorischen Erfahrung mit, dass aus einer richtig behandelten und gut conservirten Belladonnawurzel bei zweckmässig geleiteter Extraction überhaupt kein Atropin, sondern nur Hyoscyamin resultirt, während dieselbe Wurzel bei weniger vorsichtig geleiteter Extraction bei annähernd gleicher Ausbeute an Gesammtalkaloïd ein atropinreiches Product liefert.

Eine solche Erfahrung musste zu der Annahme führen, dass das Hyoscyamin während der Verarbeitung eine Umwandlung in das Atropin erleiden könne, und es sind dann zur Prüfung dieser Annahme Versuche mit reinem Material angestellt worden, zu deren Durchführung mir von der Direction der genannten Fabrik in zuvorkommendster Weise das nothwendige Material und die in der Fabrikation gemachten Erfahrungen, soweit sie für die vorliegende Frage von Wichtigkeit sind, zur Verfügung gestellt wurden, wofür ich an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Diese Versuche haben nun ergeben, dass sich in der That das Hyoscyamin auf verschiedene Weise leicht in das Atropin umwandeln lässt und dass die Bedingungen, unter welchen sich diese Umwandlung vollzieht, wohl bei der Extraction der Wurzel nach den in den Lehrbüchern der Chemie empfohlenen Methoden eintreten können.

Bevor ich mich nun damit beschäftigte, diese Bedingungen näher zu studiren, habe ich zunächst das mir zur Verfügung stehende Material sorgfältig auf seine Reinheit geprüft.

Das in der chem. Fabrik auf Actien, vorm. E. Schering, aus Belladonnawurzel dargestellte Hyoscyamin bildete eine farblose aus feinen glänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 108—109°. Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3$		Gefunden
C	70.59	70.37 pCt.
H	7.95	8.24 »

Die Substanz ist äusserst leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Aether. Sie änderte bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether ihren Schmelzpunkt nicht. Beim Abdunsten der alkoholischen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur schied sich die Base mehrmals an der Oberfläche als gallertartige Masse ab. Unter einer solchen Decke bildeten sich dann bei ruhigem Stehen schöne, glasglänzende, ringsum ausgebildete, mehrere Millimeter dicke Kryställchen, die sich nach ihrem Schmelzpunkt (109°) und sonstigem Verhalten als ganz reines

Hyoscyamin erwiesen. Die krystallographische Untersuchung derselben, welche Hr. Dr. Fock ausführte, gab folgendes Resultat:

Das Hyoscyamin krystallisirt tetragonal.

$$a : c = 1 : 2.7082.$$

Beobachtete Form:

$$c = oP(001),\ p = P(111).$$

Kleine farblose Krystalle, welche theils abgestumpfte Pyramiden bilden, theils tafelförmig nach der Basis erscheinen.

	Beobachtet	Berechnet
$p : p_2 = 111 : 1\bar{1}1$	29° 16°	—
$p : p = 111 : \bar{1}11$	86° 16°	86° 20°

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Die tafelförmigen Krystalle zeigen zwischen gekreuzten Nicols im polarisirten Lichte die normale Interferenzfigur der einaxigen Krystalle.

Doppelbrechung positiv.

Die Base löst sich rasch in wässriger Salzsäure. In dieser Lösung ruft Goldchlorid den charakteristischen, sich sofort fest ausscheidenden aus glänzenden gelben Blättchen bestehenden Niederschlag hervor. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhielt ich denselben in (unter dem Mikroskop) anscheinend quadratischen Täfelchen, welche bei 162° schmolzen.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	32.48	32.25 pCt.
H	3.82	3.98 »
Au	31.21	31.31 »

Platinchlorid rief in der nicht allzu verdünnten, wässrigen Lösung des Chlorhydrats keinen Niederschlag hervor. Man erhält aber das Platindoppelsalz, einer Angabe von Schmidt folgend, leicht rein und schön krystallisirt durch Abdunsten der wässrigen Lösung. Das Salz schmolz bei 206°.

Die Krystalle wurden von Dr. Fock gemessen, wobei sich Folgendes ergab:

Das Hyoscyaminplatinchlorid krystallisirt asymmetrisch:

$$a : b : C = 0.7367 : 1 : 0.9302.$$

A = 89° 39′	α = 89° 26′
B = 101° 50′	β = 101° 50′
C = 88° 43′	γ = 88° 45′

Beobachtete Form: $c = \{001\}$, $m = \{110\}$, $n = \{1\bar{1}0\}$, $o = \{\bar{1}11\}$, $w = \{\bar{1}\bar{1}1\}$, $x = \{\bar{1}\bar{1}2\}$ und $p = \{111\}$.

Kleine, rothbraun gefärbte Krystalle von recht unvollkommener Ausbildung, meist tafelförmig nach der Basis. Von den Randflächen herrschen n $\{1\bar{1}0\}$, w = $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ und x = $\{\bar{1}\bar{1}2\}$ vor; häufig sind dieselben nur allein vorhanden. Das Hemiprisma m wurde hauptsächlich als Spaltungsfläche beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
m : n = 110 : $1\bar{1}0$	= 71° 35′	—
c : m = 001 : 110	= 80° 31′	—
c : n = 001 : $1\bar{1}0$	= 80° 19′	—
c : o = 001 : $\bar{1}11$	= 63° 38′	—
c : w = 001 : $\bar{1}\bar{1}1$	= 63° 24′	—
o : w = $\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}1$	= 63° 51′	64° 7′
c : x = 001 : $\bar{1}\bar{1}2$	= 41° 4′	41° 5′
c : p = 001 : 111	= 50° 37′	50° 28′

Spaltbar ziemlich vollkommen nach den beiden Hemiprismen m und n. Sehr auffällig ist die Annäherung der Krystalle hinsichtlich der geometrischen Form an das monosymmetrische und selbst an das hexagonale System; doch ist an der Zugehörigkeit der Substanz zum asymmetrischen System kaum zu zweifeln, da die Auslöschungsrüstung des Lichtes auf der Basis c nicht den Prismenwinkel halbirt, sondern nahezu parallel einer Kante liegt.

Bemerkenswerth ist noch, dass ebenso, wie durch die Basis, auch durch die beiden Spaltungsflächen keine optischen Axen zu erkennen waren.

Die Krystalle sind wahrscheinlich identisch mit der von Lüdecke, Ann. Chem. Pharm. 208, S. 196, beschriebenen Substanz. Die dort angeführten 3 Winkel finden sich hier — soweit eben die Unvollkommenheit der Ausbildung eine Uebereinstimmung zulässt — (als Supplementwinkel) wieder.

Während soweit die Ergebnisse in Uebereinstimmung stehen mit dem, was von älteren Chemikern über das reine Hyoscyamin mitgetheilt ist, so weichen in einigen andern Beziehungen meine Beobachtungen von früheren ab. Wie Ladenburg mittheilt, ist es ihm nicht gelungen, aus dem reinen Hyoscyamin krystallisirte, einfache Salze zu erhalten. Die früheren Angaben über krystallisirte Hyoscyaminsalze werden angezweifelt, und auf die Möglichkeit einer Verwechselung mit Hyoscinsalzen hingewiesen[1]). Aus dem mir vorliegenden

[1]) Ladenburg, Handw. d. Chem. 1882, I, pg. 314.

Hyoscyamin gelingt es eine ganze Reihe von krystallisirten Salzen zu erhalten, welche unzweifelhaft Hyoscyamin, nicht Hyoscinsalze, sind. Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln, ähnlich dem Atropinsulfat, schmilzt bei 206°, bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung: $(C_{17}H_{23}O_3)_2H_2SO_4$.

Berechnet 14.32 H_2SO_4. Gefunden 14.80 pCt.

Mit Chlorgold und Salzsäure liefert es das charakteristische Golddoppelsalz (Schmelzp. 162°).

Das Bromwasserstoffsaure Salz krystallisirt beim Abdunsten der wässrigen Lösung in derben Krystallen.

Ich beabsichtige über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Hyoscyaminsalze später zu berichten.

Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass das Hyoscyamin in Lösung eine Drehung der Polarisationsebene nach links bewirkt und ist die specifische Drehung von Poehl und von Ladenburg[1]) zu etwa 14.5° bestimmt worden. Ich habe mit Hyoscyamin verschiedener Darstellung und verschiedenen Fractionen des aus Alkohol auskrystallisirten Alkaloïds die Grösse des optischen Drehungsvermögens bestimmt und bin zu untereinander übereinstimmenden, aber viel höheren Zahlen gelangt.

1.7249 g Hyoscyamin gelöst zu 9.9708 ccm in absolutem Alkohol (spec. Gew. der Lösung bei 20° war = 0.84811) ergab im 200 mm Rohr eine Drehung von 7° 30'.

Daraus ergiebt sich:

$$\alpha_D = 21.6.$$

1.5616 g Hyoscyamin gelöst zu 12.567 ccm im absol. Alkohol ergaben im 200 mm Rohr eine Drehung von 5° 26'.

Daraus berechnet sich:

$$\alpha_D = 21.76.$$

Andere Versuche, zu welchen $^1/_2$ und $^1/_4$ so starke Lösungen verwendet wurden oder bei welchen der Alkohol zur Hälfte durch Wasser ersetzt wurde, ergaben:

$$\alpha_D = 21.25, \text{ resp. } 20.26, \text{ resp. } 20.27.$$

Auf die Grösse des Drehungsvermögens des Hyoscyamins scheint somit die Verdünnung, oder auch theilweiser Ersatz des Alkohols durch Wasser als Lösungsmittel keinen wesentlichen Einfluss zu haben.

Als Mittel berechnet sich aus meinen Versuchen:

$$\alpha_D = 20.97.$$

Aus den vorstehenden Angaben ergiebt sich, dass das mir zu Gebote stehende Material reines Hyoscyamin war, reiner, wie mir scheint, als dasjenige, mit welchem früher gearbeitet wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 274.

Ueberführung von Hyoscyamin in Atropin durch Schmelzen.

Von dem wie vorbeschrieben geprüften Material wurden 5 g in einem starkwandigen Glaskolben, der mit der Wasserpumpe ausgepumpt worden war, im Kochsalzbad während 5 Stunden auf 109 bis 110° erhitzt. Die Base schmilzt zu einem klaren Syrup, der nach Beendigung des Versuchs sehr langsam zu einer krystallisirten Masse erstarrt.

Die Krystalle wurden mit möglichst wenig Alkohol aufgenommen, der Alkohol bei Zimmer-Temperatur verdunstet, der Rückstand mit Aether angerührt und abfiltrirt. In die ätherische Lösung geht eine kleine Menge eines schon unter 100° schmelzenden, bei dieser Temperatur aber wieder erstarrenden und dann erst über 200° wieder schmelzenden Körpers, welcher noch nicht näher untersucht wurde. Die auf dem Filter zurückbleibenden Krystalle sind fast reines Atropin. Durch nochmalige Krystallisation aus Alkohol wird dasselbe in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten, welche nach dem Trocknen im Wasserbad bei 115—116° schmelzen.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3$		Gefunden	
C	70.59	70.82	70.35 pCt.
H	7.95	8.18	8.09 »

Die krystallographische Untersuchung ergab:

System: rhombisch.

$a:b:c = 0.6301:1:?$

Beobachtete Formen:

$m = \{110\}$ und $b = \{010\}$.

Die Krystalle sind lang prismatisch. Endflächen konnten an denselben nicht gemessen werden.

	Beobachtet
$m:m = 110:1\bar{1}0$	64° 26′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Optische Axenebene = Basis.

Durch das Prisma gesehen tritt eine Axe fast normal zu diesen Flächen aus.

Die Substanz ist somit identisch mit dem bereits von Lüdecke beschriebenen Atropin. Ann. Chem. Pharm. 208, 205.

Aus der salzsauren Lösung scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid ein gelbes Oel ab, das rasch erstarrt und nach dem Umkrystallisiren aus verd. Salzsäure bei 137° schmelzende, glanzlose, gelbe Krystalle liefert, welche schon in siedendem Wasser schmelzen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	32.48	32.65 pCt.
H	3.82	— »
Au	31.21	31.01 »

Die mit Platinchlorid versetzte Lösung des salzsauren Salzes der Base scheidet beim langsamen Verdunsten derbe, gelbrothe, glänzende Krystalle des Platindoppelsalzes ab, welche Hr. Dr. Fock freundlichst gemessen hat.

Die Krystalle des Atropinplatinchlorids waren sehr klein und vielfach verwachsen, so dass ihre Untersuchung grosse Schwierigkeiten bereitete. Die allseitig ausgebildeten Individuen zeigten die Gestalt des Hyoscyaminplatinchlorids; auch gab sich mit diesem Körper eine vollständige Uebereinstimmung hinsichtlich der Winkel und der Spaltbarkeit zu erkennen, so dass beide Substanzen, wenn nicht für krystallographisch identisch, so doch für isomorph erklärt werden müssen.

Lüdecke (Ann. Chem. Pharm. 208, 210) beschreibt das Atropinplatinchlorid als monosymmetrisch. Es bleibt jedoch auffällig, dass die von ihm angeführten 3 Winkel ebenso, wie einige andere sich hieraus ergebende weitere Winkel, sich bei dem Hyoscyaminplatinchlorid, wenn auch nicht in der gleichen Folge, wiederfinden. Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dass eine Zurückführung der Formen des Atropinplatinchlorids auf diejenige des Hyoscyaminplatinchlorids allgemein durchführbar ist. Doch bedarf es hierzu noch weiterer Untersuchungen.

Immerhin erscheinen nach diesen Angaben die Goldsalze viel geeigneter zur Identificirung beider Alkaloïde, wie schon Ladenburg gegenüber Schmidt behauptet hat.

Das reine Atropin hat in alkoholischer Lösung, wie bekannt, kein optisches Drehungsvermögen. In der That verliert das Hyoscyamin während einige Zeit andauernden Erhitzens auf die Schmelztemperatur seine optische Activität. Der erhaltene Syrup erweist sich in alkoholischer Lösung im Polaristrobometer als inactiv.

Das schön krystallisirte, bei 196° schmelzende Sulfat erwies sich auch in seiner Wirkung auf die Pupille des Auges qualitativ, wie quantitativ, als identisch mit Atropinsulfat.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass das Hyoscyamin einfach durch Erhitzen auf Schmelztemperatur ziemlich glatt in Atropin übergeht.

Nach den in der chemischen Fabrik auf Actien vorm. E. Schering angestellten Extractionsversuchen ergiebt sich nun aber, wie ich oben mitgetheilt habe, dass auch während des Verarbeitungsprocesses der Wurzel, bei welchem die freie Basis Temperaturen, wie der Schmelzpunkt des

Hyoscyamins, nicht ausgesetzt wird, eine Umwandlung des letzteren in Atropin statt hat. Ich habe mich daher bemüht die Bedingungen aufzuklären, durch welche hier die Umsetzung veranlasst wird.

Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Natronlauge.

Eine Lösung von reinem Hyoscyamin in Alkohol lässt sich lange Zeit unverändert aufbewahren. Beim Abdunsten des Alkohols bei Zimmertemperatur resultirt wieder das reine Alkaloïd. Auch ändert die Lösung in einer Polarisationsröhre während mehrerer Tage bei gewöhnlicher Temperatur ihr Polarisationsvermögen nicht. Giebt man nun zu einer solchen Lösung einen Tropfen einer alkoholischen Natronlösung und prüft dann das Drehungsvermögen, so zeigt sich, dass dasselbe allmählich abnimmt und schliesslich gleich Null wird.

Ein Gramm in etwa 10procentiger Lösung wird so durch einen Tropfen Natronlauge in zwei Stunden vollständig umgewandelt.

Die Lösung wurde nun verdunstet und der zurückbleibende Krystallbrei mit etwas Wasser zur Entfernung des zugesetzten Natrons ausgewaschen. Auf dem Filter hinterbleibt ganz reines Atropin. Es schmilzt nach dem Trocknen bei 115—116°, giebt ein bei 137° schmelzendes, matt gelbes Goldsalz und giebt bei der Analyse scharf stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.58 pCt.
H	7.95	8.11 »

Das Goldsalz ergab beim Glühen:

	Berechnet	Gefunden
Au	31.21	30.99 pCt.

Das Hyoscyamin verwandelt sich also unter dem Einfluss einer Spur von Alkali[1]) bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in Atropin. Ueber den Einfluss der Natur und der Quantität des Alkalis auf die Zeitdauer der Reaction sind Untersuchungen im Gang. Durch Beobachtung der Drehungsänderung lässt sich die Grösse dieses Einflusses leicht verfolgen. Wahrscheinlich steht derselbe im Verhältniss zu den Affinitätscoëfficienten der Basen. Durch Ammoniak wird die Umsetzung ebenfalls, aber nur sehr langsam bewirkt.

Durch diese Erfahrung erklären sich nun sehr einfach alle die verschiedenen Angaben über den Wechsel der Ausbeute an beiden Alkaloïden aus derselben, zum Theil wohl auch der aus verschiedenen Wurzeln. Bei der Verarbeitung wird stets das Alkaloïd durch ein Alkali in Freiheit gesetzt und die Concentration desselben, die Zeitdauer der Berührung mit demselben muss das Verhältniss, in welchem Atropin und Hyoscyamin ausgebracht werden, modificiren.

[1]) Wie es scheint auch bei längerem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure.

Auch solche Beobachtungen, wie sie Schmidt anführt, wonach aus den Mutterlaugen des Rohatropins und Rohdaturins die krystallinisch erstarrenden Rückstände neue Quantitäten des höher schmelzenden Alkaloïds lieferten, wenn dieselben nochmals in Salzsäure gelöst, dann mit kohlensaurem Kali gefällt wurden und das sich ausscheidende Oel längere Zeit stehen gelassen wurde, bis es schliesslich erstarrte, sind nun leicht verständlich.

Es ist bekannt, dass das Studium der aus den Pflanzen isolirten Basen öfters zu der Erkenntniss geführt hat, dass dieselben aus mehreren empirisch gleich zusammengesetzten Körpern bestehen (Chinin, Conchinin etc.) und dass die bei verschiedenen Operationen erhaltenen Basen diese isomeren Körper in sehr wechselnden Verhältnissen enthielten, ohne dass über die Ursache dieser Beobachtung ein Aufschluss erlangt ist. Es ist sehr wohl möglich, dass bei näherer Untersuchung sich hier analoge Umwandlungen unter dem Einfluss der bei der Isolirung der Alkaloïde angewandten Reagentien werden nachweisen lassen, wie diejenigen, über welche ich hier berichtet habe. Ich beabsichtige in dieser Hinsicht die isomeren Pflanzenalkaloïde näher zu untersuchen.

312. Carl Hell: Ueber die Bromirung organischer Säuren.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Schon im Jahre 1881 hatte ich eine neue Methode zur Bromirung organischer Säuren[1]) angegeben, welche, auf die von Urech und mir[2]) bei der Einwirkung des Broms auf Säuren, Säureanhydride und Säurechloride genauer constatirten Unterschiede in der Geschwindigkeit der Substitution sich gründend, darin bestand, dass man durch Zusatz von soviel amorphem Phosphor, als zur Umwandlung in das Bromid der Säure nöthig ist, die Bildung desselben herbeiführte und so die Substitution ausserordentlich erleichterte. Wie ich in einer Anmerkung der betreffenden Abhandlung hinzugefügt habe, kann der Phosphor auch durch Schwefel, Schwefelkohlenstoff und andere diese Umwandlung vermittelnde Substanzen ersetzt werden.

Gegen Ende des verflossenen Jahres hat Hr. Volhard[3]) diese Methode eingehender geprüft und eine Modification dieses Verfahrens

[1]) Diese Berichte XIV, 391.
[2]) Diese Berichte XIII, 1687.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 242, 141.

angegeben, welche im Wesentlichen darin besteht, dass statt des von mir in Vorschlag gebrachten Verhältnisses, 1 Atom Phosphor auf 2 Mol. der zweibasischen oder 4 Mol. der einbasischen Säure, 2 Atome Phosphor auf 3 Mol. der zweibasischen oder 6 Mol. der einbasischen Säure und dementsprechend mehr Brom in Anwendung gebracht werden. Genau des von mir vorgeschlagenen Verhältnisses bedient sich dagegen Hr. Zelinsky[1]), welcher diese Methode, jedoch ohne meiner früheren Versuche zu erwähnen, bei der Darstellung der α-Brompropionsäure empfahl.

So erfreulich es für mich ist, aus diesen verschiedenen Publicationen ersehen zu können, dass diese schon vor längerer Zeit von mir ausgearbeitete und in der Zwischenzeit wiederholt von meinen Schülern bei der Bromirung organischer Säuren angewandten Methode nun auch in weiteren Kreisen Anklang zu finden scheint, so sehe ich mich doch zur Wahrung meines Antheils an der Ausbildung dieser Methode veranlasst, nochmals darauf zurückzukommen. Dazu nöthigen mich vor allem einige Bemerkungen des Hrn. Volhard in der citirten Abhandlung, dahin lautend, dass, soviel er wisse, ich nichts weiter über diesen Gegenstand veröffentlicht habe, sowie dass zu der damaligen Zeit sich kaum voraussetzen liess, dass der Phosphor auch noch in anderer Weise, nämlich als Bromüberträger wirke. Was diese Bemerkungen anbelangt, so scheint Hr. Volhard eine in dem darauffolgenden Jahre (1882) von Gantter und mir erschienene Abhandlung über Bromsubstitutionsproducte der Korksäure[2]) übersehen zu haben, in welcher das neue Verfahren, allerdings in etwas anderer Richtung, als es von Hrn. Volhard geschah, ausführlich und auch mit Angabe der Ausbeuten beschrieben worden ist.

Nachdem durch meine Versuche die Möglichkeit einer leichteren Bromirung von Säuren durch Ueberführung in das Bromid bezw. Anhydrid mit Hilfe von Phosphor oder ähnlich wirkenden Substanzen nachgewiesen worden war, diese Versuche gleichzeitig aber auch die interessante Thatsache ergeben hatten, dass auch unter Anwendung von viel geringeren Phosphormengen derselbe Erfolg erzielt werden konnte, hatte es für mich keinen Zweck, die Reaction nach der Richtung einer weiteren Vermehrung des Phosphorzusatzes zu verfolgen, sondern es erschien mir viel wichtiger, die Reaction nach der andern Richtung zu studiren, um die Minimalgrenze der Phosphormenge kennen zu lernen, bei welcher noch eine ins Auge fallende Erleichterung der Substitution constatirt werden kann. Meine Versuche, die ich zuerst mit der Korksäure angestellt hatte, ergaben das überraschende Resultat, dass schon ganz minimale Mengen (0.05 pCt. der

[1]) Diese Berichte XX, 2026.
[2]) Diese Berichte XV, 142.

angewandten Säure) von Phosphor hinreichten, um schon bei Wasserbadhitze die Bromirung der Korksäure im Laufe weniger Stunden zu vollenden, während dieselbe ohne diesen geringfügigen Phosphorzusatz in der angegebenen Zeit gar nicht angegriffen wird. Ich habe damals auch eine Erklärung über diese katalytische Wirkung des Phosphors als Bromüberträger zu geben versucht, mit der ich im Wesentlichen auch heute noch übereinstimme.

Die blosse Angabe, der Phosphor sei ein ausgezeichneter Bromüberträger, ist ja nur eine nichts weiter sagende Umschreibung einer experimentell festgestellten Thatsache, erklärt aber die Wirkung desselben nicht und gewährt auch weiter keinen Einblick in den Mechanismus der chemischen Reaction. Berücksichtigt man, dass in solchen Fällen, wo keine sauerstoffhaltigen Verbindungen vorliegen, z. B. bei der Chlorirung des Benzols, nach den Beobachtungen von Willgerodt[1]) der Phosphor keineswegs als ein Halogenüberträger im Sinne des Eisens, Antimons, Tellurs, Molybdäns u. s. w. angesehen werden darf, so hat die damals ausgesprochene Ansicht, der Phosphor wirke dadurch, dass durch seine Verbindung mit dem Brom und durch die chemische Umsetzung des entstandenen Phosphorpentabromids mit dem Hydroxyl der Säure ein Kreisprocess eingeleitet werde, bei welchem sich das der Bromirung zugänglichere Bromid oder Anhydrid der Säure immer wieder regenerire, auch heute noch nichts an Wahrscheinlichkeit verloren.

Was für die Korksäure gilt, ist nun ebenso auch auf die Bernsteinsäure und die übrigen Homologen derselben anzuwenden, und es sind die von mir und meinen Schülern gemachten Erfahrungen darüber in einer Reihe von Dissertationen enthalten, deren Publication an zugänglicherer Stelle mir in Folge von Ueberhäufung mit Berufs- und Redactionsgeschäften bis jetzt noch nicht möglich gewesen war, ein Versäumniss, das ich jedoch noch im Laufe dieses Sommers nachzuholen gedenke.

Ausser von mir selbst und meinen Schülern ist das von mir in Vorschlag gebrachte Verfahren auch noch von anderer Seite mit Erfolg zur Darstellung α-bromirter Fettsäuren angewandt worden. Ich erwähne hier nur W. Roser[2]), welcher sich desselben bei der Darstellung des α-Bromisovaleriansäureesters bediente und C. Bischoff[3]), welcher es bei der Darstellung des α-Brompropionsäureesters und wie aus einer neuesten Publication ersichtlich, auch bei der Darstellung des α-Brombuttersäureesters in Anwendung gebracht hat. Hr. Zelinsky trug daher nichts neues für die Wissenschaft bei, indem er die Dar-

[1]) Journ. für pr. Chem. (2) 34, 270.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 220, 273.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 214, 55 und diese Berichte XX (1887) 2989.

stellung des α-Brompropionsäureesters zum Gegenstand einer besonderen Publication gemacht hat.

Auch bezüglich der von Hrn. Michael[1]) vor einiger Zeit empfohlenen bequemen Darstellungsweise von bromirten Fettsäuren, besonders von Bromessigsäure mittelst Schwefelkohlenstoff und Brom, habe ich zu erwähnen, dass ich über das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs gegen Essigsäure und Brom schon vor zehn Jahren ausführliche Untersuchungen[2]) angestellt und auf die beschleunigende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs bei der Substitution ausdrücklich hingewiesen habe.

Stuttgart, im Mai 1888. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

313. Jul. Gorodetzky und Carl Hell: Ueber die Darstellung der Dibrombernsteinsäure.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Die von dem Einen von uns vorgeschlagene (vergl. die vorhergehende Mittheilung) Methode der Bromirung organischer Säuren liefert nur das Monobromsubstitutionsproduct der betreffenden Säure, wenn man, wie es bei der neuerdings von Volhard und Anderen gebrauchten Modification der Fall ist, in offenen Gefässen am Rückflusskühler die Reaction sich vollziehen lässt. Wir haben uns durch eigene Versuche überzeugt, dass auch bei der von Volhard angewandten grösseren Phosphormenge und einer zur Bildung des Dibromsubstitutionsproducts reichlich ausreichenden Brommenge (35 g Bernsteinsäure, 7 g amorphen Phosphor und 170 g Brom) keine nachweisbare Quantität von Dibrombernsteinsäure erhalten wird. Es scheint, als ob die bei der Reaction sich fortgesetzt entwickelnde Bromwasserstoffsäure, sowie das sich verflüchtigende und wieder zurückfliessende Brom die Temperatur im Innern des Gefässes auf einem zu niedrigen Stand erhält, als dass eine weitergehende Substitution durch Brom erfolgen könnte. Ganz anders verläuft aber die Reaction, wenn im geschlossenen Gefäss die Einwirkung stattfindet. In diesem Falle ist es auch nicht nöthig, die

[1]) Am. Chem. J. 5, 1031 J.-B. für 1883, 1031 und Journ. pr. Chem. (2) 35, 92.

[2]) Hell und Mühlhäuser, Diese Berichte X (1877) 2102; XI (1878), 241; XII (1879) 727, 732, 735.

zur Umsetzung des Säurehydrats in das Bromid nothwendige Phosphor- und Brommenge hinzuzusetzen, es genügt, wie es durch die in Gemeinschaft mit Fr. Gantter ausgeführten Versuche des Einen von uns [1]) bei der Korksäure nachgewiesen wurde, schon ein ganz minimaler Phosphorzusatz, um die Einwirkung des Broms wesentlich zu beschleunigen und schon bei der Temperatur des siedenden Wassers zu ermöglichen. Wendet man hierbei die theoretische Menge von Brom an, so erhält man eine sehr befriedigende Ausbeute des Dibromsubstitutionsproducts.

Wir theilen hier zunächst die Versuche mit, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Fr. Gantter schon vor mehreren Jahren angestellt hatte, um dann die Methode genauer anzugeben, welche sich für uns nach vielen mühevollen Versuchen als die zweckmässigste und sicherste bewährt hat.

Versuch I mit 1 pCt. Phosphor im Wasserbad, 1 Tag.

4 Röhren mit je 10 g getrockneter Bernsteinsäure, 0.1 g Phosphor, 6.5 ccm über Schwefelsäure aufbewahrten Broms gaben ca. 22.6 g Dibrombernsteinsäure, 20.8 g Monobrombernsteinsäure und 16.2 g unveränderte Bernsteinsäure. Die angenäherte Bestimmung der einzelnen Producte wurde in der Weise ausgeführt, dass man den fast entfärbten Röhreninhalt mehrmals mit lauwarmem Wasser anrührte, und das hierbei ungelöst bleibende als Dibrombernsteinsäure betrachtete, die Lösung wurde dann vorsichtig verdunstet und mit Aether behandelt, wobei Monobrombernsteinsäure in Lösung ging, während die Bernsteinsäure zurückblieb. Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass auf diese Weise eine scharfe Trennung der drei Reactionsproducte nicht erreicht werden kann; das ungelöst zurückbleibende ist z. B. mit erheblichen Mengen von Bernsteinsäure verunreinigt, während andererseits aus dem in Aether gelösten Theil des Rückstandes sowohl Dibrombernsteinsäure als Bernsteinsäure abgeschieden werden kann. Bei den vergleichenden Versuchen wurde jedoch, da wir sie immer in derselben Weise anstellten, ein ungefähres Bild von der Zusammensetzung des bei der Bromirung entstandenen Säuregemisches schon erhalten.

2. Versuchsreihe mit 2 pCt. Phosphor im Wasserbad, 1 Tag.

2 Röhren mit je 10 g Bernsteinsäure, 0.2 g Phosphor und 7 ccm Brom gaben 17.5 g Dibrombernsteinsäure, 14 g Monobrombernsteinsäure und 8.5 g unveränderte Bernsteinsäure.

---

[1]) Diese Berichte XV, 142.

3. Versuchsreihe mit 3 pCt. Phosphor im Wasserbade.
1 Tag.

2 Röhren mit je 10 g Bernsteinsäure, 0.3 g Phosphor und 8 ccm Brom gaben 7.5 g Dibrombernsteinsäure, 26 g Monobrombernsteinsäure und 10 g unveränderte Bernsteinsäure.

4. Versuchsreihe mit 1 pCt. Phosphor
bei 120—130° ca. 6 Stunden.

3 Röhren mit je 10 g Bernsteinsäure, 0.1 g Phosphor und 9 ccm Brom gaben 40 g Dibrombernsteinsäure, 17 g Monobrombernsteinsäure und 2.7 g unveränderte Bernsteinsäure.

5. Versuchsreihe mit 0.5 pCt. Phosphor
bei 120—130° ca. 6 Stunden.

3 Röhren mit je 10 g Bernsteinsäure, 0.05 g Phosphor und 7 ccm Brom gaben 46.0 g Dibrombernsteinsäure, 12.5 g Monobrombernsteinsäure und 2.5 g unveränderte Bernsteinsäure.

Schon aus diesen vorläufigen Versuchen ergab sich, dass die Bernsteinsäure etwas schwieriger von Brom angegriffen wird als die Korksäure und dass man den Phosphorzusatz nicht unter 0.4—0.5 pCt. herabdrücken darf, um die Bromirung noch im Verlauf von einigen Stunden zu vollenden.

Als sehr störender Umstand machte sich das häufige Springen der Röhren geltend, welches unter sonst gleichen Umständen bald eintrat, bald wieder nicht, ohne dass wir uns den Grund für dieses verschiedene Verhalten zu erklären vermochten. Es zeigte sich, dass das Springen der Röhren häufiger stattfand, wenn die Temperatur langsam und allmählich auf die bestimmte höhere Temperatur von 135 bis 140° gesteigert wurde, als wenn man diesen Temperaturgrad rasch zu erreichen suchte, und nun durch Mässigung der Flamme die Temperatur allmählig auf 130° und darunter sinken liess.

Als diejenige Methode, bei welcher neben einer reichlichen Ausbeute (60—70 pCt. der theoretischen) von Dibrombernsteinsäure kaum noch ein Verlust durch Springen der Röhren eintrat, können wir die folgende empfehlen.

400 g der durch Erhitzen bis nahe zum Schmelzen vollständig getrockneten und fein gepulverten Bernsteinsäure werden mit 1.6 bis 2 g ausgewaschenen und wieder gut getrockneten amorphen Phosphors innig zusammengerieben, und je 10 g dieser Mischung in einer Einschmelzröhre mit 9.4 ccm vorher drei Mal mit concentrirter Schwefelsäure ausgeschüttelten Broms übergossen, und nach Vollendung der unbedeutenden Reaction zwischen dem Brom und Phosphor zugeschmolzen. Die Röhren werden hierauf in einem L. Meyer'schen

Röhrenofen rasch auf 140° erhitzt, worauf man die Flamme ermässigt, so dass die Temperatur langsam bis 130° sinkt, auf welchem Stand man dann dieselbe noch einige Zeit erhält.

Gewöhnlich brauchten wir zum Erhitzen auf 140° 20—25 Minuten, fast ebenso lange dauerte es, bis die Temperatur auf 130° angekommen war, worauf man noch etwas über eine Stunde die Temperatur auf dieser Höhe hält, so dass die gesammte Dauer des Erhitzens zwei Stunden in Anspruch nimmt. Nach dem Erkalten wird die von freiem Brom nur noch schwach roth gefärbte Röhre aufgeblasen, und nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs wieder zugeschmolzen und auf die gleiche Weise nochmals zwei Stunden erhitzt, wobei der Röhreninhalt weiss oder schwach gelblich geworden ist. Bei Einhaltung der oben angegebenen Art des Erhitzens und sorgfältiger Ueberwachung der Temperatur ist uns selten mehr eine Röhre gesprungen, während wenn man die Temperatur langsam nur auf 130° steigen lässt, die Einwirkung in dem Zeitraum von zwei Stunden zu unvollständig ist und eine gleichmässige Steigerung der Temperatur auf 140° in der Regel eine Zertrümmerung der Röhre herbeiführt.

Diese Erscheinung hat wohl ihren Grund darin, dass ganz ähnlich wie es der Eine von uns bei der Essigsäure und andern Fettsäuren constatirte[1]), die Schnelligkeit der Substitution nicht proportional der Zeit fortschreitet, sondern eine gewisse Zeit bedarf, um langsam zu beginnen, und nach Verfluss dieser Incubationszeit eine plötzliche und rasch zunehmende Steigerung erfährt. Wird nun die rasche Zunahme der Schnelligkeit der Substitution durch weitere Temperaturerhöhung noch beschleunigt, so wird dem eintretenden Stoss die Röhre keinen genügenden Widerstand entgegensetzen können, während, wenn das Eintreten der beschleunigten Reaction mit der Periode der wieder abnehmenden Temperatur zusammenfällt, dies einen mässigenden Einfluss auf die Reaction ausüben und die zu energische Stosswirkung verhindern wird.

Zur Abscheidung der reinen Dibrombernsteinsäure aus dem Röhreninhalt wurde derselbe mehrere Mal mit lauwarmem Wasser angerieben und die als ein sandiges Pulver ungelöst bleibende Dibrombernsteinsäure in siedendes Wasser eingetragen, kurze Zeit aufgekocht, um die zersetzende Einwirkung des Wassers möglichst zu vermeiden, und die gesättigte Lösung heiss filtrirt, worauf beim Erkalten die reine Dibrombernsteinsäure in kleinen, glänzenden, harten Kryställchen sich abscheidet. Zur weiteren Identificirung stellten wir noch ihren Aethylester her.

Die gewöhnliche Methode der Esterification, Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung derselben, ergab kein befriedigendes

[1]) Hell und Urech, diese Berichte XIII, 531.

Resultat, indem ein grosser Theil der Dibrombernsteinsäure unverestert bleibt, oder bei dem nachherigen Versetzen mit Wasser als Aethersäure in Lösung bleibt. Viel vollständiger und leichter gelingt die Ueberführung in den Ester, wenn man die Säure in etwas mehr als dem doppelten Gewicht Alkohol löst und in die Lösung so lange concentrirte Schwefelsäure eintröpfelt, als noch beim Umschütteln die durch den Schwefelsäurezusatz niederfallende Dibrombernsteinsäure wieder verschwindet. Sobald dies nicht mehr der Fall ist, wird die trübe, durch das Eintröpfeln der Schwefelsäure stark erwärmte Flüssigkeit noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Dibrombernsteinsäureäthers in schönen langen nadelförmigen Krystallen ab, welche abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen werden. Aus der Mutterlauge lässt sich beim Stehen oder auf Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge weniger reinen Dibrombernsteinsäureesters erhalten. Die Krystalle zeigen gewöhnlich den Schmelzpunkt 55—56°, welcher sich durch einmaliges Umkrystallisiren auf den bekannten Schmelzpunkt von 58° erhöhen lässt.

Ueber die Einwirkung des fein vertheilten Silbers und Anilins auf den Dibrombernsteinsäureester werden wir in Bälde eine weitere Mittheilung folgen lassen.

Stuttgart, im Mai 1888.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Mai 1888, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 28. Mai 1888.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Burns, Peter S., Boston, Mass., U. S. A.;
Kennedy, Arthur Seeland, } Burlington, Vermont, U. S. A.;
Dodge, Frank Elsworth, } Burlington, Vermont, U. S. A.;
Ott, Paul, Rufach i./E.;
Edinger, Albert, Freiburg i./B.;
Clutterbuck, M. C., Bristol;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Bauch, Heinrich, Domerschulgasse 8,
Hirschberger, Joseph, Hofstr. 8,
Jaumel, Fritz, } Maxstr. 4,
Sattler, Wilhelm, } Maxstr. 4,
Stahel, Rudolph, Domerschulgasse 3,
Wagner, Theodor, Neubaustr. 26,
} Würzburg (durch E. Fischer und W. Wislicenus);
Moore, Ira, chem. Univers.-Labor. Zürich (durch V. Merz und A. F. Mason);
Heilmann, Ernst, Oranienburgerstr. 33, Berlin (durch S. Gabriel und P. Krüger);
Schulhöfer, Louis, Kronprinzenstr. 12, II,
Breuninger, Friedr.,
Hägele, Carl,
Heimsch, E.,
Rothberg-Roitenberg, M.,
Twerdomedoff, Sergius,
} Polytechnikum Stuttgart (durch C. Hell und Ferd. Tiemann);

Bredig, Georg, Marktballenstr. E1, I, Berlin (durch F. Mylius und W. Will);
Goldsmith, Byron B., Friedrichstr. 78, II, Berlin (durch M. Freund und M. Koppe);
Dufton, S. F., Trinity College, Elliott, W. J., Christ's College, } Cambridge (Engl.) (durch S. Ruhemann und Ferd. Tiemann);
Blachstein, Dr. Arthur, Friedrich Carl-Ufer 1, I, Berlin (durch S. Gabriel und Paul Krüger);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

583. Hiortdahl, Th., Kortfattet laerebog i anorganisk kemi. 4. Auflage. Kristiania 1888.
584. Kossel, A., Leitfaden für medicinisch-chemische Curse. 2. Auflage. Berlin 1888.
170. Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society. For the year 1885—1887. Raleigh, N. C.

Der Vorsitzende: C. Scheibler.

Der Schriftführer: I. V. W. Will.

Mittheilungen.

314. R. Nietzki und Richard Otto: Zur Kenntniss der Indamine und Indophenole.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Vor mehr als zehn Jahren hat der Eine von uns die Beobachtung gemacht, dass bei der Oxydation eines Gemenges von Paradiamidotoluol und Orthotoluidin eine intensiv grüne Färbung auftritt, welche die einzelnen Componenten unter gleichen Bedingungen für sich nicht zeigen[1]).

Es hat sich später herausgestellt, dass fast allen Gemengen von Paradiaminen mit solchen Monaminen oder Diaminen, deren Parastelle zur Amidogruppe unbesetzt ist, ähnliche Reactionen zukommen.

---

[1]) Nietzki, diese Berichte X, 1157.

Einen beständigen Farbstoff dieser Art lehrte Witt in dem Tolnylenblau kennen, und es gelang hier, die Zusammensetzung dieser Körper durch die Analyse festzustellen.

Später erhielt Bindschedler durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Dimethylanilin eine Verbindung aus dieser Klasse, welche seitdem unter dem Namen des »Bindschedler'schen Grün« bekannt ist. Auch die von Witt entdeckten Indophenole müssen als analoge Körper betrachtet werden.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Safranine[1]) hat der Eine von uns den Nachweis geführt, dass diese Körper, welche bei der Darstellung der Safranine durch Oxydation von Paradiaminen und Monaminen stets als Zwischenproducte auftreten, Derivate des Diphenylamins sind, und hat später für dieselben den Namen »Indamine«[2]) vorgeschlagen.

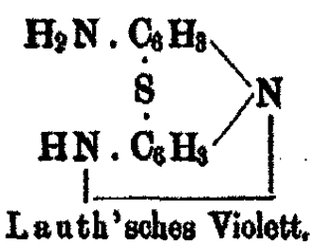
Das einfachste, durch Oxydation gleicher Moleküle von Paraphenylendiamin und Anilin entstehende Indamin steht zu dem Paradiamidodiphenylamin in dem Verhältniss eines Farbstoffes zu seiner Leukobase:

Diamidodiphenylamin.

Indamin.

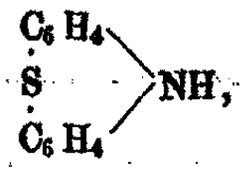
Bernthsen hat später nachgewiesen, dass sich auch die schwefelhaltigen Farbstoffe, wie das Lauth'sche Violett und das Methylenblau, den Indaminen einreihen lassen:

Indamin.



Lauth'sches Violett.

Bernthsen scheint jedoch die in letzteren Körpern enthaltene Gruppe $<\overset{N}{S}>$ für das Chromophor derselben anzusehen, er spricht wenigstens wiederholt von dem Thiodiphenylamin:



als einem Chromogen, und stellt dasselbe in dieser Hinsicht dem Phenazin, Acridin und Anthrachinon zur Seite.

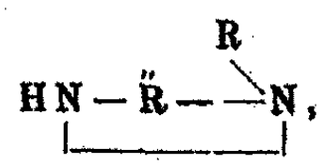
---

[1]) Nietzki, diese Berichte XVI.

[2]) R. Nietzki, Organische Farbstoffe. Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie.

Das Thiodiphenylamin kann aber ebensowenig als Chromogen angesehen werden, wie das Diphenylamin, denn seine einfacheren Substitutionsproducte sind ungefärbt und können höchstens als Leukokörper von Farbstoffen fungiren. Man könnte mit demselben Recht das Benzol als das Chromogen der Chinone betrachten.

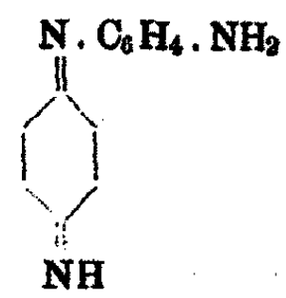
Die schwefelhaltigen und schwefelfreien Indamine enthalten nach unserer Ansicht dasselbe Chromogen:



und dieses ist im Grunde nichts anderes als eine »Chinonimidgruppe«, d. h. zwei stickstoffhaltige Reste, welche zu einander in derselben Beziehung stehen, wie die Sauerstoffatome des Chinons.

Man kann das einfachste Indamin von dem noch unbekannten Chinonimid, HNC_6H_4NH, ableiten und Letzterem ebensogut eine Formel ertheilen, welche der Auffassung der Chinone als Doppelketone entspricht.

Chinonimid (unbekannt).



Indamin.

Diese Auffassung hat uns nun zur Erklärung einer Thatsache geführt, welche schon bei Gelegenheit der Arbeiten über Safranin wiederholt erörtert wurde.

Oxydirt man einerseits Dimethylparaphenylendiamin mit Anilin, andererseits Paraphenylendiamin mit Dimethylanilin, so erhält man zwei Indamine, welche isomer aber nicht identisch sind.

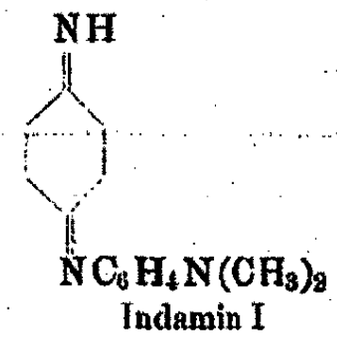
Obwohl die geringe Beständigkeit der Körper eine genaue Vergleichung kaum gestattet, geht ihre Verschiedenheit deutlich aus dem Umstand hervor, dass dieselben beim Kochen mit salzsaurem Anilin zwei verschiedene Dimethylsafranine bilden. Die Verschiedenheit der beiden Körper findet nun eine passende Erklärung in der Annahme, dass bei der Oxydation der Diamine zunächst die wenig beständigen Chinonimide entstehen und dass diese, jedes in seiner Art, auf das Monamin reagiren.

Die Indamine können demnach als paramidirte Chinonanilide aufgefasst werden, in denen der zweite Chinonwasserstoff durch die Imidgruppe vertreten ist.

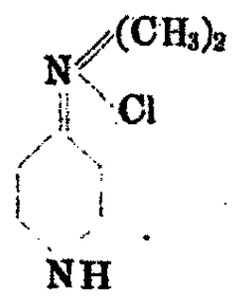
Diese Reaction wird durch nachfolgende Formeln verdeutlicht:

Chinonimid aus Paraphenylendiamin,

+ Dimethylanilin ($C_6H_5N(CH_3)_2$) giebt:

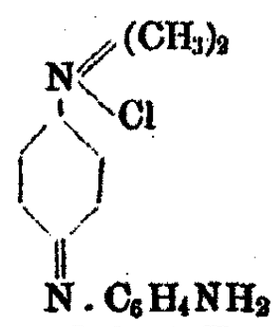


Indamin I



Chinonimid aus Dimethylparaphenylendiamin,

+ Anilin ($C_6H_5NH_2$) giebt:



Indamin II.

Man wäre versucht das hypothetische Dimethylchinonimid in dem von Wurster[1]) durch Oxydation des Dimethylparaphenylendiamins dargestellten rothen Farbstoff zu suchen. In der That rechtfertigen die Reactionen dieses Körpers jene Annahme. Er reagirt auf Amine unter Bildung von Indaminen, auf Phenole unter Bildung von Indophenolen.

Ganz ähnlich verhält sich das Nitrosodimethylanilin, sowie das Chinondichlorimid. Indamine und Indophenole sind an sich unbeständige

[1]) Diese Berichte XII, 1803 und 2072.

Körper, sie werden durch Einwirkung von Mineralsäuren leicht unter Bildung von Chinonen zerlegt. Es liegt auf der Hand, dass eine nochmalige Verkettung zweier Benzolkerne durch ein mehrwerthiges Radical, z. B. durch ein Schwefelatom, dem Molekül mehr Stabilität verleiht, und hieraus erklärt sich wohl die grössere Beständigkeit der Thioindamine. Witt, Köchlin und Meldola haben die Beobachtung gemacht, dass einzelne Phenole bei der Oxydation mit Paradiaminen oder bei der Einwirkung auf Nitrosodimethylanilin in der Hitze andere reagiren als in der Kälte. Während im letzteren Fall Indophenole entstehen, erhält man beim Erwärmen Körper, welche sich vor jenen durch weit grössere Beständigkeit auszeichnen. Hierher gehört das Naphtolblau, welches Meldola[1]) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol erhielt, ferner das Gallocyanin von H. Köchlin[2]).

Bernthsen hat die Vermuthung ausgesprochen, dass in diesen Körpern einem Sauerstoffatom dieselbe bindende Rolle zukommt wie dem Schwefelatom in den Thioindaminen. Die nachstehende Untersuchung einiger dieser Körper scheint die Bernthsen'sche Ansicht zu bestätigen, obwohl ein exacter Nachweis für dieselbe bis jetzt noch fehlt.

Gallocyanin.

Im December 1881 liess sich H. Köchlin eine Reihe von Farbstoffen patentiren, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure, Katechusäure, Chinagerbsäure etc. entstehen.

Wohl nur das Reactionsproduct auf Gallussäure hat technische Verwendung gefunden und vermöge seiner Eigenschaft mit metallischen Beizen, namentlich mit Chromoxyd, einen schön violett gefärbten Lack zu bilden, in der Kattundruckerei eine gewisse Bedeutung erlangt.

Der Körper kommt unter dem Namen Gallocyanin oder Violet solide in den Handel.

Die HH. Durand und Huguenin in Basel hatten die Güte uns für unsre Untersuchung eine grössere Menge des nahezu chemisch reinen Farbstoffes zur Verfügung zu stellen.

Das Gallocyanin bildet sich leicht, wenn man salzsaures Nitrosodimethylanilin mit Gallussäure in alkoholischer oder Eisessiglösung einige Zeit erhitzt.

Es zeigte sich, dass bei Anwendung gleicher Moleküle der beiden Componenten die Gallussäure nicht völlig verbraucht wird. Nebenbei

---

[1]) Diese Berichte XII, 229.

[2]) D. Patent No. 1958 vom 17. December 1881.

lässt sich in den Mutterlaugen der Reactionsproducte stets Dimethylparaphenylendiamin nachweisen.

Es deutet diese Thatsache darauf hin, dass dem Nitrosodimethylanilin hier gleichzeitig eine oxydirende Rolle zukommt, eine Annahme, welche durch die Analyse des Körpers bestätigt wurde. Das Gallocyanin bildete, wie es in unsre Hände gelangte, grünglänzende Nadeln. Es löst sich in den meisten Lösungsmitteln, aber nur ausserordentlich spärlich, so dass es hier an einem indifferenten Krystallisationsmittel fehlte.

Wasser, Alkohol und Eisessig nehmen nur wenig davon auf. Anilin löst es reichlich, das auskrystallisirende Product ist jedoch kein unverändertes Gallocyanin, sondern das unten beschriebene Anilid desselben.

Mit concentrirten Säuren bildet es durch Wasser zersetzliche, schwierig mit röthlichvioletter Farbe lösliche, Salze.

Freie sowie kohlensaure Alkalien lösen es leicht mit röthlicher Farbe.

Für die Analyse reinigten wir das Product durch mehrmaliges Auflösen in Natriumcarbonatlösung und Ausfällen mit Essigsäure.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{12}N_2O_5$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	60.00	59.72	59.66	—	—	pCt.
H	4.00	4.38	4.37	—	—	»
N	9.33	—	—	9.41	9.76	»

Die Substanz enthält demnach zwei Wasserstoffatome weniger als ein aus Dimethylparaphenylendiamin und Gallussäure gebildetes Indophenol, denn diesem müsste die Formel $C_{15}H_{14}N_2O_5$ zukommen, welche 59.60 Kohlenstoff, 4.62 Wasserstoff und 9.27 Stickstoff erfordert.

Die Bildung des Körpers war demnach nach der Gleichung:

$$((CH_3)_2NC_6H_4NO)_3 + (C_6H_2COOH(OH)_3)_2 = (C_{15}H_{12}N_2O_5)_2 + (CH_3)_2C_6H_4NH_2 + 3\,H_2O$$

verlaufen.

Erhitzt man das Gallocyanin mit Anilin bis zum Sieden des Letzteren, so krystallisiren beim Erkalten der entstandenen Lösung lange grünglänzende Nadeln, welche durch Waschen mit Alkohol vom anhaftenden Anilin befreit werden.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz zeigte, dass hier zwei Anilinmoleküle unter Austritt eines Wassermoleküls reagirt hatten. Der Körper ist der Formel $C_{27}H_{24}N_4O_4$ gemäss zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	69.23	68.83	69.43	—	—	pCt.
H	5.18	5.43	5.72	—	—	»
N	11.96	—	—	12.33	12.77	»

Es scheint hier demnach das Anilinsalz eines Anilids $C_{21}H_{17}N_3O_4$ oder eine Verbindung dieses Körpers mit einem Molekül Krystallanilin vorzuliegen.

Dieser Körper zeigt ausgeprägt basische Eigenschaften und bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze. Dieselben sind jedoch wenig beständig und das Chlorhydrat verliert schon bei 100° seinen Salzsäuregehalt. Ausserdem scheint die Säure eine partielle Anilinabspaltung zu bewirken. Alkalien spalten den Körper in Gallocyanin und Anilin, welch' ersteres dabei in Lösung geht. Mit Natriumbisulfit bildet das Gallocyanin eine röthlich gefärbte wasserlösliche Verbindung, welche beim Erhitzen wieder zersetzt wird, und deshalb in der Kattundruckerei Verwendung findet.

Auf Gallussäuremethyläther reagirt das Nitrosodimethylanilin unter Bildung eines dem Gallocyanin ähnlichen Farbstoffes.

Dieser Körper ist durch eine Patentanmeldung der Farbenfabrik von Kern und Sandoz in Basel bekannt geworden, und wird von Letzterer unter dem Namen »Prune« in den Handel gebracht.

Der Güte der Herrn Kern und Sandoz verdanken wir ein Präparat dieses Farbstoffes.

Derselbe ist von dem Gallocyanin durch seinen erheblich stärkeren Basencharakter verschieden, er bildet mit Säuren beständige in Wasser leicht lösliche Salze, und kommt in Form des schön krystallisirbaren Chlorhydrats in den Handel.

Durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Salzsäure konnte dasselbe leicht rein erhalten werden. Natriumcarbonat oder Acetat schied daraus die Base ab. Die Analyse führte zu der erwarteten Formel: $C_{16}H_{14}N_2O_5 = C_{15}H_{11}N_2O_5 . CH_3$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	61.13	61.06	—	—	—	pCt.
H	4.45	4.39	—	—	—	»
N	8.90	—	8.90	9.10	9.04	»

Das Chlorhydrat entspricht der Formel: $C_{16}H_{14}N_2O_5HCl$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	54.77	55.23	—	pCt.
H	4.28	4.47	—	»
N	8.00	—	—	»
Cl	10.70	—	11.30	»

Krystallisirt man diesen Methyläther des Gallocyanins aus Anilin um, so entsteht eine Verbindung, welche der Formel: $C_{18}H_{14}N_2O_5 + C_6H_7N$ entspricht.

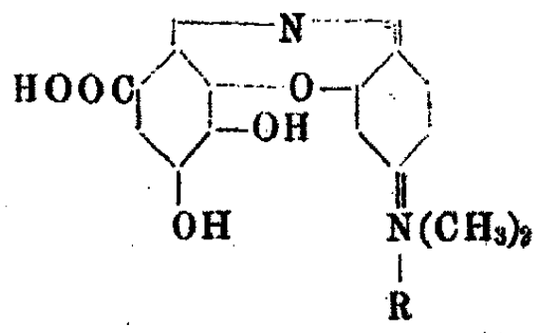
	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.86	64.92	—	pCt.
H	5.16	5.32	—	»
N	10.32	—	10.24	»

Die Thatsache, dass hier kein Anilid, sondern nur ein Anilinadditionsproduct entsteht, lässt mit ziemlicher Sicherheit darauf schliessen, dass bei der Bildung des ersteren aus dem Gallocyanin die Carboxylgruppe desselben in Reaction tritt. Da diese bei dem Methyläther substituirt ist, so vermag derselbe nur Anilin anzulagern.

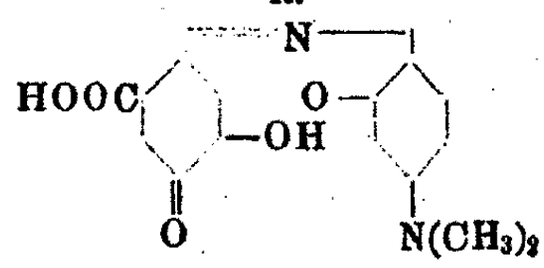
Die Thatsache, dass das Gallocyanin zwei Wasserstoffatome weniger enthält, als ein entsprechender Körper der Indophenolreihe, macht die Annahme wahrscheinlich, dass hier ein Sauerstoffatom die Bindung beider Kerne vermittelt.

Es wären demnach zwei Constitutionsformeln für die Substanz möglich:

I.



II.



Nach unserer am Eingang aufgestellten Hypothese der Indaminbildung müsste ein Körper der ersteren Formel entstehen, während die Abwesenheit eines Ammoniumhydroxyls im Gallocyanin und in seinem Aether, sowie die Existenz einer Bisulfitverbindung, sich eher mit der zweiten Formel in Einklang bringen liesse.

Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass beim Vorhandensein einer quartären Ammoniumgruppe die freie Valenz des Stickstoffes durch das Carboxyl, oder bei dem Aether durch ein Phenolhydroxyl abgesättigt wurde.

Die Bisulfitverbindung kann übrigens als wichtiger Grund gegen die erste Formel kaum gelten, da über das Verhalten der Chinonimide zu Natriumbisulfit bis jetzt nichts bekannt ist.

Die Darstellung eines Acetylderivats musste zwischen beiden Formeln entscheiden, da ein Körper der Constitutionsformel I zwei Acetylgruppen, nach der Formel II jedoch nur ein Acetyl aufnehmen kann.

Kocht man das Gallocyanin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so färbt sich dasselbe grün, es war jedoch schwierig, aus dem Product eine einheitliche Substanz zu isoliren.

Besser gelang dieses, als wir den Methyläther der Acetylirung unterwarfen. Hier wurde eine schwach grünlich gefärbte, aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_6$ (1. Acetyl)	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_7$ (2. Acetyl)	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	60.67	60.30	60.12	—	—	pCt.
H	4.49	4.52	4.96	—	—	»
N	7.86	7.03	—	6.90	6.94	»

Beide Formeln sind fast nur in ihrem Stickstoffgehalt von einander verschieden, die gefundene Zahl spricht hier aber deutlich für einen Gehalt an zwei Acetylgruppen, und diese lassen sich nur mit der Formel I in Einklang bringen.

Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtol.

Vor mehreren Jahren[1]) untersuchte Meldola einen blauen Farbstoff, den er durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol erhielt.

Der Körper findet gegenwärtig unter dem Namen »Echtblau« technische Verwendung.

Meldola ertheilt der Verbindung die Formel $C_{18}H_{16}N_2O$, und nimmt an, dass dieselbe nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2C_6H_4NO + C_{10}H_7 . OH = C_{18}H_{16}N_2O + H_2O$$

entstände.

Nach der oben besprochenen Formel des Gallocyanins lag die Wahrscheinlichkeit vor, dass dem Körper in Wirklichkeit zwei Wasserstoffatome weniger zukommen. Ein Versuch zeigte in der That, dass die Reaction nicht glatt nach obigem Schema verläuft, und dass stets ein Theil des Nitrosodimethylanilins zu Dimethylparaphenylendiamin reducirt wird. Durch Anwendung von Chinondichlorimid an Stelle des Nitrosodimethylanilins hofften wir zu einem analogen Körper zu gelangen, dessen Stickstoffatome frei von Methylgruppen sind, und deren Bindungsverhältnisse sich daher durch bekannte Reactionen erkennen lassen. Chinondichlorimid reagirt in alkoholischer Lösung beim Erwärmen unter Bildung eines rothvioletten Farbstoffes, welcher sich aus der alkoholischen Lösung leicht in Form des Chlorzinkdoppelsalzes abscheiden lässt.

---

[1]) Meldola, diese Berichte XII, 2066.

Löst man das Chlorzinkdoppelsalz in Wasser und fügt Salpetersäure hinzu, so fällt ein schwerlösliches Nitrat aus, welches sich durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten lässt.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_{16}H_{10}N_2O.HNO_3$.

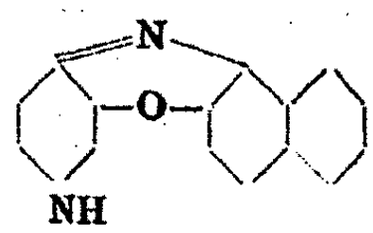
	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
C	62.13	62.13	62.25	— pCt.
H	3.56	4.07	4.05	— »
N	13.59	—	—	13.27 »

Die Reaction war somit nach der Gleichung:

$$ClNC_6H_4NCl + C_{10}H_7OH = C_{16}H_{10}N_2O + 2HCl$$

verlaufen.

Da das Meldola'sche Blau wohl ohne Zweifel das Dimethylderivat dieser Substanz ist, so muss ihm die Formel $C_{18}H_{14}N_2O$ statt $C_{18}H_{16}N_2O$ zuertheilt werden. Die Reactionen der Substanz lassen sich gut mit der vermutheten Formel



in Einklang bringen.

Der starke Basencharakter, sowie die Beständigkeit gegen Säuren, unterscheidet ihn hinreichend von den Indophenolen.

Durch salpetrige Säure lässt er sich nicht in eine Diazoverbindung überführen. Essigsäureanhydrid reagirt auf den Körper, nicht aber auf das Meldola'sche Blau.

Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz durch Violett und Blau in Roth übergeht.

Auf Wolle und Seide färbt der Farbstoff mit fuchsinrother Nüance an. Aus den Salzen scheidet Ammoniak eine gelbe Base ab, welche in Aether und Alkohol leicht mit derselben Farbe löslich ist. Die ätherische Lösung derselben besitzt keine Fluorescenz.

Die Reactionen des Körpers erinnern in vieler Hinsicht an die des Lauth'schen Violetts, und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass er seiner Constitution nach zu diesem in naher Beziehung steht.

Basel. Universitätslaboratorium.

315. H. W. Vogel: Ueber den Unterschied zwischen Heidelbeer- und Weinfarbstoff und über spectroskopische Weinprüfungen.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Seit dem Erscheinen meiner ersten Publikation über spectroskopische Untersuchung von Weinen zur Ausmittlung von Verfälschungen (diese Berichte VIII, 1246; X, 1906) sind die von mir vorgeschlagenen Methoden Gegenstand vielfacher absprechender Kritiken gewesen, auf welche ich bis jetzt aus Mangel an Zeit nicht geantwortet habe.

So wird, um nur einige dieser Kritiken anzuführen, in dem Jahresbericht des Untersuchungsamts für Lebensmittel in Hannover 1878/79 in wegwerfendster Weise über die spectroskopischen Weinuntersuchungen gesprochen und mit dem Kraftwort geschlossen: »gerade lächerlich« sei es, zu solchen Untersuchungen ein Taschenspectroskop zu empfehlen. Autor dieser Ausfälle weiss nicht, dass zur Beobachtung von Absorptionsspectren die lichtstarken Instrumente kleinerer Dispersion zuverlässigere Resultate geben als die weniger handlichen, grossen und lichtschwächeren Instrumente. Ich erwähne ferner einen Aufsatz von Hrn. Apotheker Andree (Arch. f. Pharm. XIII (1879), 90), worin die Behauptung aufgestellt wurde, dass Heidelbeerfarbe und echte Weinfarbe identisch seien. Diese Behauptung wird von vielen Seiten als absolut richtig kolportirt, ohne dass Jemand den geführten Identitätsnachweis, der sich einzig und allein auf Aehnlichkeit in der Löslichkeit und in der Farbenveränderung beschränkt, welche beide Farbstoffe durch Ammoniak erleiden, auf seinen Werth geprüft hätte.

Diese angebliche Identität wurde dann als Argument benutzt, um den von mir gefundenen spectroskopischen Unterschied zwischen Wein- und Heidelbeerfarbstoff und damit den Werth meiner Untersuchungsmethode selbst in Zweifel zu ziehen. R. Kayser, Nürnberg, geht noch weiter und erklärt[1]), dass fremde vegetabilische Farbstoffe im Rothwein mit Sicherheit nicht nachzuweisen seien. Auch in dem Buch von Gänge, Lehrbuch der angewandten Optik (Braunschweig bei Vieweg) pag. 328, wird an meinen Angaben Kritik geübt und hervorgehoben, wie ich selbst die Aehnlichkeit zwischen dem Spectrum des Malvenblüthe- und Weinfarbstoffes betont habe. Einen Einwand sehe ich freilich hierin nicht, denn ich glaube, dass es für vergleichende Proben sehr wichtig ist, nicht nur die Unterschiede von Reactionen zweier Körper, sondern auch die Aehnlichkeiten hervorzuheben[2]).

---

[1]) Repertorium für analyt. Chem. I, 1881, 295.

[2]) Auch der Behauptung Gänger's (a. a. O.), dass dreijährige Farbstoffauszüge von Heidelbeeren, Hollunderbeeren und Malvenblüthen sich viel ähnlicher flaschenreifen Rothweinen verhalten als gleichnamige frische Farbstoff-

Auf weitere Einwände, namentlich jene, in welchem dem Spectroskop nicht nur für jetzt, sondern für »alle Zukunft« (verb. ips.) der Werth für die Lebensmittelunterauchungen abgesprochen wird, gehe ich hier weiter nicht ein.

Wenn aus meinen Untersuchungen falsche Schlüsse gezogen worden sind, so liegt das vielfach an der mangelnden Uebung in spectroskopischen Proben. Die spectroskopischen Prüfungen auf Weinfarbstoff und dessen Surrogate erfordern ein für solche Prüfungen geschultes Auge; aber ausserdem noch eine vernunftmässige Handhabung der Reagentien. Ich habe seit zehn Jahren in meinem spectroskopischen Laboratorium den Praktikanten die Untersuchung von Farbstoffen, wie die der Heidelbeeren, des Weines, der Malvenblüthen u. s. w. in die Hand gegeben und dabei die Fehler beobachtet, welche Ungeübte machen; aber auch erkannt, dass geübte Hände und Augen genau die von mir angegebenen Resultate erhielten und dass somit von »subjectiver Auffassung« derselben die Rede nicht sein kann.

Der am meisten vorkommende Fehler ist die Anwendung eines Uebermaasses von Reagentien. Man vergisst, dass in einer Probe von 2—3 ccm Wein vielleicht nur ein paar Milligramm Farbstoff vorhanden sind, dass gegenüber dieser minimalen Quantität ein Tropfen Ammoniak, wie ich ihn zur Prüfung vorschlage, schon ein Uebermaass zu nennen ist, selbst wenn neutralisirende Säuren gegenwärtig sind. Gewöhnlich setzen aber Anfänger bei solchen Prüfungen, um die »Ammoniakreaction« zu machen, ganze Cubikcentimeter Ammon zu, der dann in rapider Weise zur Zerstörung des Farbstoffs, den man finden will, führt. So ist's auch mit anderen Reagentien. Wer spectroskopirt, muss mit homöopathischen Quantitäten arbeiten lernen.

Ein anderer noch häufigerer Fehler ist die Anwendung unrichtiger Concentrationen. Obgleich ich a. a. O. darauf aufmerksam gemacht habe, dass der zu untersuchende Rothwein zuerst zu verdünnen ist, bis er die Absorption, welche ich durch Curve 3, Fig. 1, dargestellt habe, deutlich zeigt, und dass nur mit solchen richtig verdünnten Weinen die Reactionen mit Ammoniak, Alaun u. s. w. deutlich gesehen werden können, habe ich Fälle erlebt, wo vereidigte Gerichtschemiker mit unverdünntem, stark farbigen Rothwein operirten und dann natürlich übermässig breite Absorptionsbänder erhielten, in welchen die allein charakteristischen Lagen der Maxima der Absorption gar nicht mehr zu erkennen waren, und dass sie dann zwischen natürlichen und künstlichen Weinfarben keinen Unterschied finden konnten.

---

auszüge, kann ich mit der Thatsache entgegentreten, dass ich in dreijährigen, mit Malve resp. Ligustrumbeeren gefärbten Weinen die Farbstoffe mittelst der Alaunreaction noch deutlich nachgewiesen habe.

Mir sind in dem zwischenliegenden Jahrzehnt zahlreiche Rothweine, ungarische, russische (Krim), französische, Tyroler, Rheinweine ältere und jüngere Jahrgänge zur Disposition gestellt worden. Ich habe ferner selbst natürlichen und mit Surrogaten gefärbten Wein durch Abgährung über die farbstoffhaltigen vegetabilischen Stoffe dargestellt, diese in Altersstufen von 1 Monat bis 3 Jahr untersucht und bin dadurch zu der Ueberzeugung gekommen, dass selbst in dreijährigen Weinen der spectroskopische Nachweis fremder Farbstoffe in vielen Fällen noch zu ermöglichen ist.

Sind dieselben freilich durch das Alter zerstört, so wird kein Verständiger mehr ihren Nachweis fordern. In solchem Falle lassen eben alle Methoden im Stich, auch die nicht spectroskopischen. Man kann doch nicht dasjenige auffinden, was überhaupt nicht mehr da ist.

Nun zu dem gerühmten Identitätsnachweis zwischen Heidelbeer- und Weinfarbstoff von Hrn. Andree.

Wie ist derselbe geführt worden?

Hr. Andree hat weissen Bolus mit Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstofflösungen betupft und gefunden, dass beide den weissen Bolus ähnlich färben. Er hat dann einen Stab mit Ammoniak in die Nähe des Bolus gebracht und beobachtet, dass dadurch der lilafarbene Fleck blau und später grün wurde. Ferner fand er, dass beide Farbstoffe sich nicht in reinem, wohl aber in saurem, alkoholischem und gerbstoffhaltigem Wasser lösen.

Das ist der ganze Identitätsnachweis.

Mit demselben Recht könnte man Naphtalinroth und spritlösliches Phloxin (Dichlortetrabromfluoresceïnäthylkalium) als identisch erklären, denn beide lösen sich nicht in Wasser, auch nicht in Aether, wohl aber in Alkohol, beide Lösungen zeigen genau dieselbe Farbe und fluoresciren beide rothgelb und löschen beide im Absorptionsspectrum bei gewisser Concentration das Grün aus. Trotz alledem sind beide Farbstoffe nicht im mindesten identisch.

Ferner lieferte Hr. Andree den »sicheren Beweis«, dass das Alter die Farbstoffe der Weine und der Heidelbeeren nicht verändert, indem er den Extract getrockneter Heidelbeeren (Alter nicht angegeben) mit Bleiessig fällte, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzte, mit Essigsäure auszog und abdampfte und dabei denselben blauen Farbstoff erhielt als aus frischem Heidelbeersaft, d. h. einen Farbstoff mit denselben Reactionen wie oben. Er fügt hinzu:

»Es ist somit auf das Klarste (v. i.) bewiesen, dass der Farbstoff des Weines und der Heidelbeeren durch Alter keine Veränderung erleidet«, als wenn nicht bei der Veränderung durch Alter ein Theil des Farbstoffs der Zersetzung entgehen könnte.

Allerdings scheint der Andree'sche »sichere Beweis« von der Unveränderlichkeit des Weinfarbstoffs oder Heidelbeerfarbstoffs durch das Alter, den zahlreichen Thatsachen gegenüber, die jedermann an lagernden Rothwein beobachten kann, auch anderwärts Bedenken erregt zu haben, denn man findet ihn nur selten citirt, während die Behauptung an der angeblichen Identität beider Farbstoffe durch alle Fachblätter gegangen ist (vergl. auch diese Berichte 1880 XIII, 532), vielfach als absolut erwiesen angenommen wird und meinen Angaben über die spectroskopisch leicht erkennbaren Unterschiede zwischen Heidelbeer- und Weinfarbstoff wiederholt entgegen gehalten worden ist.

Spectroskopische Proben hat aber Hr. Apotheker Andree garnicht gemacht!

Wer solche unterlässt und sich auf die stark trügerischen Farbenreactionen allein verlässt, der ist eben so übel daran, als derjenige, welcher aus der grünen Färbung einer Flamme auf die Anwesenheit von Baryt schliessen will, während bekanntlich noch verschiedene andere Stoffe die Flamme grün färben.

In Vorbereitung der zweiten Auflage meiner praktischen Spectralanalyse habe ich im Vorjahre wiederum Gelegenheit genommen, die Reactionen des Weinfarbstoffs und Heidelbeerfarbstoffs sowohl im gegohrenen als ungegohrenen Zustande spectroskopisch durchzuprüfen.

Zunächt wurde der Spritextract frischer rother Weinbeerhäute und der verdünnte Saft frischer Heidelbeeren untersucht. Während der Saft rother Trauben bekanntlich weiss erscheint, ist bei den Heidelbeeren nicht blos die Haut, sondern auch der Saft intensiv blauroth gefärbt.

Es haben sich bei der chemisch spectroskopischen Parallel-Prüfung folgende Reactionen herausgestellt.

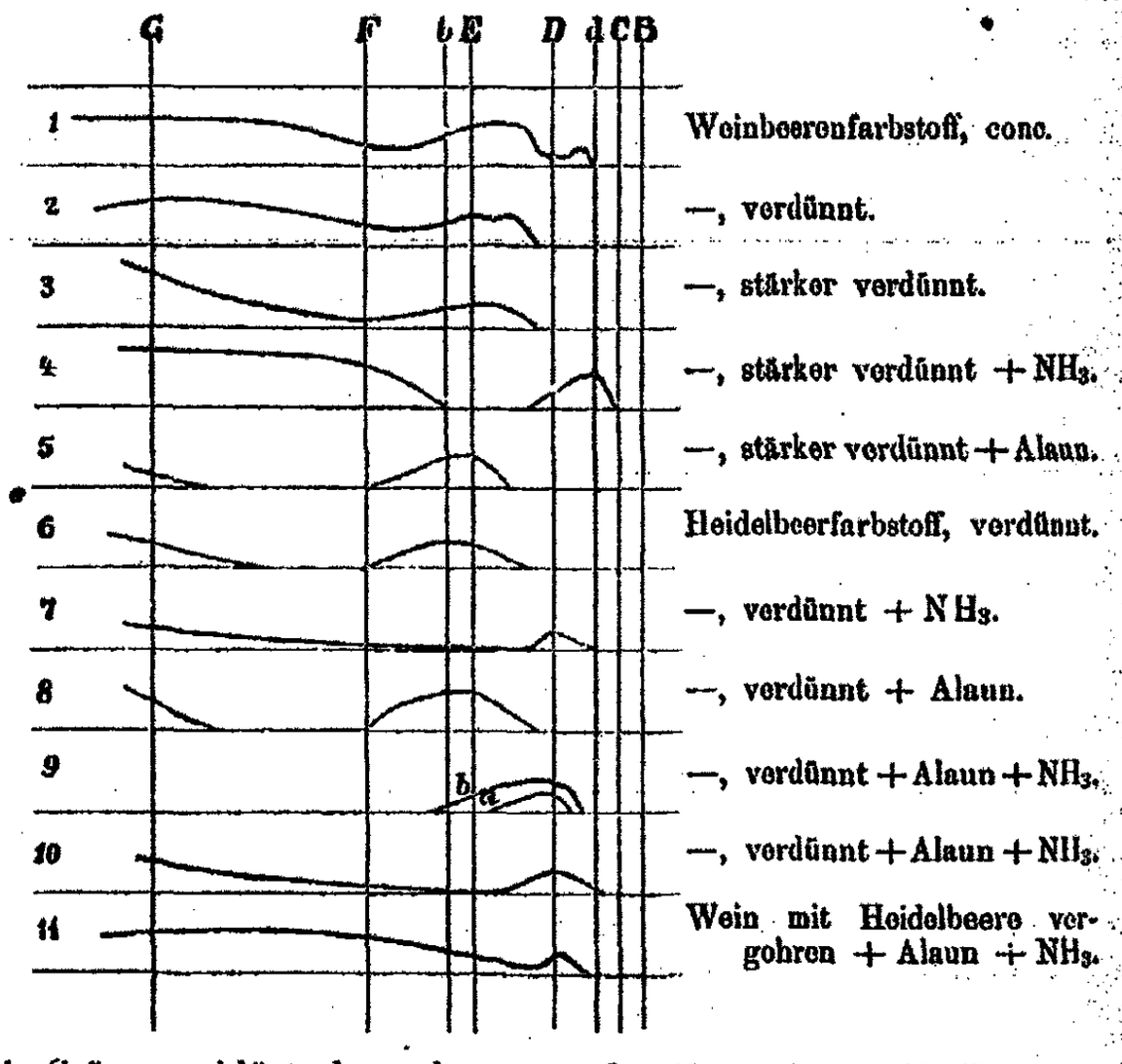
Frischer Weinfarbstoff wie frischer Heidelbeerfarbstoff liefern bei hinreichender Verdünnung ein ziemlich ähnliches Absorptionsspectrum, wie solches bereits in der ersten Auflage meiner praktischen Spectralanalyse, p. 290, 292, beschrieben worden ist.

Das Auge des geübten Spectroskopikers erkennt zwischen beiden zwar Unterschiede, doch darauf lege ich kein Gewicht. Die beigegebenen Figuren 1, 2, 3 und 5, in denen die Absorption in bekannter Weise (a. a. O., 214) durch Curven dargestellt ist, deren Abscissen die Stärke der Absorption ausdrücken, geben davon ein Bild.

Viel charakteristischer für die Unterscheidung ist die Reaction mit Ammoniak, wie ich bereits a. a. O., 292 erwähnt habe. Hr. Andree fand keinen Farbenunterschied, wenn er Ammoniak auf Weinfarbstoff oder Heidelbeerfarbstoff wirken liess. Desto deutlicher offenbart sich aber solcher Unterschied durch das Spectroscop. Frischer Weinfarbstoff giebt damit einen deutlichen Absorptionsstreif, dessen Maximum auf der *d*-Linie liegt (s. Fig. 1, Curve 4), während der Streif

den Ammoniak in frischen Heidelbeersaft erzeugt sein Maximum auf der *D*-Linie hat (Curve 7). Zur Anstellung dieser Reaction gehört freilich einige Vorsicht. Man hat den qu. Saft durch Wasser zu verdünnen, bis er die Absorption Curve 3 oder 6 zeigt, dann tropfenweise mit sechsfach verdünntem officiellen Ammoniak zu versetzen, bis die Farbe

Fig. 1.



in Grün umschlägt, dann erkennt man den Absorptionsstreif. Erscheint derselbe zu breit, so deckt er beide Linien *D* und *d*[1]). Beim ganz allmähligen Verdünnen verengt er sich aber und dann erkennt man leicht die Lage des Maximums auf *D* (Curve 7). Zu viel Ammon führt rasch Oxydation und Zerstörung des Farbstoffs herbei.

Diesen Unterschied der Ammoniakreaction zwischen frischem Weinbeer- und Heidelbeerfarbstoff habe ich bereits in diesen Berichten a. a. O. betont.

Noch bestimmter aber offenbart sich aber, wie ich neuerdings erkannte, der Unterschied zwischen frischem Heidelbeer- und Weinfarbstoff durch die Alaunreaction.

---

[1]) Die *d* genannte Linie ist mit *a*, Angström, identisch (λ 628), selbige liegt zwischen *C* und *D*.

Nach Hrn. Andree soll dieselbe bei beiden Farbstoffen gleich sein. Diese Behauptung gründet sich nur auf die trügerische Farbenbeobachtung, die bei beiden bei Alaunzusatz ähnlich ist.

Desto deutlichere Unterschiede ergiebt bei richtiger Handhabung das Spectroskop, sobald man die mit Alaun versetzten Lösungen neutralisirt. Man nimmt zunächst wie oben eine Probe der Lösung des Weinfarbstoffs, resp. Heidelbeerfarbstoffs, verdünnt sie mit Wasser bis sie das Spectrum 3 deutlich zeigt, dann setzt man einen Tropfen Alaunlösung 1 : 10 per Cubikcentimeter zu. Es zeigt sich dadurch zunächst nur eine intensivere Absorption im Grün und grössere Helligkeit im Blau (vergl. Curve 5 u. 8).

Neutralisirt man aber die Lösungen vorsichtig, indem man einen Glasstab mit ganz verdünntem Ammon (officineller Ammon mit 10 V. Wasser verdünnt) eintaucht, so zeigt sich bei dem Weinfarbstoff, sobald der Neutralisationspunkt erreicht ist, plötzlich der oben erwähnte Streif mit Maximum auf *d* Curve 4 unter Grünfärbung.

Dieser Streif ist nicht von Dauer, namentlich wenn Ammon im Ueberschuss vorhanden ist. Der Farbstoff bleicht dann unter Oxydation aus. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass Weinfarbstoff und Alaun keinen Lack bilden; denn Lacke zeichnen sich durch grössere Dauerhaftigkeit gegen Luft und Licht aus.

Ganz anders verhält sich der frische Heidelbeerfarbstoff. Hier tritt nach Versetzen mit Alaun beim Zusatz einer minimalen Menge Ammoniak zunächst ein schönes Violett auf und ein auffälliger Absorptionsstreif zwischen *E* und *D*, den man bei Wein niemals unter gleichen Umständen erhält (Curve 9, a) verdünnte, b) concentrirte Lösung). Bei weiterem vorsichtigen Zusatz minimaler Mengen Ammoniak wird dann die Flüssigkeit graublau und zeigt dann einen dauernden Streif mit Maximum auf *D* (Curve 10).

Diese Farben- und Streifenveränderung offenbart sich in umgekehrter Reihenfolge auch beim Neutralisiren der alkalischen (alaunhaltigen) Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure (Eisessig 1 : 10). Man tauche einen Glasstab in Essig, dann in die Probe, und wiederhole dieses unter Beobachtung der Farbe und der Absorption.

Dann geht die blaue Farbe in die Violette, der Streif Curve 10 in den Curve 9 zurück und bei weiterem leichten Ansäuern entsteht wieder die Farbe des ursprünglichen Heidelbeerfarbstoffs unter Reaction Curve 8.

Wein-Farbstoff, der vorher in gleicher Weise mit Alaun und Ammoniak behandelt wurde, geht beim Neutralisiren mit Eisessig sofort aus der grünen Farbe in die rothe ursprüngliche zurück.

Hat man die Heidelbeerfarbstoffprobe nach dem Versetzen mit Alaun und Ammoniak einige Zeit sich selbst überlassen, so gewinnt

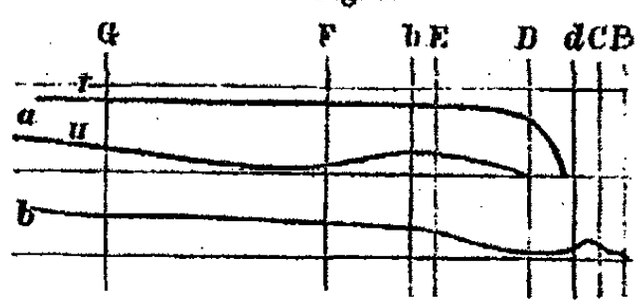
der Alaunstreif grosse Beständigkeit, so dass er beim Versetzen mit Essigsäure selbst dann noch stehen bleibt, wenn die blaue Farbe bereits verschwunden und die saure Reaction eingetreten ist.

Dass sich bei Ammoniakzusatz zu Heidelbeerfarbstoff und Alaun erst die Streifenreaction Curve 9 unter Violettfärbung und dann bei weiterem Ammoniakzusatz die andere Streifenreaction Curve 10 zeigt, ist auf die Bildung neutraler und basischer Lacke zurückzuführen.

Diese Reactionen gelten für frische Farbstoffe.

Bei dem Spritextrakt getrockneter Heidelbeeren habe ich dieselbe Reaction wie oben bemerkt und zwar um so besser, je frischer sie sind. Bei älteren getrockneten Beeren ergab sich die Violettfärbung bei Neutralisirung einer alaunhaltigen Lösung des Farbstoffs nur undeutlich. Dagegen stellte sich beim weiteren Neutralisiren die Graublaufarbe und der Streif auf *D* deutlich ein und blieb dann dauerhaft!

Fig. 2.



abgegohrener reiner Rothwein; I. conc., II. verdünnt.

verdünnter abgegohrener Rothwein + NH_3.

Ganz anders verhalten sich abgegohrene Rothweine; diese geben wie ich schon früher zeigte mit Ammoniak eine starke Trübung des Spectrums, indem der gegenwärtige Gerbstoff sich durch Ammoniak bräunt; dennoch lässt sich in dem Spectrum ein Absorptionsstreif zwischen *C* und *d* deutlich erkennen; derselbe liegt also noch weiter nach Roth hin als der Ammoniakstreif des frischen Weinfarbstoffs. Dieser Umstand dürfte sich durch Kunt's Erfahrungssatz, dass die Absorptionsstreifen bei Gegenwart stärker brechbarer Substanzen nach Roth hinrücken, erklären lassen. (Siehe Fig. 2, Curve b.)

Der Streif ist in abgegohrenem Wein merklich schwächer, als in frischem Beerenextract und je älter der Wein wird, desto mehr schwächt er sich ab. In 3—4 Jahr alten Weinen ist er kaum noch zu erkennen, ein Beweis für die (von Andree geleugnete) Aenderung, die der Weinfarbstoff durch Alter erleidet und die keineswegs nur in Ausscheidung besteht.

Alaunzusatz zu Wein unter oben erwähnten Bedingungen ruft keine andere Streifenbildung hervor als Ammoniak allein und zeigt, dass unter obwaltenden Umständen eine Lackbildung des Weinfarbstoffs nicht eintritt.

Durch genaue Prüfung mit Ammoniak, resp. mit Alaun und Ammoniak unter den oben gegebenen Bedingungen ist es mir wiederholt schon gelungen mit Heidelbeere gefärbten Wein als solchen zu

erkennen, und vom echten Wein zu unterscheiden. Selbst in Mischungen von gleichen Theilen echten Rothweines und mit Heidelbeere gefärbten Weines konnte ich den Heidelbeerfarbstoff noch nachweisen. Sichere Resultate giebt hierbei die Alaunprobe. Man verfährt zur Anstellung derselben genau wie oben angegeben, neutralisirt vorsichtig nach Zusatz des Alauns mit verdünntem Ammoniak und beobachtet die Farbenveränderung und Absorption. Ist der im Wein enthaltene Heidelbeerfarbstoff nicht zu alt, so offenbart sich Violettfärbung unter Absorption 9 (Fig. 1) später unter Graublaufärbung Absorption 10. Diese Reactionen zeigen sich, ehe der Punkt völliger Neutralität erreicht ist. Wird dieser überschritten, so zeigt sich auch der Weinstreif zwischen *d* und *D*, der dann mit dem Heidelbeeralaunstreif zusammenfliesst.

Dennoch kann man beide getrennt beobachten, wenn man die alkalische Alaunprobe nach Minuten langen Stehen (s. o.) mit dem in der Regel freie Säure enthaltenden zu untersuchenden Wein vorsichtig rückwärts neutralisirt, bis sich die röthliche Farbe wieder zeigt. Dann verschwindet der alkalische Weinstreif, der Heidelbeeralaunstreif auf *D* bleibt dagegen stehen.

Als Resultat dieser Versuche ergiebt sich Folgendes:

1. Frischer Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstoff sind zwar ähnlich aber nicht identisch.
2. Beide unterscheiden sich bestimmt durch spectroskopische Reactionen a) bei vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak wodurch bei gewisser Verdünnung bei Wein ein Streif mit Maximum auf *d*, bei Heidelbeere ein solcher mit Maximum auf *D* erzeugt wird. b) durch Versetzen mit einem Minimum Alaun und Neutralisation mit Ammoniak; hierbei bildet Heidelbeerfarbstoff einen dauernden Absorptionsstreif auf *D*, unter Lackbildung, während Weinfarbstoff unter gedachten Bedingungen nur dieselbe Reaction liefert als mit Ammoniak allein. Bei nicht zu alten vergohrenen Lösungen gedachter Farbstoffe sind diese Unterschiede noch merkbar. Weinfarbstoff zeigt dann neutralisirt einen Streif zwischen *C* und *d*, Heidelbeere einen mit Maximum auf *D*.
3. Das Alter und die Gährung ändern beide Farbstoffe in merklicher Weise, den Weinfarbstoff aber noch auffallender als den Heidelbeerfarbstoff. Beide unter 2) erwähnte spectroskopische Reactionen werden alsdann schwächer und treten schliesslich gar nicht mehr auf.

Berlin, im Mai 1888.

316. A. Hantzsch und F. Herrmann: Bemerkungen über Desmotropie.

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Nach dem von uns aufgestellten Satze, welchen wir besonders aus dem Verhalten verschiedener Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers abgeleitet haben [1]), entsprechen die durch physikalische Merkmale verschiedenen Erscheinungsformen eines Körpers, welcher im Sinne verschiedener chemischer Formeln zu reagiren vermag, direct den betreffenden, hiernach möglichen Constitutionsformeln, sie sind die »desmotropen Zustände« dieses »tautomeren Körpers«.

Da sich Formeln tautomerer Körper stets durch die verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome innerhalb des Moleküls unterscheiden, so könnte man in diesen desmotropen Zuständen die »Wasserstoff-Isomeren« [2]) verkörpert sehen, welche man bei vielen Reactionen als Zwischenformen oder Pseudoformen annehmen muss, welche man indess bisher, im Gegensatze zu den sehr wohl definirten und stabilen »Alkylisomeren«, den Isomeren schlechthin, stets vergeblich gesucht hat. Der allgemein angenommenen ausserordentlichen Beweglichkeit des Wasserstoffatomes entsprechend sind eben diese Desmotropien überhaupt nicht eigentliche Isomerien, sondern äussern sich nur als Modificationen, welche leicht in einander übergehen und allem Anscheine nach nur unter gewissen, besonders günstigen Structurverhältnissen fixirt werden können.

In diesem Sinne haben sich bisher alle Beobachtungen über das Auftreten von farbigen und farblosen Modificationen an Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers deuten lassen als Desmotropien zwischen *hydrirten Chinonderivaten und Hydrochinonderivaten*. Ebenso einfach erklärt sich alsdann auch die Erscheinung, dass ein tautomerer Körper in denjenigen Derivaten keine desmotropen Zustände mehr zeigt, in welcher die Beweglichkeit der betreffenden Wasserstoffatome nicht mehr vorhanden ist; mit dem Verluste dieser Grundbedingung muss eben auch die Desmotropie verschwinden.

Eine derartige Aenderung in der chemischen Constitution kann einmal erfolgen durch Entfernung dieser Wasserstoffatome überhaupt und deren Ersatz durch stabile Gruppen. Als Beispiel hierfür diene das farblose, und nur in dieser Modification beobachtete Acetat des Esters $C_6O_2H_4(CO_2C_2H_5)_2$, der als Chinonhydroester gefärbt, und als Hydrochinonester farblos auftreten kann.

---

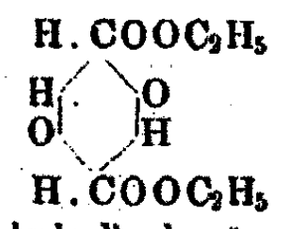
[1]) Diese Berichte XX, 2800.

[2]) Dieser Ausdruck darf als Abkürzung der correcteren Bezeichnung: »Isomere, welche sich durch verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome unterscheiden,« wohl gestattet werden.

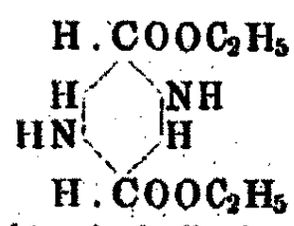
Zweitens kann aber auch durch Eintritt anderer Radicale, selbst unter Erhaltung dieser Wasserstoffatome, eine Veränderung der Stabilitätsverhältnisse in dem Sinne erfolgen, dass die eine Vertheilung der Wasserstoffatome durch den Einfluss der neu eingetretenen Radicale vor der anderen entschieden bevorzugt wird. So hat, wie schon früher hervorgehoben, der Eintritt von Chlor in das Molekül des oben genannten Esters den Effect, dass dieser, an sich als gelber Chinonhydroester stabile Körper in Form seines Dichlorderivates umgekehrt als farbloser, chlorirter Hydrochinonester stabil ist, und nur im geschmolzenen Zustande in der gelben Modification des Chinonhydroderivates existirt.

Ein weiteres hierher gehöriges Beispiel bietet nach unserer Meinung das von v. Baeyer dargestellte Oxydationsproduct des Diimids des Succinylobernsteinsäureäthers. Dieser Ester von der Formel $C_6H_6N_2(COOC_2H_5)_2$ könnte sowohl als Diamidoterephtalsäureäther $C_6H_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$, als auch als Diimidochinonhydrodicarbonsäureäther $C_6H_2(NH)_2(COOC_2H_5)_2, H_2$ aufgefasst werden. Während Geuther die erstere Formel bewiesen zu haben glaubt [1]), liegen nach unserer Ansicht die Verhältnisse folgendermaassen:

Der glänzend gelbrothe freie Ester ist seiner farbigen Natur wegen auf den Chinontypus zu beziehen und ein vollständiges Analogon des gelben Chinonhydrodicarbonsäureäthers, in so fern dessen Chinonsauerstoffatome durch Imide ersetzt sind:

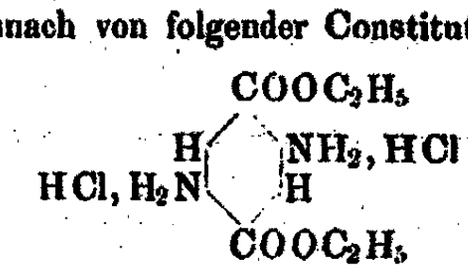


Chinonhydrodicarbonsäureäther



Diimidochinonhydrodicarbonsäureäther.

Die Salze dieses basischen Esters mit Mineralsäuren sind dagegen, wie wir uns ebenfalls überzeugten, sämmtlich farblos; sie deriviren also von einem normalen Benzolderivat, dem Diamidoterephtalsäureäther und sind demnach von folgender Constitution:



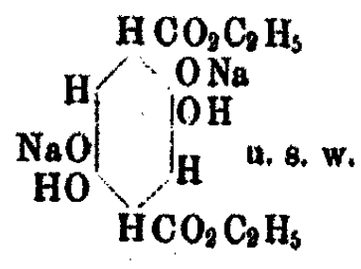
Hier ist es also der Einfluss der eingetretenen Säuremoleküle, welcher die Verschiebung der Wasserstoffe, die Umwandlung der Imidohydroverbindung in die Amidoverbindung bewirkt — eine Erscheinung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 244, 214.

die dadurch leicht erklärt wird, dass nach allen bekannten Thatsachen Imidkörper der Form $>C=NH$ an Basicität gegenüber den Amidbasen weit zurükstehen.

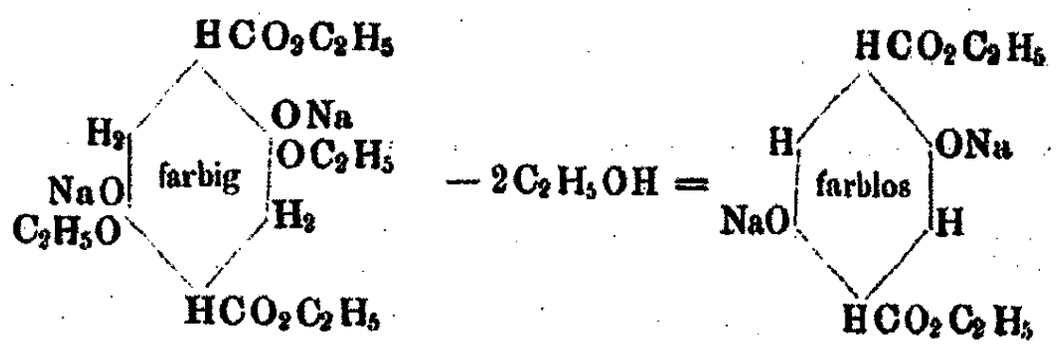
So ungezwungen diese Erklärung auch ist, so scheint dieselbe doch auf einen nahe liegenden Fall nicht ohne weiteres anwendbar zu sein, welcher gerade deshalb kurz besprochen werden soll. Die Metallsalze des »Chinonhydrodicarbonsäureäthers« von der Form $C_6O_9M_2H_2(COC_2OH_5)_2$ enthalten jedesfalls das Metallatom an Sauerstoff gebunden, sollten also, der Formel $C_6H_2(OMe)_2(COOC_2H_5)_2$ entsprechend, als Hydrochinonderivate farblos sein, sind aber trotzdem ebenso stark gefärbt, als der freie Ester, der eben deshalb von uns als Chinonhydroderivat aufgefasst wird. Hierzu ist zweierlei zu bemerken.

Einmal könnte in diesen stets wasserhaltigen Salzen das Wasser theilweise als Constitutionswasser vorhanden sein und so den Chinontypus zurückbilden. Das basische Natriumsalz wäre z. B. hiernach:



u. s. w.

Dass einer derartigen Deutung, wenn sie auch, als zu wenig experimentell begründet, nicht bestimmt als richtig hingestellt werden soll, doch ein richtiger Gedanke zu Grunde liegt, dafür spricht unter anderem auch folgendes: Die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers wird durch directe Fällung mit Natriumäthylat aus alkoholischer Lösung als rother Niederschlag erhalten, und enthält in diesem Zustande Alkohol gebunden. Beim Trocknen und schon beim Verweilen an der Luft wird dieses Natriumderivat unter starker Gewichtsabnahme weiss: es verliert den Krystallalkohol, welcher dem Salze chinonartigen Typus verleiht.



Zweitens könnte darauf hingewiesen werden, dass überhaupt manche sogenannte basische Metallsalze mit ungefärbter Base und ungefärbter Säure trotzdem farbig erscheinen. Man gedenke der gelben Salze, welche aus Lactonen unter Sprengung des Lactonringes durch

überschüssiges Alkali entstehen, der ähnlichen gelben basischen Chelidonsauren Salze u. s. w.; Erscheinungen, welche allerdings noch gar nicht erklärt werden können, welche indess doch wenigstens zeigen, dass auf Metallverbindungen die obigen Vorstellungen nicht ohne weiteres zu übertragen sind.

Ueberhaupt beanspruchen diese Ansichten über Desmotropie, gleich den früher entwickelten, durchaus nicht den Werth einer vollendeten, für alle Einzelheiten ohne weiteres giltigen Hypothese; sie werden sogar vielleicht nicht unwesentlich zu modificiren sein. Allein selbst wenn v. Baeyer sich unseren Ansichten angesichts der grossen Beständigkeit der Dioxyterephtalsäure, d. i. wegen der an dieser Säure allerdings nicht nachgewiesenen Tautomerie, nicht anschliesst[1]), so darf doch wohl nochmals daran erinnert werden, dass eine solche Reaction für den ganz ähnlichen dihydroxylirten Ester $C_6O_4H_4(COOC_2H_5)_2$ nachgewiesen ist: derselbe reagirt nicht nur als Tetraoxyterephtalsäureäther, sondern, wie die Bildung eines Oxims beweist, auch als Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther[2]); ebenso ist doch eben nur durch die Hypothese der Desmotropie eine Reihe von sonst nicht zu deutenden »physikalischen Modificationen« zu erklären, welche wir bei den Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers aufgefunden haben.

Ein sehr frappanter Nachweis des leichten Ueberganges desmotroper Zustände in einander wird für einige der hierher gehörigen Substanzen dadurch erbracht, dass bisweilen schon ein Lösungsmittel denselben Einfluss ausübt, wie die Temperatur: es tritt alsdann eine Umlagerung der einen Modification in die andere ein, welche durch auffällige Farbenumschläge sich verfolgen lässt. Besonders interessant in dieser Hinsicht ist das

Verhalten des Esters $C_6H_2O_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$ gegen Lösungsmittel.

Dieser Ester ist bekanntlich für gewöhnlich farblos, also Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther, und existirt nur bei höheren Temperaturen, namentlich im geschmolzenen Zustande, in der intensiv grüngelben Form des Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäthers[3]). Diese farblose Substanz löst sich nun in Benzol und Chloroform, desgleichen auch in concentrirter Schwefelsäure, mit intensiv grüngelber Farbe, in Alkohol dagegen vollständig farblos. Die erstere Erscheinung ist am einfachsten zu deuten: Da die Moleküle eines unverändert gelösten Körpers sich in demselben Zustande wie diejenigen eines geschmolzenen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 189.
[2]) Diese Berichte XX, 2799.
[3]) Diese Berichte XX, 1308.

befinden, so nimmt beim Lösen in Benzol und Chloroform das Molekül des im festen Zustande farblosen Esters unter Verflüssigung die Form des im geschmolzenen Zustande gefärbten Körpers an; es vollzieht sich unter dem Einflusse des Lösungsmittel mit der Veränderung des Aggregatzustandes der Uebergang vom Dichlorhydrochinonderivat zum Dichlorchinonhydroderivat. — Wenn aber andererseits derselbe Ester in alkoholischer Lösung ungefärbt ist, so kann er nicht als solcher unverändert verflüssigt sein; und in der That enthält diese Lösung ein Alkoholat, welches auch beim vorsichtigen Verdunsten in grossen, allerdings äusserst rasch verwitterden Krystallen mit 2 Mol. Alkohol zu erhalten ist. Dasselbe ist farblos und geht, wie der Versuch zeigt, als solches unverändert in Lösung, ist aber auch in diesem Zustande leicht dissociirbar, denn die alkoholische Lösung wird durch Zusatz von überschüssigem Benzol gelb; umgekehrt entfärbt sich aber auch natürlich die gelbe Benzol- oder Chloroformlösung beim Hinzufügen von Alkohol allmählich.

Die hier mitgetheilten Erscheinungen stehen übrigens nicht mehr vereinzelt da. So z. B. ist die auffallende Thatsache, dass das an sich farblose Tetramethyldiamidothiobenzophenon tief intensiv gefärbte Lösungen bildet, von V. Meyer ebenfalls im Sinne der Aenderung seiner chemischen Constitution, das ist durch Annahme desmotroper Zustände gedeutet worden [1]).

Zürich und Würzburg, im Mai 1888.

317. M. Böniger: Ueber desmotrope Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers.

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Um die Beispiele für desmotrope Modificationen tautomerer Körper zu vermehren und damit zugleich weitere Stützpunkte für die Richtigkeit der Auffassung von Hantzsch und Herrmann[2]) zu erbringen, nach welcher die betreffenden physikalischen Erscheinungsformen zu den chemischen Formeln dieser Körper in Beziehung zu bringen sind, habe ich, zugleich auch die Arbeit von A. Zeckendorf[3]) fortsetzend, noch einige andere Derivate der Gruppe des Succinylobernsteinsäure-

[1]) Diese Berichte XX, 1732.
[2]) Diese Berichte XX, 2801 und vorhergehende Abhandlung.
[3]) Diese Berichte XX, 1308, 2796.

äthers in dieser Hinsicht untersucht und dabei in mehreren Fällen auch die erwarteten Erscheinungen constatiren können; zunächst an dem bereits von Herrmann[1]) kurz beschriebenen Bromirungsproducte des Chinonhydrodicarbonsäureäthers, bei welchem sich die an den Chlorderivaten wahrgenommenen Phänomene in ähnlicher Weise wiederholen. Der

Ester, $C_6O_2H_2Br_2(COOC_2H_5)_2$,

bildet sich, genau nach Herrmann's Angabe, wenn man auf fein pulverisirten Chinonhydrodicarbonsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur Bromdämpfe einwirken lässt. Unter Aufblähung und Entwicklung von Bromwasserstoff entfärbt sich das gelbe Ausgangsmaterial und ist nach 24 Stunden vollständig in ein farbloses Product im Sinne der Gleichung:

$$C_6O_2H_4(COOC_2H_5)_2 + 2\,Br = 2\,HBr + C_6O_2H_2Br_2(COOC_2H_5)_2$$

umgewandelt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen, langen prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Dieser Körper entsteht übrigens auch direct aus Succinylobernsteinsäureäther durch Einwirkung trockenen Broms und kann dann am besten durch Lösen in verdünnter Natronlauge und nachheriges Ansäuern gereinigt werden.

	Berechnet für $C_6O_2H_2Br_2(COOC_2H_5)_2$	Gefunden
C	34.95	34.99 pCt.
H	2.91	3.41 »

Dieser bromhaltige Ester ist das vollkommene Analogon des entsprechenden Dichlorderivates. Er erscheint nämlich auch in zwei verschiedenen Modificationen. Die oben beschriebenen farblosen Nadeln sind jedenfalls

Dibromhydrochinondicarbonsäureäther,
$C_6(OH)_2Br_2(COOC_2H_5)_2$,

beim Erhitzen schmelzen sie indess zu einer grünlich gelben Flüssigkeit, was auf eine intramoleculare Umlagerung hindeutet. Durch rasche Abkühlung des Schmelzflusses oder auch durch Sublimation in einer Glasröhre, durch welche man einen langsamen Luftstrom leitet, gelingt es, gelbe tafelförmige Krystalle zu erhalten, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur indess wieder in die farblosen Nadeln zurückverwandeln.

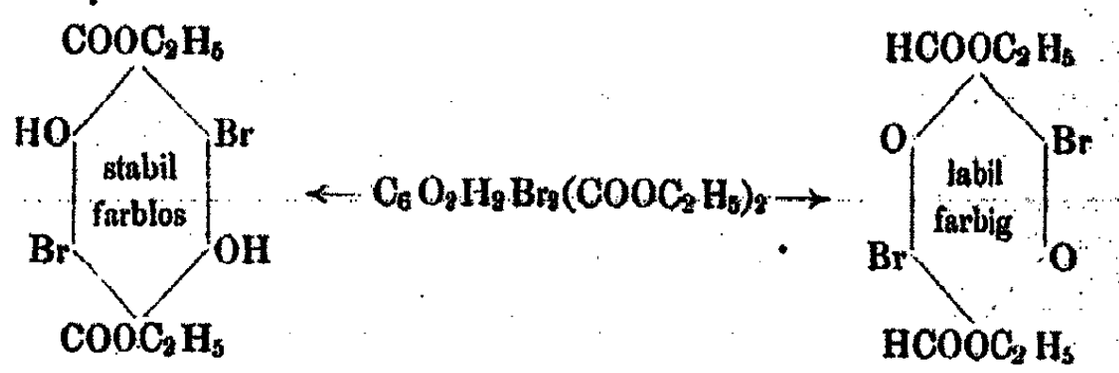
Die Umwandlung in die gelbe Modification, welche übrigens schwieriger als beim Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther erfolgt, ist nach den in früheren Abhandlungen entwickelten Ansichten zu deuten

[1]) Diese Berichte XIX, 2234.

als Uebergang des farblosen, bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Hydrochinonderivates in den bei gewöhnlicher Temperatur labilen, als hydrirtes Chinonderivat gefärbten

Dibromchinonhydrodicarbonsäureäther,
$C_6O_2Br_2(COOC_2H_5)_2H_2$.

Die Substanz $C_6H_2O_2Br_2(COOC_2H_5)_2$ existirt also in zwei desmotropen Zuständen:



Betreff des Verhaltens gegen Lösungsmittel gilt genau das gleiche, wie in vorhergehender Notiz für das Dichlorderivat angegeben ist. Die gelbe Lösung in Benzol enthält die geschmolzene, also gelbe Chinonmodification, die farblose Lösung in Alkohol das Alkoholat der farblosen Hydrochinonmodification.

Die dem Ester zugehörige Säure $C_6H_2O_2Br_2(COOH)_2$ existirt ebenfalls in zwei verschiedenen Erscheinungsformen, als Dibromhydrochinondicarbonsäure $C_6(OH)_2Br_2(COOH)_2$ und als Dibromchinonhydrodicarbonsäure $C_6O_2Br_2(COOH)_2H_2$.

Der farblose Dibromhydrochinondicarbonsäureäther bildet beim Behandeln mit conc. Natronlauge ein ebenso beständiges gelbes, dem Ester angehöriges Natronsalz, wie der Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther. Die Verseifung wird erst dann eine vollständige, wenn man die alkalische Lösung auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eindampft. Der Rückstand wird in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und nun vorsichtig angesäuert; dabei färbt sich die ursprünglich braune Lösung schwach rosa und es scheidet sich rasch die Säure als ein citronengelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist jedenfalls Dibromchinonhydrodicarbonsäure, jedoch als solche sehr unbeständig. Schon beim Abfiltriren färbt es sich allmählich heller und beim Abpressen auf der Thonplatte erhält man ein vollkommen weisses Pulver. Die lufttrockene Substanz zeigte, bei 110° getrocknet, blos noch eine ganz geringe Gewichtsabnahme und ergab:

Ber. für $C_6O_2H_2Br_2(COOH)_2$		Gefunden
C	26.97	27.24 pCt.
H	1.13	1.55 »

Diese stabile Modification der Säure ist zu bezeichnen als Dibromhydrochinondicarbonsäure. Dieselbe ist fast unlöslich in

Wasser, Alkohol und Aether und vermag direct nicht in die gelbgefärbte Modification überzugehen, denn auch beim Erhitzen verbrennt sie ohne zu schmelzen und ohne Farbenveränderung zu zeigen. — Die gefärbte Substanz kann blos aus der alkalischen Lösung der farblosen Säure durch Ansäuern erhalten werden. Im Hinblick auf die durchgängige Parallelität dieser Brom- mit den entsprechenden Chlorverbindungen ist der labilen gelben Erscheinungsform der Säure ein Gehalt von zwei sehr lose gebundenen Molekülen Wasser zuzuschreiben.

Die hier beschriebenen bromhaltigen Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers bilden einen neuen Beleg für die schon früher beobachtete Thatsache, dass die halogenhaltigen Atomcomplexe im Gegensatze zu der halogenfreien Muttersubstanz in ihren stabilen Modificationen den echten Hydrochinonderivaten zugehören.

Dibromchinondicarbonsäureäther, $C_6O_2Br_2(COOC_2H_5)_2$.

Lässt man nach Herrmann's Angabe[1]) auf den trockenen Dibromhydrochinondicarbonsäureäther — am besten im Sonnenlichte — nochmals Bromdämpfe einwirken, so färbt sich derselbe unter Bromwasserstoffentwicklung allmählich gelb. Nach ca. 3—4 Tagen ist die Reaction beendigt, was man daran erkennt, dass aus der alkalischen Lösung des gelben Pulvers auf Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag mehr entsteht. Der so entstandene und bereits von Herrmann kurz beschriebene Dibromchinondicarbonsäureäther ist in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform und Benzol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in goldgelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 221°.

Ber. für $C_6O_2Br_2(COOC_2H_5)_2$		Gefunden
C	35.12	34.74 pCt.
H	2.44	2.48 »

Nach einer nicht publicirten Beobachtung von Zeckendorf bildet sich derselbe Ester bisweilen auch bei der Darstellung von Chinonhydrodicarbonsäureäther aus Succinylobernsteinsäureäther in geringer Menge, besonders bei zu rascher Bromirung, und entsteht, wie ich fand, auch durch Behandlung des Dibromhydrochinondicarbonsäureäthers mit concentrirter Salpetersäure und nachheriges Ausfällen mit Wasser, ist indess so stets durch schmierige Nebenproducte verunreinigt. Gleich dem Dichlorchinondicarbonsäureäther verwandelt er sich durch wässerige Alkalien, besonders leicht bei gelindem Erwärmen, in Dioxychinondicarbonsäureäther und durch Einleiten von Ammoniakgas in Benzollösung in Diamidochinondicarbonsäureäther.

[1]) Diese Berichte XIX, 2234.

Reductionsproduct des Diamidochinondicarbonsäureäthers.

Ein Reductionsproduct dieses Körpers ist noch nicht bekannt; indess konnte die Existenz desselben bei der Aehnlichkeit des Diamidochinondicarbonsäureäthers mit dem Dioxychinondicarbonsäureäther erwartet werden. Der Diamidochinondicarbonsäureäther ist allerdings gegenüber den meisten Reductionsmitteln sehr beständig. Beim Erhitzen mit schwefliger Säure im Rohr und bei Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin in alkalischer Lösung wird er gar nicht, durch Zinkstaub und Eisessig nur äusserst langsam angegriffen. Dagegen vollzieht sich die Reduction rasch beim Erhitzen des in Alkohol suspendirten Amidoäthers mit Zinn und Salzsäure, wobei man nur zweckmässig nicht mehr Alkohol und Salzsäure anwendet, als nöthig ist, um das entstehende Reductionsproduct in Lösung zu halten. Nach dem Ausfällen des Zinns aus der mit heissem Wasser verdünnten Lösung krystallisirt beim Erkalten die Hauptmasse des Reductionsproductes in Form eines gelben Chlorhydrats. Zur Reindarstellung des freien Aethers setzt man am besten zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes tropfenweise Natriumalkoholat bis zur schwach alkalischen Reaction, worauf sofort prachtvoll rothe Krystallnadeln von der Farbe des neutralen Silberchromats ausfallen, die wegen ihrer Unbeständigkeit rasch abfiltrirt und getrocknet werden müssen. Die Analyse ergab den Eintritt zweier Wasserstoffatome in das Molekül des Diamidochinondicarbonsäureäthers.

Ber. für $C_6O_2H_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2$		Gefunden
C	50.70	50.32 pCt.
H	5.63	5.92 »

Der Körper könnte aufgefasst werden:

1. als Diamidohydrochinondicarbonsäureäther,

$$C_6\begin{matrix}(OH)_2\\(NH_2)_2\end{matrix}(COOC_2H_5)_2,$$

2. als Diamidochinonhydrodicarbonsäureäther,

$$C_6\begin{matrix}O_2\\(NH_2)_2\end{matrix}(COOC_2H_5)_2, H_2,$$

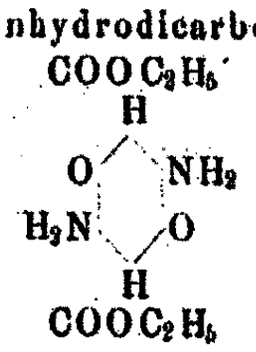
3. als Diimidodihydrodioxyterephtalsäureäther,

$$C_6\begin{matrix}(OH)_2\\(NH)_2\end{matrix}(COOC_2H_5)_2, H_2,$$

wobei für den letzten Fall der ursprüngliche Diamidochinondicarbonsäureäther freilich auch als Derivat des Chinondiimiddihydrürs angesehen werden müsste. Jedesfalls ist der Ester in Folge seiner intensiven Farbe nicht im Sinne der ersten Formel constituirt; in welcher

der beiden letztern er vorliegt, bleibt unentschieden, indess kann er wohl der Einfachheit wegen betrachtet werden als

Diamidochinonhydrodicarbonsäureäther,



Er entspricht alsdann vollkommen dem ebenfalls gefärbten Reductionsproduct des Dioxychinondicarbonsäureäthers, dem Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther, $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2,H_2$. Dieser Diamidohydroester verwandelt sich leicht in den Diamidochinondicarbonsäureäther zurück. Beim Erhitzen zersetzt er sich ohne zu schmelzen, und es sublimiren die charakteristischen gelben Blättchen des Diamidoäthers. Er oxydirt sich langsam schon beim Stehenlassen der alkoholischen oder Benzollösung und momentan beim Schütteln der alkalischen Lösung unter Luftzutritt zu dem ursprünglichen Diamidochinondicarbonsäureäther. Es ist daher auch unmöglich, durch Verseifen mit Alkali zu der dem Ester zugehörigen Säure $C_6O_2H_2(NH_2)_2(COOH)_2$ zu gelangen. In der Kälte entsteht stets nur der Diamidochinondicarbonsäureäther, in der Wärme unter Ammoniakentwicklung Dioxychinondicarbonsäureäther.

Der Diamidochinonhydrodicarbonsäureäther bildet, wie bereits oben erwähnt, im Gegensatze zum Diamidochinondicarbonsäureäther, Salze, wenn auch von geringer Beständigkeit.

Das salzsaure Salz, $C_6<^{O_2}_{(NH_2)_2}(COOC_2H_5)_2H_2,2HCl$, krystallisirt aus der entzinnten Reductionsflüssigkeit in sehr langen, citronengelben zu Drusen vereinigten Nadeln.

	Berechnet $C_6O_2H_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2, 2HCl$	Gefunden
Cl	19.89	20.05 pCt.

Dieses Salz wird schon durch Wasser in der Kälte zersetzt, was man an der intensiven Rothfärbung der mit Wasser geschüttelten gelben Krystallnadeln erkannt.

Aus der nicht entzinnten Reductionsflüssigkeit krystallisirt beim Erkalten ein

Zinndoppelsalz, $C_6O_2H_2(NH_2)_2(COOC_2H_5)_2,SnCl_4 + 2H_2O$, in langen gelben Nadeln. Die ausgeführte Zinnbestimmung ergab gegenüber dem zu 18.0 pCt. berechneten Zinngehalt 17.8 pCt. Zinn.

Dass diese Salze gefärbt sind, erklärt sich ohne weiteres dadurch,

dass sie nach der Formel $C_6<^{O_2}_{(NH_3X)_2}(COOR)_2,H_2$ ebenfalls dem hydrirten Chinontypus entsprechen.

Der vorliegende Ester lässt sich auch gleich dem Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther acetyliren. Erwärmt man ihn, am zweckmässigsten in Form seines salzsauren Salzes, vorsichtig mit der zwei Molekülen entsprechenden Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid, so lösen sich die Krystalle unter Entfärbung rasch auf und beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einer noch schwach gelb gefärbten Masse. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol erscheint der Körper in vollkommen farblosen, perlmutterglänzenden, zu sternförmigen Drusen vereinigten Nädelchen, die unzersetzt bei 236° schmelzen. Zufolge der ausgeführten Stickstoffbestimmung sind dieselben ein Diacetat und zwar, bei ihrer Farblosigkeit, das

Diacetat des Diamidohydrochinondicarbonsäureäthers.

	Berechnet für $C_6(OH)_2(NH.COCH_3)_2(COOC_2H_5)_2$	Gefunden
N	7.61	7.68 pCt.

Dieser Diacetylkörper löst sich in Natronlauge leicht auf; aus der gelbgefärbten Lösung fällt Salzsäure das unveränderte Diacetat vom Schmelzpunkt 236° wieder aus.

Kocht man dagegen den Diamidochinonhydrodicarbonsäureäther oder auch den Diacetylkörper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid längere Zeit und fällt mit Wasser, so erhält man nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig ein ebenfalls farbloses, mikrokrystallinisches, aber bereits bei 206° schmelzendes Acetat, welches erscheint als

Tetraacetat des Diamidohydrochinondicarbonsäureäthers.

	Berechnet für $C_6(OCOCH_3)_2(NH.CO.CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$	Gefunden
N	6.19	6.46 pCt.

Dieser Tetraacetylkörper löst sich in Folge der Anwesenheit von Imidwasserstoff ebenfalls in Alkali, jedoch nur unter Verseifung der beiden an Sauerstoff gebundenen Acetylgruppen; denn beim Ansäuern fällt der Diacetylkörper vom Schmelzpunkt 236° aus.

Während die farbige Natur des Esters $C_6(NH_2)_2O_2(COOC_2H_5)_2,H_2$ sich auch in seinen Salzen erhält, weil bei der Salzbildung die farbige Gruppirung der Chinonderivate erhalten bleibt, so müssen umgekehrt gefärbte Imidohydrokörper dann farblose Salze bilden, wenn sich mit der Bindung der Säuremoleküle eine Umwandlung in eine Amidoverbindung und damit in ein normales Benzolderivat vollzieht. Genau wie das in vorhergehender Notiz angezogene Beispiel, der sogenannte »Diamidoterephtalsäureäther«, verhält sich auch die aus diesem Aether dargestellte, bisher noch nicht beschriebene

Säure, $C_6H_6N_2(COOH)_2$.

Diese sogenannte »Diamidoterephtalsäure« kann aus dem nach v. Baeyer's[1]) Angabe dargestellten Aether durch Kochen der alkoholischen Lösung mit wässrigem Alkali und Fällen mit Essigsäure erhalten werden. Sie bildet grüngelbe, kurzprismatische Krystalle. Dieselben sind unschmelzbar, fast unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln und können durch erneutes Lösen in Alkali und Fällen mit Essigsäure leicht rein erhalten werden.

	Ber. für $C_8H_8N_2O_4$	Gefunden
C	48.97	48.66 pCt.
H	4.08	4.42 »

Gleich dem Diimidohexahydrobenzoldicarbonsäureäther und ihrem Ester bildet sie, obwohl gefärbt, beim Kochen mit Mineralsäuren farblose Salze.

Das salzsaure Salz, $C_8H_8N_2O_4$, $2HCl$,

krystallisirt in vollkommen farblosen Tafeln, die sich aber lufttrocken unter Abgabe von Salzsäure ziemlich rasch in die grüngelbe Säure zurückverwandeln. Es konnte daher bei den mehrfach ausgeführten Analysen nie mehr als 25.5 pCt. Chlor festgestellt werden, währenddem der für obige Formel berechnete Chlorgehalt 26.39 pCt. beträgt.

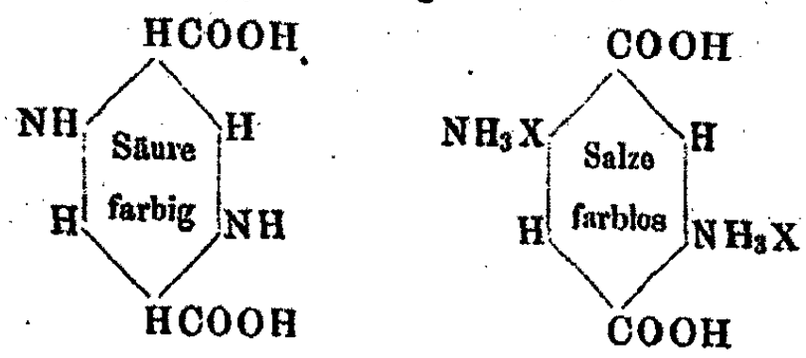
Diese Erscheinungen sind nach unserer Anschauungsweise folgendermassen zu deuten: Die Säure existirt für sich in der Form der gefärbten

Diimidochinonhydrodicarbonsäure, $C_6\begin{matrix}(NH)_2\\H_2\end{matrix}(COOH)_2, H_2$,

gleich dem entsprechenden Sauerstoffkörper, der

Chinonhydrodicarbonsäure, $C_6\begin{matrix}O_2\\H_2\end{matrix}(COOH)_2, H_2$.

Erst bei der Anlagerung von Säuren geht sie in die farblose Modification der Diamidoterepthalsäure über, indem durch Hinüberziehen der betreffenden beweglichen Wasserstoffatome zu den negativen Säureradicalen die Gruppe NH_3X gebildet wird:



Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

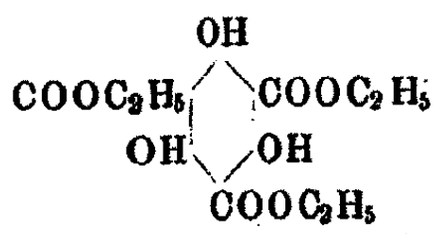
[1]) Diese Berichte XIX, 429.

318. Oscar Bally: Zur Kenntniss des Phloroglucintricarbonsäureesters.

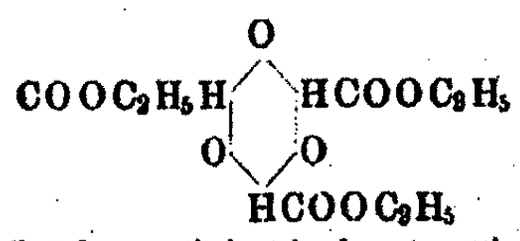
(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der Hoffnung, die immerhin noch wenig zahlreichen und bisher fast nur bei Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers angetroffenen Beispiele für Desmotropie vermehren zu können, habe ich den von v. Baeyer[1]) zuerst aus Malonsäureäther und Natrium und sodann von E. Lang[2]) aus Malonsäureäther und Zinkäthyl dargestellten Phloroglucintricarbonsäureäther ebenfalls in dem angedeuteten Sinne untersucht d. i. denselben in Bezug auf sein chemisches Verhalten, d. h. auf Tautomerie und sodann, nach dem Nachweise derselben, auf Desmotropie, d. i. auf das Vorhandensein verschiedener physikalischer Modificationen geprüft.

Genau wie nach v. Baeyer das Phloroglucin sowohl als Trioxybenzol als auch als Triketohexamethylen reagirt, so könnte der Ester $C_6O_3H_3(COOC_2H_5)_3$ in zwei isomeren oder richtiger in zwei tautomeren Formen reagiren:



Trioxybenzoltricarbonsäureäther



Triketohexamethylentricarbonsäureäther

und vielleicht auch in zwei denselben entsprechenden desmotropen Zuständen existiren.

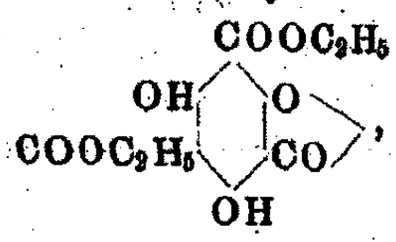
Der zur Untersuchung nöthige Ester wurde nach der Methode von A. v. Baeyer aus Malonsäureäther und Natrium dargestellt. Da hierbei die Bildung eines bisher nicht erwähnten Nebenproductes beobachtet wurde, welches die an und für sich nicht sehr erhebliche Ausbeute beträchtlich verminderte, so sei die Operation etwas ausführlicher beschrieben: 200 g Malonsäureäther wurden mit 14.4 g Natrium im Oelbade erst auf 100° bis zur Lösung des Natriums und dann 6 Stunden lang auf 145° erhitzt. Das feste Reactionsproduct in möglichst wenig Wasser gelöst, schied beim Verdünnen ein Oel ab, welches nach einiger Zeit zu farblosen Krystallen erstarrte. Dieselben schmolzen exsiccatortrocken bei 106°, waren also reiner Phloroglucintricarbonsäureäther. Aus der wässerig-alkalischen Flüssigkeit wurde alsdann durch Schwefelsäure eine feste Substanz gefällt, welche an siedenden Aether noch etwas Phloroglucintricarbonsäureäther ab-

[1]) Diese Berichte XVIII, 3457.
[2]) Diese Berichte XIX, 2937.

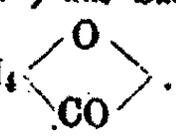
gab, der Hauptmasse nach indess ungelöst zurückblieb. Dieselbe ist auch in Benzol und Alkohol, im Gegensatz zum Phloroglucintricarbonsäureäther beinahe unlöslich und schmilzt in reinem Zustand bei 168—170°. Bei dem erwähnten Versuch wurden 14 g dieses Nebenproductes erhalten; auch in Wiederholungsfällen trat dasselbe in wechselnder, stets indess in nicht unerheblicher Menge auf. Es entspricht der Formel $C_{13}H_{12}O_8$:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_8$	Gefunden
C	52.70	52.20 pCt.
H	4.05	4.32 »

ist also aus dem Phloroglucintricarbonsäureäther $C_{15}H_{18}O_9$ durch Austritt eines Moleküls Alkohol abzuleiten und daher jedenfalls ein

Esteranhydrid der Form 

,

dessen Bildung durch die weitere Einwirkung des Natriumalkoholats auf den Ester leicht verständlich ist. Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, sondern sogar wahrscheinlich, dass dieser, in allen Lösungsmitteln äusserst schwer lösliche Körper mindestens der doppelten Molecularformel entspricht. Sein einfachster Verwandter ist jedenfalls das analog gebaute, von R. Schiff[1]) aus Salicylsäure und Phosphoroxychlorid erhaltene Salicylid C_6H_4 

.

Von einer eingehenden Untersuchung dieses Esteranhydrids wurde, als dem Zwecke dieser Arbeit fernliegend, abgesehen; es galt ja zunächst die Tautomerie des Esters $C_6O_3H_3(COOC_2H_5)_3$ nachzuweisen, d. i. wenigstens zwei Umsetzungsproducte darzustellen, deren eines sich von einem Trihydroxylderivat (Phloroglucintricarbonsäureester), deren anderes sich von einem Triketoderivat (Triketohexamethylentricarbonsäureester) ableitet. In der That verhält sich der Ester $C_6H_3O_3(COOC_2H_5)_3$ ganz ähnlich, wie dies A. v. Baeyer für das Phloroglucin selbst ermittelte.

Zuerst reagirt derselbe gegenüber Essigsäureanhydrid als ein, seiner üblichen Bezeichnungsweise entsprechendes Trioxybenzolderivat. Der so erhaltene Acetylkörper ist zu bezeichnen als:

Triacetyl-Phoroglucintricarbonsäureester,

$$\overset{VI}{C_6}(OCOCH_3)_3(COOC_2H_5)_3.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm 168, 220.

2 g Ester wurden mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid mehrere Stunden gekocht. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser schied sich ein Oel ab, welches beim Neutralisiren der Essigsäure durch Pottasche krystallinisch erstarrte und aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt, in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 75—76° erhalten wurde.

	Berechnet für $C_6(OCOCH_3)_3(COOC_2H_5)_2$	Gefunden
C	53.84	53.92 pCt.
H	5.13	5.02 »

Obschon die Unterschiede des procentischen Gehaltes an Kohlenstoff zwischen einer Mono-, einer Di- und einer Tri-Acetylverbindung ziemlich gering sind (die Monoverbindung erfordert 53.15 pCt. C und 5.21 pCt. H; die Diacetylverbindung 53.52 pCt. C und 5.16 pCt. H), so spricht doch obige Analyse entschieden für das Vorhandensein einer Triacetylverbindung. Vor allem ist aber die Unlöslichkeit der Verbindung in kalten, verdünnten Alkalien im Gegensatz zu der Leichtlöslichkeit des ursprünglichen Esters nur mit dieser Annahme zu vereinigen, welche die Existenz von Hydroxylgruppen ausschliesst. Es hatte also der Phloroglucintricarbonsäureäther hiernach als Trihydroxylverbindung reagirt und es blieb nur noch übrig, auf ähnliche Weise, wie aus Phloroglucin, auch aus dessen Tricarbonsäureäther ein Trioxim darzustellen, um so dessen Reactionsfähigkeit als Triketon nachzuweisen.

Trioxim des Triketohexamethylentricarbonsäureäther,

$$\overset{XII}{C_6}H_3(NOH)_3(COOC_2H_5)_3.$$

Allerdings misslang der Versuch, dieses Trioxim genau wie dasjenige des Phloroglucins darzustellen. Selbst nach tagelangem Stehen einer alkalischen Lösung des Esters mit salzsaurem Hydroxylamin fiel durch Säurezusatz nur wieder der unveränderte Ester aus. Besser wirkte freies Hydroxylamin in alkoholischer Lösung mit einer ebensolchen des Esters, indem sich alsdann ein stark stickstoffhaltiges, jedoch noch ziemlich unreines Krystallpulver abschied. Am bequemsten erhält man das Oxim durch Lösen des Esters in überschüssigem Ammoniak und Versetzen mit salzsaurem Hydroxylamin; beim Stehen an der Luft scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung eine röthlich braune Krystallkruste ab, welche jedoch ebenfalls noch nicht das reine Oxim, sondern eine Verbindung desselben mit Ammoniak darstellt. Durch Auflösen des Körpers in Kali — wobei Ammoniakgeruch wahrzunehmen ist — und Fällen mit Salzsäure oder noch besser durch directes Behandeln mit verdünnter Essigsäure erhält man ein röthlich-gelbes Pulver, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Trioxim in Gestalt feiner, röthlicher, warzenförmig gruppirter

Nädelchen liefert. Dasselbe zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 169 bis 171° unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

	Berechnet für $C_6H_3(NOH)_3(COOC_2H_5)_3$	Gefunden
N	10.85	11.02 pCt.

Durch die Darstellung dieser beiden Körper: des Phloroglucintricarbonsäureäther-Triacetats und des Triketohexamethylentricarbonsäureäther-Trioxims aus einem und demselben Ester $C_6O_3H_3(COOC_2H_5)_3$ ist somit bewiesen, dass der letztere tautomer ist, d. h. das eine Mal im Sinne einer hydroxylhaltigen Verbindung, das andere Mal als ketonartiger Körper reagiren kann.

Es konnte nunmehr vermuthet werden, dass der Ester in zwei desmotropen Zuständen, d. i. in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen auftreten würde. Von diesen beiden Formen müsste, allen Analogien nach zu schliessen, diejenige des Phloroglucintricarbonsäureäthers als ächtes Benzolderivat farblos und ohne Fluorescenz sein, während diejenige des Triketohexamethylentricarbonsäureäthers mit Farbe und Fluorescenz begabt sein würde, ähnlich wie dies bei den analogen Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers der Fall ist. Indessen wurden, trotz aller Bemühungen in dieser Richtung, nicht zwei verschiedene Modificationen aufgefunden. Zunächst wurde constatirt, dass der reine Ester farblos ist und in Lösungen keine Fluorescenz zeigt. Zwar erscheint der unreine Ester aus seiner alkoholischen fluorescirenden Lösung anfänglich in feinen, gelben Nadeln, indess verschwindet nach mehrmaligem Umkrystallisiren Farbe und Fluorescenz vollständig. Auch bei Aenderung der äusseren Bedingungen lässt sich, wie Herr Prof. O. Lehmann in Aachen zu constatiren die Güte hatte, keine zweite, etwa bei höherer Temperatur beständige Modification nachweisen. Der Ester $C_6H_3O_3(COOC_2H_5)_3$ reagirt also zwar im Sinne zweier Constitutionsformeln, existirt aber nur als farblose, nicht fluorescirende Substanz, also wahrscheinlich wirklich als Phloroglucintricarbonsäureäther.

Das Fehlen einer desmotropen Form ist indess nicht auffallend; er stellt sich hierdurch vielmehr in vollkommene Parallele mit dem Succinylobernsteinsäureäther $C_6O_2H_6(COOC_2H_5)_2$, welcher, im Gegensatz zu den meisten seiner Derivate ebenfalls nur in einer Modification, in dieser freilich, wie auch aus seiner Fluorescenz hervorgeht[1]), als *Hexamethylenderivat auftritt.*

Versuche zur Spaltung des Phloroglucintricarbonsäureäthers.

Nachdem H. Ebert[1]) den Succinylobernsteinsäureäther durch trockene salpetrige Säure und nachherige Behandlung mit kaltem

[1]) Ann. Chem. Pharm. 229, 45—88.

Wasser in Oximidoätherbernsteinsäure übergeführt und A. Hantzsch und A. Zeckendorf[1]) ein Oxydationsproduct desselben, den Dioxychinondicarbonsäureäther durch Chlor in Tetrachlordiketoadipinsäureäther gespalten hatten, sollte auch der demselben in vieler Hinsicht ähnliche Phloroglucintricarbonsäureäther in derselben Richtung untersucht werden. Salpetriger Säure gegenüber verhält er sich allerdings indifferent. Günstigere Resultate liefert die Einwirkung von Halogenen.

a) Einwirkung von Brom.

Setzt man zu einer Lösung des Esters in Chloroform langsam eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, so fällt unter schwacher Erwärmung ein weisser Niederschlag, welcher sich aus Alkohol umkrystallisiren und so in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 128° erhalten lässt. Der Körper ist zufolge der Analyse ein

Monobromphloroglucindicarbonsäureäther,

$$C_6{}^{(OH)_3}_{Br}(COOC_2H_5)_2$$

	Berechnet für $C_6O_3H_3Br(COOC_2H_5)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	41.26	40.76	—	pCt.
H	3.72	3.89	—	»
Br	22.95	—	23.38	»

Es verdrängt also hier auffallender Weise das Brom unter Abspaltung von Kohlensäure und Bromäthyl eine Carbäthoxylgruppe; dagegen scheint es nicht im Stande zu sein, auf dieses Monobromderivat in derselben Weise weiter zu wirken oder gar den Benzolring zu sprengen; denn dasselbe ist nunmehr gegenüber Brom sehr widerstandsfähig. Bessern Erfolg durfte man erwarten von der

b) Einwirkung von Chlor.

Bei der Anwendung einer alkoholischen Lösung des Esters, in welcher sich der Dioxychinondicarbonsäureäther glatt in Tetrachlordiketoadipinsäureäther spaltet, werden aus dem Phloroglucintricarbonsäureäther keine leicht isolirbaren Reactionsproducte erhalten, weil dieselben nicht krystallisiren und Chlorirungsproducte des Alkohols enthalten, welche kaum zu entfernen sind.

Beim Chloriren in Chloroformlösung bis zum Nachlassen der anfänglich starken Erwärmung und Salzsäureentwicklung hinterbleibt nach Verdunsten des Chloroforms ein dickes, gelbliches Oel. Proben von verschiedenen Darstellungen gaben bei der Analyse keine, weder unter einander, noch auf eine Formel stimmende Werthe. Das Oel zersetzte sich bei der Destillation partiell und liess sich weder durch Kali noch durch Ammoniak in leicht fassbare Verseifungsproducte

[1]) Diese Berichte XX, 1308.

überführen. Beim Zusatz des letztgenannten Reagens entstanden zwar Spuren eines festen Körpers, der später als Trichloracetamid erkannt wurde, die Hauptmasse jedoch verharzte vollständig, trotz der sorgfältigsten Kühlung.

Ein einigermaassen besseres Resultat wurde beim Chloriren des Esters in alkalischer Lösung erhalten. Auch hier schied sich ein Oel ab, nach dessen Erscheinen der Chlorstrom bald unterbrochen wurde, da das Oel bei längerem Chloriren unter Gasentwicklung schliesslich wieder zu verschwinden pflegte. Die Analyse des mit Aether extrahirten Oeles lieferte wie im vorigen Falle keine brauchbaren Resultate; dagegen liess es sich durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak unter guter Kühlung leicht in eine krystallisirbare Substanz überführen. Extrahirt man die über Schwefelsäure getrocknete Krystallmasse mit Aether, so krystallisiren beim Verdunsten desselben schöne, wasserhelle Tafeln vom Schmelzpunkt 135—136° aus; dieselben werden auch aus Wasser in gleichen Formen erhalten, reagiren neutral, schmecken süss und sind zufolge des Schmelzpunktes, des Habitus der Krystalle und aller übrigen Eigenschaften, desgleichen des Chlorgehaltes, Trichloracetamid, CCl_3CONH_2.

	Ber. für CCl_3CONH_2	Gefunden
Cl	65.53	65.04 pCt.

Die bei der Extraction mit Aether zurückbleibende Partie, feine, weisse bei 180—181° schmelzende Nadeln darstellend, löst sich leicht in Wasser und ist das Ammonsalz einer Säure; denn sie entwickelt schon in der Kälte mit Alkali Ammoniak. Leider trat diese Substanz aber in so geringer Menge auf, dass es nicht möglich war, die Natur derselben und damit auch diejenige des ursprünglichen Oeles aufzuklären, als dessen constantes Spaltungsproduct sie beobachtet wurde.

Die Spaltung des Phloroglucintricarbonsäureäthers verläuft also nicht glatt; indess ist durch obige Versuche doch wenigstens der Nachweis geliefert, dass das Chlor eine Spaltung des Esters in Fettkörper bewirkt und sich hier also ähnlich wie gegen das Phloroglucin selbst verhält, welches nach Hlasiwetz und Habermann[1]) hierbei in Dichloressigsäure gespalten wird. Bemerkenswerth ist schliesslich auch hier die Verschiedenheit in der Wirkungsweise des Broms von der des Chlors. Während das erstere nur ein Carbäthoxyl verdrängt, ohne den Benzolkern anzugreifen, wird derselbe durch das letztere mit Leichtigkeit gespalten; genau so lässt sich nach A. Hantzsch[1]) die Spaltung des Phenols in eine Fettsäure nur durch Chlor, nicht durch Brom ausführen.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

[1]) Diese Berichte XX, 2780.

319. Oscar Bally: Einwirkung von Chlor auf Pyridin, Piperidin und Derivate derselben.

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach der Untersuchung von A. Hantzsch[1]) »über die Spaltung von Benzolderivaten durch Chlor« entsteht mit besonderer Leichtigkeit durch die Einwirkung von Chlor auf gewöhnliches Phenol in alkalischer Lösung eine Trichlordioxyamenylcarbonsäure von der Formel COOH. CCl : C(OH). CCl : C(OH). CH_2Cl; es wird also das Benzolderivat ohne Absonderung von Kohlenstoffatomen in einen Fettkörper verwandelt. Hierdurch wurde es nahe gelegt, auch andere Substanzen, besonders stickstoffhaltige Kerne einer ähnlichen Behandlung zu unterwerfen und daher die Einwirkung von Chlor auf einige Pyridin- und Piperidinderivate zu studiren.

Einwirkung von Chlor auf Pyridin. Dass das Pyridin durch Chlor in wässeriger Lösung zum Theil in Stickstoff, Kohlensäure und Dichloressigsäure gespalten wird, ist bereits von Keiser[2]) festgestellt worden. Auch mir gelang es nicht, hierbei näherstehende Spaltungsproducte zu erhalten; der Pyridinring widersteht einmal der spaltenden Wirkung des Chlors energisch, fällt aber, einmal gelöst, sofort der totalen Zerstörung anheim.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Pyridin in Chloroform-Lösung entsteht eine weisse, flockige, nicht krystallisirende Substanz, die beim Zusatz von Alkali zum Theil verharzt wird, hauptsächlich aber Pyridin regenerirt. Dieselbe ist jedenfalls ein Chloradditionsproduct des Pyridins C_5H_5N, Cl_2 und als solches den bereits von A. W. Hofmann[3]) beschriebenen Bromderivaten analog.

Es lag der Gedanke nahe, dass das Pyridin nach Sättigung seiner basischen Eigenschaften leichter angegriffen werden könnte. Nun wirkt Chlor auf Pyridin in neutraler oder saurer Lösung allerdings nicht ein; günstigeren Erfolg hat dagegen die

Einwirkung von Chlor auf Pyridinjodmethylat.

Leitet man in die wässerige Lösung des Einwirkungsproductes von Jodmethyl auf Pyridin einen Chlorstrom, so scheidet sich nach kurzer Zeit unter starker Erwärmung ein schwarzes, schweres Oel ab. Beim weiteren Durchleiten von Chlor schlägt die Farbe plötzlich in ein helles Gelb um und das Oel wird rasch und vollständig in gelbe Krystalle verwandelt. Das mit kaltem Wasser gewaschene und aus

[1]) Diese Berichte XX, 2780.
[2]) Americ. chem. Journ. VIII, 308.
[3]) Diese Berichte XII, 988.

warmem Alkohol krystallisirte Product bildet schöne, grosse, jodoformähnliche Blätter vom Schmelzpunkt 90°.

Halogenbestimmung sowie Verbrennung erwiesen, dass der Körper durch Anlagerung von zwei Atomen Chlor an das ursprüngliche Pyridinjodmethylat entstanden war.

	Berechnet für $C_5H_5N(CH_3J)Cl_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	24.31	24.29	— pCt.
J	43.49	43.47	— »
C	24.66	—	25.10 »
H	2.73	—	3.08 »

Dieses Additionsproduct ist identisch mit dem von Ostermayer[1]) durch Einwirkung von einer salzsauren Chlorjodlösung auf eine wässerige Lösung von Pyridinchlormethylat erhaltenen

Pyridinchlormethylat-Chlorjod, $C_5H_5N(CH_3Cl),JCl$.

Obschon der von Ostermayer angegebene Schmelzpunkt 82° etwas tiefer liegt, als der von mir stets zu 90° beobachtete, zeigt die Verbindung doch durchaus das gleiche Verhalten. Ihre Entstehung geht jedenfalls so vor sich, dass sich das Chlor an die Stelle des Jods in dem Ammoniumjodid begiebt, das freiwerdende Jod sich mit neuem Chlor zu Chlorjod verbindet und so das Additionsproduct bildet. Beim Kochen mit Wasser entbindet der Körper freies Jod in grosser Menge; nach anhaltendem Kochen wird der Rückstand völlig jodfrei und enthält dann nur noch Pyridinchlormethylat, was folgendermassen nachgewiesen wurde: Die rückständige Lösung wurde mit Platinchlorid versetzt; das niederfallende Platindoppelsalz krystallisirte aus concentrirter, heisser, wässeriger Lösung in orangerothen Blättchen, welche nach dem Trocknen bei 110° den Schmelzpunkt 205—207° zeigten; dasselbe ist das Platinsalz des Pyridinchlormethylats: $(C_5H_5NCH_3Cl)_2PtCl_4$.

	Ber. für $(C_5H_5N, CH_3Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	32.60	32.43 pCt.

Denn als andererseits Pyridinjodmethylat mittels Chlorsilber in das Chlormethylat verwandelt und aus diesem das Platindoppelsalz dargestellt wurde, krystallisirte dasselbe ebenfalls in Blättchen und zeigte constant den Schmelzpunkt 205 — 207°, während ihn Ostermayer zu 188° angiebt. Ein zweites Product konnte in dem Rückstand der Destillation des Chlorjodderivates mit Wasserdampf nicht gefunden werden. Wenn nach alledem das Chlorjod-Additionsproduct des Pyridinchlormethylats beim Kochen mit Wasser glatt in Pyridin-

[1]) Diese Berichte XVIII, 591.

chlormethylat unter Entbindung von Jod verwandelt wird, so wirkt das betreffende Chloratom des Chlorjods wahrscheinlich auf einen Theil des Jods oder der organischen Substanz oxydirend.

Ganz ähnlich wie dieses Jodmethylat verhalten sich die verwandten Ammoniumjodide des Piperidins, Chinolins u. s. w. Da bereits Zincke und Lawson[1]) auf ähnliche von ihnen nach einer etwas modificirten Methode erhaltene Verbindungen aufmerksam gemacht haben, so wurden dieselben nicht näher untersucht.

Da der ursprüngliche Zweck des oben beschriebenen Versuches der war, womöglich eine Spaltung des Pyridinkerns durch das Chlor zu bewerkstelligen, so wurde obiges Chlorjodproduct weiter mit Chlor behandelt; diesmal aber, da das Halogen für sich allein nicht mehr wirkte, unter Zusatz von Alkali. Beim Versetzen mit Kali fällt aus der Lösung des Pyridinchlormethylat-Chlorjods ein zinnoberrother Niederschlag. Wird unbeschadet dieser Fällung direct Chlor eingeleitet, so löst sich dieselbe unter Wärmeentwickelung, während die Flüssigkeit erst schmutzig braun, dann schwarzbraun und schliesslich hellgelb und klar wird.

Beim Ansäuern fällt ein hellgelber, krystallinischer Körper in Form feiner Nadeln heraus; derselbe schmilzt bei 179—180° unter Zersetzung und enthält zufolge der Halogenbestimmung noch zwei weitere additionelle Halogenatome d. h. er erscheint als

Pyridinchlormethylat-Jodtrichlorid: $C_5H_5N(CH_3Cl), JCl_3$.

	Ber. für $C_6H_8NJCl_4$	Gefunden
Cl	39.11	39.05 pCt.
J	34.98	34.90 »

Die beiden neu hinzugetretenen Chloratome sind äusserst locker gebunden; denn schon beim Versuch, den Körper aus Alkohol umzukrystallisiren, erhält man wieder das ursprüngliche Pyridinchlormethylatchlorjod vom Schmelzpunkt 90°. Der weitern Chlorirung widerstehen diese Producte unter allen Bedingungen sehr energisch; nur ganz spurenweise treten ölige Substanzen von sauren Eigenschaften auf. Eine Spaltung des Pyridinrings vollzieht sich hiernach also nicht und wurde von weiteren Versuchen in dieser Richtung daher abgesehen; ich schritt vielmehr zur Untersuchung des analogen Verhaltens von Piperidin und Derivaten desselben und studirte zunächst die

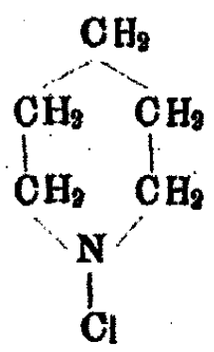
Einwirkung von Chlor auf Piperidin. Chlor wirkt auf reines, trockenes Piperidin explosionsartig unter Feuererscheinung und starker Russabscheidung ein. Aus der theilweise verkohlten Masse zieht Wasser etwas Piperidinchlorhydrat aus. Glatter wirkt das Halogen auf Piperidinlösungen. Durch Chloriren in wässeriger,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 124.

alkalischer oder Chloroformlösung erhält man ein schweres, gelbliches Oel, welches sich bisweilen selbst unter Wasser explosionsartig, indess stets in ungefährlicher Weise zersetzt. Am besten und reinsten wird es durch Mischen einer klaren, concentrirten Chlorkalklösung mit einer ebensolchen Lösung von Piperidin erhalten. Das im letzteren Falle sofort abgeschiedene, in Aether aufgenommene und rasch mit Pottasche getrocknete Oel besitzt nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum die Zusammensetzung eines Monochlorderivates.

Ber. für $C_5H_{10}ClN$		Gefunden
Cl	29.71	30.42 pCt.

Wie schon zufolge der Entstehung zu vermuthen war, ist das gebildete Product nicht ein am Kohlenstoff substituirtes Piperidin, sondern vielmehr ein Chlorstickstoffderivat von der Formel:



Dasselbe besitzt den stechenden, unangenehmen, die Augen angreifenden Geruch dieser Körperklasse. Ebenso ist es sehr leicht zersetzlich; schon nach einigem Stehen scheidet es weisse Nadeln ab, die als salzsaures Piperidin erkannt wurden; es wird bei sehr vorsichtigem Erwärmen fast vollständig in dieses Salz verwandelt, zersetzt sich aber bei etwas rascherem Erhitzen und beim Destillationsversuch unter Verkohlung mit explosionsartiger Heftigkeit und liefert überhaupt mit Ausnahme des oben erwähnten Piperidinchlorhydrates keine glatten Zersetzungsproducte. Da, hiernach also beim Chloriren von freiem Piperidin das Chlor die Stelle des Imidwasserstoffs einnimmt, so wurde in Folgendem der Versuch gemacht, Chlor auf ein am Stickstoff substituirtes Piperidin reagiren zu lassen.

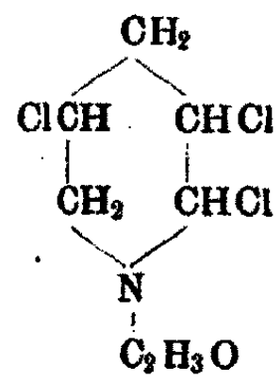
Einwirkung von Chlor auf Acetylpiperidin. Wird in das durch Kochen von Piperidin mit Essigsäureanhydrid, Neutralisiren des Reactionsproductes mit Pottasche und Destilliren des abgeschiedenen Oeles gewonnene Acetylpiperidin vom Siedepunkt 224° Chlor eingeleitet, so wird das Oel unter starker Temperaturerhöhung und Salzsäureentwickelung immer zähflüssiger und bildet schliesslich beim Erkalten eine halbfeste Masse. Für den glatten Verlauf der Reaction ist es nothwendig, anfänglich gut zu kühlen und erst beim allmählichen Festwerden der Masse Erwärmung eintreten zu lassen, bezw. durch Erwärmung von aussen die Masse wieder in Fluss zu bringen. Das

Reactionsproduct besteht zum grösseren Theile wahrscheinlich aus einem Trichlorderivat (siehe unten), zum kleinern Theile aus salzsaurem Piperidin. Es wird hierauf im Wasserbad dünnflüssig gemacht — wobei auch das überschüssige Chlor entweicht — und dann in Wasser gegossen. Beim Schütteln scheidet sich ein weisses Krystallpulver ab, welches aus Alkohol in schönen, derben, farblosen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 122° krystallisirt. In Alkohol, Benzol, Aether, Aceton ist dasselbe leicht löslich, ebenso in warmem Wasser. Der Analyse zufolge ist der Körper ein

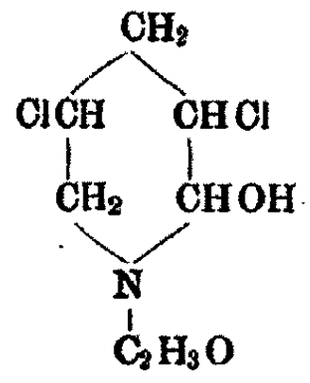
Dichloroxyacetylpiperidin, $C_5H_7\begin{matrix}(OH)\\Cl_2\end{matrix}NC_2H_3O$.

	Berechnet für $C_7H_{11}NCl_2O_2$	Gefunden I.	II.	
C	39.62	39.59	—	pCt.
H	5.18	5.42	—	»
Cl	33.49	—	33.67	»

Die Reaction dürfte demnach so vor sich gehen, dass sich erst ein Trichloracetylpiperidin — das oben erwähnte Oel — bildet; dabei werden sich zufolge aller analogen Reactionen[1]) zwei Halogenatome zuerst in die β-Stellungen und das dritte in eine α-Stellung zum Stickstoff begeben, d. h., das Trichlorproduct hätte folgende Constitution:



Dasselbe würde dann, analog der Bildung des von Pfeiffer[1]) beschriebenen Dijodoxypiperidins, dieses dritte, in der α-Stellung befindliche Chloratom bei der Behandlung mit Wasser gegen Hydroxyl austauschen, d. h. das Dichloroxyderivat wird der Formel



entsprechen. Dieses letztere Dichloroxyderivat ist jedenfalls analog

[1]) Diese Berichte XX, 1352.

einem von Schotten[1]) aus Piperylurethan und Brom erhaltenen Dibromoxykörper, an welchen dasselbe auch in chemischer Hinsicht sehr erinnert. In Alkalien ist es vermöge seiner stark sauren Natur leicht löslich und durch Säuren unverändert fällbar. Ammoniakalische Silberlösung wird durch dasselbe leicht reducirt. Beim Versuch, die Acetylgruppe durch Kochen mit Alkalien zu entfernen, wurde dem Körper nicht das Acetyl, wohl aber das Chlor entzogen, wobei jedoch trotz aller Sorgfalt nur unerquickliche Substanzen resultirten. Auch wurde durch minder heftig wirkende Agenzien, wie z. B. Barythydrat, nur ein brauner Syrup erhalten, der in Wasser leicht löslich war und stark sauer reagirte, indess weder an sich noch in Form von Salzen in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte.

Es mussten daher auch hier weitere Versuche aufgegeben werden, ächte hydroxylirte Piperidine zu gewinnen, welche gewiss in mancher Hinsicht interessant sein würden und von denen bis jetzt nur ein künstlich dargestellter Repräsentant, nämlich das von E. Fischer[2]) beschriebene Triacetonalkamin bekannt ist. Ebenso wurden nach den bisherigen ungünstigen Ergebnissen die Versuche zur Spaltung des Piperidinmoleküls durch Chlor abgebrochen; denn gleich demjenigen des Pyridins liefert es, wenn überhaupt, jedenfalls nur schwierig Spaltungsproducte der Fettreihe.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

---

320. Fr. Kehrmann: Ueber die Einwirkung von Alkalinitrit auf die halogensubstituirten Chinone.

(Eingegangen am 14. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer kürzlich in diesen Berichten XXI, 1195 erschienenen Abhandlung von S. Meerson »Ueber einige Derivate des Diamido-α-naphtols« wird eine Reihe auf die Darstellung des noch unbekannten Tetraketonaphtalins $C_6H_4(CO)_4$ hinzielender Versuche beschrieben. Obwohl dieselben noch nicht zu dem gewünschten Resultate geführt haben, so sehe ich mich doch, um Collision zu vermeiden, veranlasst, schon jetzt meine Versuche mitzutheilen, welche z. Th. in der gleichen Absicht unternommen sind, um mir zugleich dadurch das Recht des Weiterarbeitens im angedeuteten Sinne zu sichern.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 646.
[2]) Diese Berichte XVI, 649.

Die Arbeiten zweier Forscher sind es insbesondere, welche uns den Weg zur Darstellung aromatischer Polyketone gewiesen haben, nämlich die Untersuchungen von Nietzki[1]) und seinen Schülern über Nitranilsäurederivate und diejenigen von Zincke und Gerland[2]) über die Einwirkung der Halogene auf Diamido-α-naphtol. Während der von den letztgenannten eingeschlagene Weg meistens zu halogensubstituirten Polyketonen führt, ist es Nietzki's Verdienst, gezeigt zu haben, dass sich im Benzol successive sämmtliche Wasserstoffatome durch Chinonsauerstoff ersetzen lassen und wir verdanken ihm die Kenntniss der theoretisch höchst wichtigen binären und ternären Benzochinone.

In Anbetracht der grossen Bedeutung, welche die Thatsache der Existenz solcher Körper für structurtheoretische Fragen auf dem Gebiete der aromatischen Chemie beansprucht, habe ich eine Reihe von Versuchen unternommen, welche die noch ziemlich lückenhafte Kenntniss hierher gehöriger Körper in etwas zu vervollständigen geeignet schienen.

J. U. Nef[3]) hat vor einiger Zeit mitgetheilt, dass die Nitranilsäure, das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Trichinoyls und der Rhodizonsäure sich aufserordentlich leicht und in quantitativer Ausbeute erhalten lässt, wenn Chloranil mit einer wässerig alkoholischen Lösung von Natriumnitrit oder Kaliumnitrit einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Diese Beobachtung von Nef giebt uns einen Fingerzeig, welcher Weg zur Darstellung der gesuchten Körper einzuschlagen ist.

Es ist bekannt, dass das Chloranil, das Tetrachlorchinon, unter Einwirkung von Kaliumhydroxyd glatt zwei in Parastellung stehende Chloratome gegen Hydroxyle eintauscht, unter Bildung von Paradichlordioxychinon, während Mono-, Di- und Trichlorchinon durch die gleiche Behandlung grossentheils verharzen. Ebenso liefern Trichlortoluchinon, ββ-Dichlor-α-naphtochinon, Dichlorthymochinon mit Kaliumhydroxyd Chloroxychinone, welche in ihren Eigenschaften durchgreifende Analogie mit der Chloranilsäure zeigen, während die unvollkommen substituirten Chinone, wie z. B. Dichlortoluchinon, Monochlor-α-naphtochinon keine glatten Umsetzungen eingehen.

Da im Tetrachlorchinon durch Kaliumnitrit sämmtliches Halogen herausgenommen und durch Nitrogruppen und Hydroxyle ersetzt wird, so lag der Gedanke nahe, dass alle diejenigen Chinone, welche mit Kaliumhydroxyd Chloroxychinone geben, mit Kaliumnitrit unter totalem Ersatz des Halogens Nitrooxychinone liefern könnten und eine Reihe von diesbezüglichen Versuchen hat mir in der That die Richtigkeit dieser

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 499; XIX, 2727, 303, 775; XX, 322, 3150.
[2]) Diese Berichte XX, 2058, 3225; XXI, 491, 1027.
[3]) Diese Berichte XX, 2027.

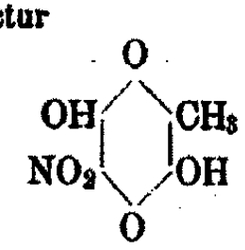
Voraussetzung gezeigt. Da meine Versuche jedoch noch keineswegs abgeschlossen sind, so will ich mich im Folgenden vorläufig darauf beschränken, die bisher erhaltenen Resultate an dieser Stelle im Auszuge mitzutheilen, indem ich mir vorbehalte, ausführliche Mittheilungen später folgen zu lassen.

Kaliumnitrit und Trichlortoluchinon.

Wird reines Trichlortoluchinon (oder Tribromtoluchinon, kürzlich von U. A. Jackson und mir dargestellt) mit etwas mehr als 5 Molekeln Kaliumnitrit in wässerig alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt, so färbt sich die Flüssigkeit sehr bald gelbroth, indem das Chinon in Lösung geht und an seiner Stelle scheidet sich ein schweres sandiges Krystallpulver aus, welches dem nitranilsauren Kali zum Verwechseln ähnlich ist. Durch Zusatz von Baryumchlorid zu seiner heissen wässerigen Lösung fällt das entsprechende Baryumsalz fast sogleich in gelben glänzenden Flittern zu Boden. Die Substanzen sind halogenfrei und es unterliegt keinem Zweifel, dass wir Salze der Tolunitranilsäure vor uns haben. Eine vorläufige Baryumbestimmung im Baryumsalz ergab folgende Werthe:

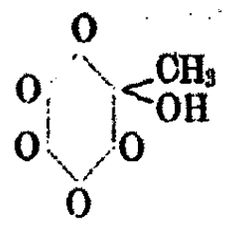
	Ber. für $C_7H_3NO_6Ba$	Gefunden
Ba	41.01	40.8 pCt.

Es liegt also das Baryumsalz eines Nitrodioxytoluchinons von der voraussichtlichen Structur



vor.

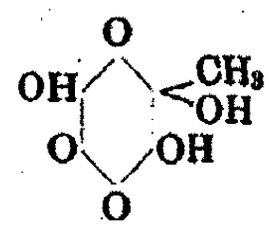
Durch Behandeln mit $SnCl_2 + HCl$ erhält man ganz wie bei der Reduction der Nitranilsäure, zunächst eine braunviolette, dann farblose Flüssigkeit, welche nach dem Einleiten von Salzsäuregas sehr bald farblose Nadeln eines Chlorhydrats abscheidet, die dem Diamidotetroxybenzolchlorhydrat von Nietzki und Benckiser ähneln. Durch Oxydation mit Salpetersäure in der Kälte erhält man daraus leicht einen Körper, der dem Trichinoyl[1]) von Nietzki und Benckiser vergleichbar ist, und der vielleicht das Methyloxypentaketon von der Structur



darstellt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 499, 1833.

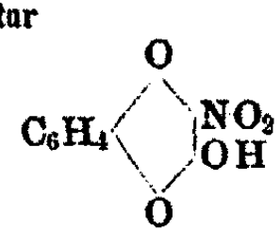
Durch starke kalte Schwefligsäure geht die Substanz gerade wie Trichinoyl fast farblos in Lösung und durch Neutralisation mit Natriumcarbonat erhält man eine rothgelbe Flüssigkeit, welche wohl Methylrhodizonsäure, vielleicht



enthält. Die Versuche konnten einstweilen aus Mangel an Material nicht vervollständigt werden und müssen daher eingehendere Mittheilungen noch verschoben werden. Jedenfalls kann aber bei der ganz durchgreifenden Analogie im Verhalten dieser Körper mit den Derivaten der Nitranilsäure über die Natur derselben kaum irgend ein Zweifel herrschen.

Dichlor-α-naphtochinon und Natriumnitrit.

Dichlor-α-naphtochinon (durch Chloriren von α-Naphtolsulfonsäure nach einem später zu beschreibenden Verfahren in guter Ausbeute zu erhalten) wurde mit einem kleinen Ueberschuss einer wässrig alkoholischen Lösung von Natriumnitrit auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die tief gelbroth gefärbte Lösung zu einem Brei glänzender, gelber, blättriger Krystalle, welche nach dem Abpressen und einmaligem Umkrystallisiren rein sind. Die Ausbeute ist sehr gut. Die Krystalle sind identisch mit dem Natriumsalz der sogenannten Nitronaphtalinsäure (Nitrooxy-α-naphtochinon) von Diehl und Merz[1]), der also nach ihrer Entstehung aus β-β-dichlor-α-naphtochinon die Structur

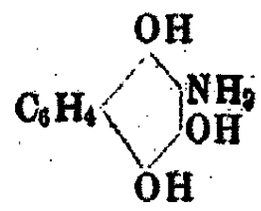


zuzuschreiben ist. Man könnte die Substanz auch Naphtonitranilsäure nennen, denn sie gleicht der wahren Nitranilsäure in Aussehen und Reactionen ausserordentlich.

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man zunächst einen blauschwarzen Krystallbrei eines Zwischenproducts und nun beim Erwärmen mit einem Ueberschuss des Zinnchlorürs eine fast farblose Lösung, aus welcher durch Salzsäure oder nach einigem Stehen salzsaures Amidotrioxynaphtalin (von Diehl und Merz nicht isolirt[2]) leicht

[1]) Diese Berichte XI, 1314—25.
[2]) Diese Berichte XI, 1314—25.

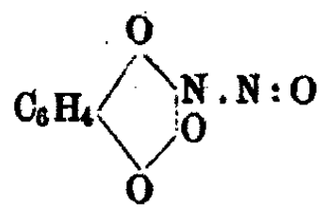
erhalten wird. Es bildet weisse Nadeln und der freien Base ist nach ihrem Entstehen die Structur



zuzuschreiben.

Auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung des Salzes scheidet sich Amidooxy-α-naphtochinon (Amidonaphtalinsäure von Diehl und Merz) als grauvioletter Krystallbrei aus, welcher von Alkalien mit der Farbe der ammoniakalischen Kupferlösungen aufgenommen wird.

Wird das Amidotrioxynaphtalinchlorhydrat in kalte starke Salpetersäure unter Kühlung eingetragen, so löst es sich unter Entwicklung von Stickoxyd schnell auf. Giesst man die erhaltene gelbe Lösung in die 10fache Menge bis nahe zum Sieden erhitzten Wassers und kühlt dann ab, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit einer prachtvollen Krystallisation centimeterlanger, rothgelber Nadeln, welche ich anfangs geneigt war, für das gesuchte Tetraketon zu halten. Die Analyse hat jedoch gezeigt, dass der Körper Stickstoff enthält und nach seinen Eigenschaften als das Nitrosamin eines Triketoimidonaphtalins von der Structur



aufgefasst werden muss.

Ber. für $C_{10}H_4N_2O_4$		Gefunden
C	55.55	— pCt.
H	1.85	2.30 »
N	12.96	13.40 »

Versucht man dasselbe bei 100° zu trocknen, so zersetzt es sich plötzlich unter Verpuffen und Ausstossen eines gelben Rauches, welcher sich an kalten Stellen in Gestalt kleiner weisser Nadeln ansetzt. Zur Analyse wurde daher über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwendet. Versuche, die Nitrosamingruppe durch Sauerstoff zu ersetzen, sind bisher ohne Resultat geblieben; der Körper verschmiert sich beim Erhitzen mit Säuren und wird in der Kälte nicht angegriffen. Er ist in heissem Wasser und Alkohol etwas löslich, zersetzt sich jedoch bei längerem Kochen damit unter Braunfärbung. In Chloroform löst er sich ziemlich leicht und kann daraus umkrystallisirt werden. Sehr leicht löst er sich in kalter starker Salpetersäure ohne Veränderung und kann durch Eingiessen dieser Lösung in die mehr-

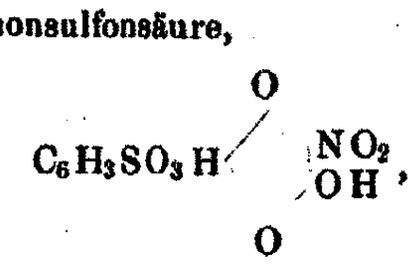
fache Menge auf 80° erwärmten Wassers in zolllangen Krystallen erhalten werden.

Zinnchlorür und Salzsäure reduciren zunächst zu einer blutrothen, dann farblosen Lösung, welche auf Zusatz von concentrirter Salzsäure Amidotrioxynaphtalinchlorhydrat abscheidet. Beim Aufbewahren werden die anfangs schön glänzenden durchsichtigen Krystalle des Nitrosamins allmählich opak und zerfallen schliesslich zu einem feinen gelblich weissen Pulver. Dieser Vorgang ist von einer Zersetzung der Substanz begleitet, wie das Freiwerden von Stickoxyd beweist. Der Körper muss daher sofort analysirt werden. In der That fand sich in einer Probe, die etwa 8 Tage im Schwefelsäure-Exsiccator verweilt hatte, ein um einige Procent zu hoher Kohlenstoffgehalt.

	Ber. für $C_{10}H_4N_2O_4$	Gefunden
C	55.55	59.40 pCt.

Diehl und Merz[1]) erhielten durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure im Rohr bei 170—180° auf das Amidooxynaphtochinon in guter Ausbeute $\beta\beta$-Dioxy-α-naphtochinon. Es muss für möglich gelten, dass sich Letzteres durch gemässigte Oxydation in das gesuchte Tetraketon wird überführen lassen. Da die Beschaffung beliebiger Quantitäten von Amidooxy-α-naphtochinon nach den oben mitgetheilten Beobachtungen keine Schwierigkeiten mehr bietet, habe ich diesbezügliche Versuche bereits begonnen und werde über die erlangten Resultate seinerzeit ausführlich berichten.

Auch die $\beta\beta$-Dichlor-α-naphtochinonsulfonsäure von Claus und Schoneveld van der Cloët[2]) wird durch Alkalinitrit zu einer Nitroxy-α-naphtochinonsulfonsäure,



deren Salze denen des Nitroxy-α-naphtochinons ähnlich sind. Das Kaliumsalz bildet leicht lösliche, gelbe, concentrisch strahlig gruppirte haarfeine Nadeln. Bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_2K_2SNO_8$	Gefunden
S	8.54	9.00 pCt.
K	20.80	20.00 »

Durch Zusatz von Baryumchlorid fällt das entsprechende Baryumsalz nach kurzer Zeit als in kaltem Wasser wenig löslicher gelber

[1]) Diese Berichte XI, 1322.

[2]) Journal für prakt. Chemie [2] 37, 181.

krystallinischer Niederschlag. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_3BaSNO_3$		Gefunden
C	27.6	27.5 pCt.
H	0.7	2.3 » (verunglückt)
Ba	31.5	30.8 »

Abwesenheit von Chlor und Anwesenheit von Stickstoff wurde in allen in Betracht kommenden Präparaten vorläufig qualitativ nachgewiesen.

Die ausführliche Mittheilung der im Vorigen nur kurz skizzirten Resultate, sowie die weitere Anwendung der Reaction auf andere halogensubstituirte Chinone, wird einstweilen vorbehalten.

Freiburg i./Br., im Mai 1888. Universitäts-Laboratorium.

---

321. A. Jeaurenaud: Ueber die Condensation von Phenylessigaldehyd mit Ammoniak und Acetessigäther.

(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch die Einwirkung der drei oben genannten Substanzen sollten Benzyl-Pyridinderivate, mit der γ-Stellung dieses vom Phenylessigaldehyd herrührenden Radicales $C_6H_5 . CH_2$ erhalten werden und hätten dieselben bei der Oxydation Ketone und diese wieder bei der Reduction Alkohole der Pyridinreihe liefern können. Indessen nahmen die betreffenden Reactionen sehr bald einen unerwarteten Verlauf, welcher ihrem weiteren Studium ein Ziel setzen musste.

8 g (1 Molekül) Phenylessigaldehyd, nach den Angaben von Erlenmeyer und Glaser[1]) dargestellt, 17 g (2 Molekül) Acetessigäther und 20 g 8 procentiges alkoholisches Ammoniak (reichlich 1 Molekül) reagiren beim Vermischen nur unvollständig, glatter beim Erwärmen im Wasserbad und am besten, wenn man zur Erhöhung des Druckes auf dem Rückflusskühler einen Quecksilberverschluss von etwa 20 ccm Höhe anbringt. Nach dem Erkalten verwandelt sich die dunkelgelbe, dickgewordene Flüssigkeit langsam in einen Krystallbrei, aus welchem nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol eine Substanz vom constanten Schmelzpunkt 115° gewonnen wird.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 140; 147, 83 u. 98. — Diese Berichte XIII, 308.

Dieselbe ist nach der Analyse der erwartete Benzyllutidinhydrodicarbonsäureäther, $C_5N<^{(CH_3)_2[\alpha]}_{CH_2 . C_6H_5[\gamma]}>(COOC_2H_5)_2H_2$.

	Ber. für $C_{20}H_{25}O_4N$	Gefunden
C.	69.97	69.71 pCt.
H	7.29	7.71 »

Dieser Hydroäther bildet gelbliche, zu Drusen vereinigte Nadeln und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Derselbe sollte nun durch Verlust zweier Wasserstoffatome zu Benzyllutidindicarbonsäureäther oxydirt werden; er wurde zu diesem Zwecke mit Alkohol übergossen und mit Stickstofftrioxyd so lange behandelt, bis sich der grösste Theil einer herausgenommenen Probe in Salzsäure auflöste. Nach dem Verjagen des Alkohols und Zusatz von Salzsäure und Ausschütteln mit Aether fiel aus der Salzsäurelösung eine feste Masse, die aus Alkohol in weissen Blättchen und aus Aether in dünnen Nadeln krystallisirte, der Analyse zufolge indess nicht das erwartete Benzylderivat, sondern den symmetrischen Lutidindicarbonsäureäther darstellte, was auch durch den bei 69° liegenden Schmelzpunkt bestätigt wurde.

	Berechnet für $C_5N(CH_3)_2H(COOC_2H_5)_2$	Berechnet für $C_5N<^{(CH_3)_2}_{CH_2 . C_6H_5}>(COOC_2H_5)_2$	Gefunden
C	62.15	70.38	62.22 pCt.
H	6.77	6.74	7.04 »
N	5.57	4.10	6.07 »

Es musste also bei der Oxydation dieses Hydroäthers das ganze Benzylradical in ähnlicher Weise entfernt worden sein, wie bekanntlich aus dem Isopropyllutidinhydrodicarbonsäureäther unter Verlust des Isopropyls derselbe Lutidindicarbonsäureäther entsteht. Wenn indess im letzteren Falle das betreffende Radical vollständig zerstört wird, so wird hier das Benzyl in Form von Benzoësäure abgespalten, denn der ätherische Extract der mit Salzsäure versetzten Oxydationsflüssigkeit hinterliess beim Verdunsten einen Rückstand von allen typischen Eigenschaften dieser so leicht zu erkennenden Säure. Hiernach wird also jedesfalls das Benzylhydroderivat zuerst zu Benzoyllutidindicarbonsäureäther oxydirt und letzterer zerfällt alsdann so leicht in Benzoësäure und Lutidindicarbonsäureäther, dass von weiteren Versuchen in oben angedeuteter Richtung abgesehen wurde.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. Hantzsch.

322. Bernhard Ledermann: Entgegnung.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte findet sich eine Notiz der Herren Letts und N. Collie, in welcher dieselben darauf hinweisen, dass einige vor Kurzem von mir beschriebene Tetrabenzylphosphoniumverbindungen[1]) bereits vor längerer Zeit von ihnen selbst dargestellt worden sind. Ich habe mich durch Einsicht in die betreffende Literatur überzeugt, dass dem in der That so ist.

Ein derartiges Uebersehen von Literaturangaben wäre gewiss unverzeihlich, wenn die Publication in einem der bekannteren Journale stattgefunden hätte. Die Arbeit der Herren Letts und N. Collie findet sich aber nur in den »Transactions of the Royal Society of Edinburgh« im Original abgedruckt, und als Referat in dem »Journal of the Chemical Society 1882, XLII, 724«.

So kommt es, dass nicht nur mir allein diese Publication entgangen ist, sondern dass auch das »Handbuch der organischen Chemie« von Beilstein, 1. Aufl., 1883, pag. 2116, dieselbe nicht erwähnt. Ebenso wenig findet sich ein Referat über die Arbeit in diesen Berichten oder in den Jahresberichten von Fittica. Endlich sei hier noch bemerkt, dass die von Herren Letts und Collie dargestellten Körper auch in der neuesten Auflage des Fehling'schen Handwörterbuches nicht aufgeführt sind (vgl. Bd. V, Lief. 5, 367—368, 1887).

Es ist somit gewiss zu entschuldigen, dass ich von der Arbeit der erwähnten Herren erst durch die letzte Notiz derselben in Kenntniss gesetzt worden bin.

Dass meine Untersuchung vollkommen unabhängig von derjenigen genannter Herren ausgeführt worden, erhellt wohl zur Genüge aus der Thatsache, dass ich die Tetrabenzylphosphoniumverbindungen auf einem ganz anderen Wege wie Letts und Collie erhalten habe, nämlich durch Einwirkung von Benzylalkohol auf Jodphosphonium.

Wie aus dem Schlusspassus der letzten Notiz hervorgeht, scheint Herr Letts sich jetzt bei den weiteren Versuchen der von mir angegebenen Methode bedient zu haben. Sollte er hierbei glücklicher als ich gewesen sein und das Tribenzylphosphin in der That erhalten haben, so würde mich das mit Freude erfüllen.

Zur Vermeidung solcher Vorkommnisse wie des eben geschilderten erscheint es zum Schlusse gewiss gerechtfertigt, wenn ich den Herren Letts und Collie den Rath ertheile, ihre Publicationen in bekannteren Journalen vornehmen oder wenigstens dafür sorgen zu wollen, dass Separatabdrücke ihrer Mittheilungen der Redaction dieser Berichte zum Referiren zugehen.

Herdain bei Breslau.

[1]) Vergl. S. 405.

323. Eug. Bamberger und M. Althausse: Ueber α-Tetrahydronaphtylamin.

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Mai von Hrn. S. Gabriel.)

[IV. Mittheilung über Hydronaphtylamine.]

Es ist kürzlich[1]) gezeigt worden, dass β-Naphtylamin unter geeignet gewählten Bedingungen vier Atome Wasserstoff aufnimmt, und dass diese in der Zusammensetzung so wenig hervortretende Veränderung eine bis zur Unkenntlichkeit gehende Umwandlung im chemischen Charakter der Base bewirkt. Die bedeutende Affinitätsgrösse, das Verhalten gegen Diazokörper, die Wirkungsart des Schwefelkohlenstoffs und der salpetrigen Säure, die physikalischen Eigenschaften — alles das unterscheidet das hydrirte β-Naphtylamin auf das Markanteste von seiner Muttersubstanz.

Ganz anders α-Naphtylamin. Dasselbe nimmt zwar unter den nämlichen Bedingungen ebenfalls vier Atome Wasserstoff auf und bildet eine flüssige Hydrobase, allein von der durchgreifenden Veränderung dieses Hydrirungsactes, welche für die β-Reihe so charakteristisch ist, ist hier keine Rede: der aromatische Typus des α-Naphtylamins bleibt auch in seinem Wasserstoffabkömmling vollständig erhalten. Wohl ist ein Einfluss der in das Molekül aufgenommenen Atome auch hier erkennbar; allein er beschränkt sich fast ausschliesslich auf physikaliche Eigenschaften, auf Krystallformen, Schmelz- und Siedepunkte und — wo es sich um Farbstoffe handelt — auf Farbnuancen; die chemische Signatur bleibt im Grossen und Ganzen unverändert.

Ein Bild, welches das Verhalten des α-Tetrahydronaphtylamins wiedergiebt, wird also im Wesentlichen dieselben Züge tragen, welche das α-Naphtylamin charakterisiren: die hydrirte Base besitzt nicht — wenigstens nicht qualitativ nachweisbar — stärkere Affinitätsgrösse als dieses, sie ist ohne ammoniakalischen Geruch, ohne Reaction auf Pflanzenfarbstoffe, ohne Wirkung auf Kohlensäure; sie vermag nicht — wie das Isomere der β-Reihe — Schwefelkohlenstoff schon bei niederer Temperatur unter Bildung eines Sulfocarbaminats zu fixiren, sondern greift denselben erst beim Erwärmen an, um unter Schwefelwasserstoffentwicklung den betreffenden geschwefelten Harnstoff zu erzeugen; sie ist leicht der Combination mit Diazokörpern zugänglich und führt dieselben in hydrirte Azofarbstoffe über, deren Nuance sich in gesetzmässig bestimmter Weise von derjenigen der correspondiren-

[1]) Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 847 und 1112.

den α-Naphtylaminfarbstoffe unterscheidet; sie wird von salpetriger Säure unter den nämlichen Bedingungen und Reactionserscheinungen wie die Basen der Benzolreihe in ein hydrirtes Diazoderivat umgewandelt, in welchem sich alle Charaktere normaler Diazoverbindungen wiederholen: die Explosivität, die leichte Zersetzbarkeit unter Elimination von Stickstoff, die Erscheinungen der Sandmeyer'schen Reaction, die Combinationsfähigkeit mit Basen und Phenolen u. s. w.

Kein Wunder daher, dass auch das vierfach hydrirte α-Naphtol, welches wir auf normalem Wege aus hydrirtem α-Naphtylamin — durch Zersetzen seiner Diazoverbindung mit verdünnten Säuren — gewonnen haben, das getreue Abbild des α-Naphtols darstellt, dass es, wie dieses, von Alkalien aufgenommen und durch Kohlensäure wieder ausgeschieden wird, dass es — in seiner Eigenschaft als Phenol — mit Diazokörpern combinirbar ist und so zum Ausgangspunkt einer Reihe alkalilöslicher Farbstoffe gemacht werden kann, deren Nuance — verglichen mit derjenigen der α-Naphtolfarbstoffe — durch dasselbe Gesetz bestimmt wird, welches oben für die Hydronaphtylaminfarbstoffe angedeutet wurde. Also auch hier wieder der schroffe Gegensatz zwischen α- und β-Reihe wie bei den Basen, denn β-Naphtol büsst beim Hydriren seine Eigenschaften als Phenol — wie demnächst gezeigt werden wird — vollständig ein und tauscht sie gegen diejenigen eines Alkohols aus.

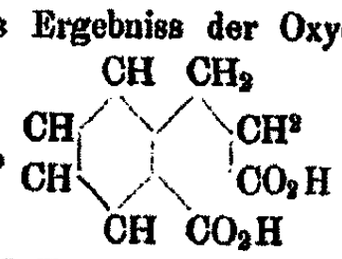
Nach dem Gesagten scheint es fast selbstverständlich, dass auch die übrigen Derivate des α-Tetrahydronaphtylamins die Familienähnlichkeit mit ihren wasserstoffärmeren Muttersubstanzen nicht verleugnen und wenn dieselben überhaupt zum Gegenstand der Untersuchung gemacht wurden, so war dabei weniger das Interesse an den einzelnen Substanzen bestimmend als vielmehr der Wunsch, den Gültigkeitsnachweis jener oben angeführten Beziehungen zwischen den α-Derivaten des Naphtalins und ihren hydrirten Abkömmlingen über ein möglichst umfassendes Gebiet auszudehnen und dem Gesetz, durch welches die Abhängigkeit der Eigenschaften hydrirter aromatischer Substanzen von ihrer Constitution geregelt wird — es wird in späteren Abhandlungen davon die Rede sein —, eine breite und solide Grundlage zu geben.

Die im Bisherigen entworfene Skizze bedarf in einem Punkte der Ergänzung: der Einfluss der additionell zugeführten Wasserstoffatome tritt beim α-Tetrahydronaphtylamin auch in chemischer Beziehung nicht ganz zurück. Denn auch für dieses gilt, was in früheren Abhandlungen für das hydrirte β-Naphtylamin entwickelt wurde: die molecularen Festigkeitsverhältnisse, wie sie gegenüber oxydirenden Agentien hervortreten, sind durch den Process der Hydrirung völlig umgestaltet. α-Naphtylamin öffnet, wie bekannt, bei der Oxydation den einen seiner zwei Ringe, es wird unter Verlust zweier Kohlen-

stoffatome zu Phtalsäure abgebaut; α-Tetrahydronaphtylamin dagegen verliert alle vier Kohlenstoffatome des einen Benzolkerns, während der übrig bleibende ohne weitere Kohlenstoffeinbusse aufgespalten wird: es entsteht die normale Dicarbonsäure der sechsten Reihe, Adipinsäure $\begin{matrix} CH_2 . CH_2 . COOH \\ CH_2 . CH_2 . COOH \end{matrix}$. Die Bedingungen, unter welchen dieselbe erhalten wird, sollen ebenso wie die theoretischen Consequenzen dieses Oxydationsvorgangs in der nächstfolgenden Mittheilung erörtert werden.

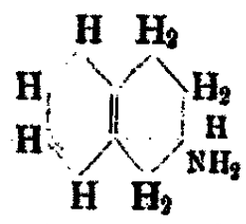
Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich die Unähnlichkeit der beiden Tetrahydronaphtylamine, welche übrigens auch in den physikalischen Eigenschaften, Geruch, specifischem Gewicht und Viscosität zu Tage tritt, ergiebt sich die Verschiedenartigkeit der Beziehungen, durch welche jedes von ihnen mit seiner Muttersubstanz verknüpft wird.

Als Ursache dieser von vornherein nicht zu erwartenden Erscheinung wurde die verschiedenartige Vertheilung der zugeführten Wasserstoffatome im Molekül der beiden Isomeren erkannt.

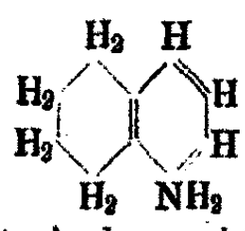
Auf Grund des Verhaltens gegen Brom, welches nicht additionell aufgenommen wird, und durch das Ergebniss der Oxydation, aus welcher Orthocarbonhydrozimmtsäure,  hervorging, ist früher festgestellt worden, dass β-Tetrahydronaphtylamin sämmtliche additionellen Wasserstoffatome in dem amidhaltigen Benzolkern trägt.

Bei der hydrirten α-Base dagegen suchen dieselben die stickstoffreie Hälfte des Naphtalinmoleküls auf; zur Ortsbestimmung dienten dieselben Methoden, welche in der β-Reihe die entscheidende Antwort geliefert haben.

Ein Blick auf die Formeln der zwei Isomeren, in welchen sich ihr Verhalten abspiegelt,



β-Tetrahydronaphtylamin,



α-Tetrahydronaphtylamin,

genügt zum Verständniss der Thatsache, dass sich beide Reihen in so tiefgreifender Weise unterscheiden.

Von vornherein war die Annahme nicht ausgeschlossen, dass der chemische Charakter hydrirter aromatischer Basen durch die Stellung der Amidgruppe bestimmt wird; hat man doch auch sonst wesentliche

Unterschiede zwischen den α- und den β-Derivaten des Naphtalins genugsam beobachtet. Allein verschiedene Versuche, die in Zukunft noch ergänzt werden sollen, deuten schon jetzt mit Bestimmtheit darauf hin, dass nicht der chemische Ort der Amidgruppe, sondern die Art der Vertheilung der additionell eintretenden Wasserstoffatome maassgebend für die Signatur der hydrirten Base ist.

Sucht eines derselben dasjenige Kohlenstoffatom auf, welches mit dem Ammoniakrest verbunden ist, so ändert sich der Typus der Verbindung; im andern Falle bleibt er erhalten.

Dieses Resultat, welchem durch Ansammlung eines reichlicheren Versuchsmaterials noch solidere Stützen gegeben werden sollen, lässt die Möglichkeit voraussehen, dass auch hydrirte Derivate des α-Naphtylamins unter Umständen die eigenthümlichen Functionen des β-Tetrahydronaphtylamins zeigen. In der That sind solche Körper darstellbar.

Führt man dem $\alpha_1=\alpha_2$-Naphtylendiamin durch die vermittelnde Wirkung des Natriums in der oft beschriebenen Weise Wasserstoff aus Amylalkohol zu, so entsteht eine Hydrobase, welche die Charaktere des hydrirten α- und des hydrirten β-Naphtylamins in sich vereinigt — obwohl beide Amidgruppen, wie man mit aller Strenge bewiesen hat, die α-Stellung einnehmen. Von den Eigenschaften des in vieler Beziehung interessanten Körpers wird in einer späteren Abhandlung die Rede sein. Die angeführte Thatsache beweist — und darauf kommt es hier zunächst nur an —, dass auch α-Derivate des Naphtalins in Folge der Hydrirung ihren Typus ändern können. Als Ursache wird sich wahrscheinlich herausstellen — die bezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen —, dass eines der incorporirten Wasserstoffatome dem amidtragenden Kohlenstoffatom zugewandert ist und dadurch die charakteristische Atomgruppe $\boxed{\overset{|}{\underset{\uparrow}{C}}<\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix}}$ hervorgebracht hat, welche früherer Ausführungen zufolge als Trägerin der aliphatischen Functionen hydrirter Benzolbasen zu betrachten ist.

α-Tetrahydronaphtylamin, $C_{10}H_{11}.NH_2$

Die Lösung von 15 g käuflichem α-Naphtylamin in 160—170 g kochendem Amylalkohol wird mit 12 g Natrium in der früher bei Beschreibung der isomeren β-Base angegebenen Weise in Reaction gebracht. Die Erscheinungen und die Art der Aufarbeitung sind fast genau die gleichen. Auch hier führt Ausschütteln der amylalkoholischen Schicht mit Salzsäure aus dem dort angeführten Grunde nicht zum Ziel. Man hebt daher die erstere ab — die wässrige Lösung kann wieder ihres geringen Basengehaltes wegen vernachlässigt werden —, säuert mit Salzsäure an, destillirt das Lösungsmittel bis auf geringe Mengen ab, filtrirt die nach dem Erkalten ausgeschiedenen

Chlorhydrate, wäscht sie sorgfältig zur Entfernung des Amylalkohols und der färbenden Materie mit Aether und führt sie dann in bekannter Weise in die Basen über. Die Reduction ist beim α-Naphtylamin eine so durchgreifende, dass sich derselben nur verhältnissmässig geringe Mengen entziehen, welche auf dem Wege der fractionirten Destillation ohne Schwierigkeit entfernt werden können — erfreulicher Weise, denn die elegante Methode, welche beim hydrirten β-Naphtylamin so schnell und verlustlos zu einem reinen Product führt, Behandlung des Basengemisches mit Kohlensäure, ist begreiflicher Weise bei der geringeren Basicität der hydrirten Base in der α-Reihe nicht anwendbar.

Bei der Destillation, welche zweckmässig unter Benutzung eines Glinsky'schen Fractionirraufsatzes ausgeführt wird, geht der weitaus grösste Theil zwischen 274° und 277° (Th. i. D.) als schwach gelbliches Oel über, welches durch seinen Geruch noch die Anwesenheit geringer Mengen unhydrirter Base verräth. Durch nochmaliges Fraktioniren gewinnt man eine farblose, constant siedende Flüssigkeit, die nunmehr frei ist von dem ekelhaften Geruch, welcher dem α-Naphtylamin anzuhaften pflegt.

Man kann die letzten Spuren unveränderten Ausgangsmaterials auch mit Hülfe von Quecksilberchlorid entfernen; das Doppelsalz der hydrirten Base ist etwas schwerer in Wasser löslich als das der anderen; doch haben wir uns mit der Methode der fractionirten Destillation im Allgemeinen begnügt, da sie bei der Siedepunktsdifferenz der Gemengtheile von 25° — zumal bei mehrfacher Wiederholung — selbst für die Zwecke eines ganz reinen Präparates ausreicht.

Zur Entfernung geringer Mengen nicht hydrirter Base kann auch zweckmässig Salpetersäure verwendet werden; das Nitrat des α-Tetrahydronaphtylamins ist in kaltem Wasser schwierig, dasjenige des α-Naphtylamins leicht löslich.

Die Ausbeute ist wesentlich günstiger als in der β-Reihe: aus 225 g technischem α-Naphtylamin wurden 213 g rohes Chlorhydrat und 135 g chemisch reiner Hydrobase erhalten.

α-Tetrahydronaphtylamin stellt ein farbloses, in reinem Zustande fluorescenzfreies, zähflüssiges Oel dar von schwach aromatischem, dem des Dimethylanilins ähnlichen Geruch, welches auch bei monatelangem Stehen in der Winterkälte — die isomere β-Base verhält sich ebenso — keine Neigung zum Erstarren zeigt und sich bei Zutritt von Luft allmählich braun färbt. Ihr Siedepunkt liegt unter einem Druck von 712 mm bei 275°; das specifische Gewicht ist bei 16° gleich 1.0625. In den organischen Solventien ist sie leicht, in Wasser sehr viel schwieriger, in Natronlauge gar nicht löslich. Letztere scheidet sie aus wässriger Lösung als ölige Emulsion ab.

Die ausgeprägt starke Basicität — für die hydrirte β-Base so charakteristisch — fehlt ihr: sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben und ist nicht im Stande, Kohlensäure zu fixiren. Dagegen besitzt sie — wieder im Gegensatz zur Isomeren — stark reducirende Eigenschaften: alkoholische Silberlösung wird beim Erwärmen, Gold- und Platinsalze schon in der Kälte reducirt; es war daher nicht möglich, die Doppelsalze der Edelmetalle in Substanz zu isoliren.

Fehling'sche Lösung dagegen bleibt selbst beim Kochen unverändert.

Salze des α-Tetrahydronaphtylamins

sind, soweit wir sie kennen lernten, in Wasser mehr oder minder leicht löslich; einzelne sind mit hervorragendem Krystallisationsvermögen ausgestattet.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}.NH_2,HCl$ — am einfachsten durch Zusatz von etwas rauchender Salzsäure unter Kühlung zur ätherischen Lösung der Base als Krystallbrei erhältlich — ist in Wasser, Aethyl- und Amylalkohol leicht löslich und krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Tafeln, über deren Form Hr. Prof. Groth folgendes mitzutheilen die Güte hatte:

»Krystallsystem: tetragonal.

Quadratische Tafeln, gebildet von der Basis und dem Prisma. Durch die Basis sieht man das etwas gestörte Interferenzbild der Airy'schen Spiralen; die Tafeln bestehen also aus Aneinanderlagerungen von rechts- und linksdrehender Substanz.«

Salzsäure fällt das Salz aus wässriger Lösung in silberweissen, glänzenden Blättchen.

0.2838 g — exsiccatortrocken — gaben 0.2223 g Chlorsilber entsprechend 0.05499 g Chlor.

	Ber. für $C_{10}H_{11}.NH_2,HCl$	Gefunden
Cl	19.33	19.37 pCt.

Das Sulfat, $(C_{10}H_{11}.NH_2)_2H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$ — analog wie das Chlorhydrat darstellbar — zeigt je nach den Krystallisationsbedingungen die Form atlasglänzender, flacher Nadeln oder kleiner silberweisser Blättchen, welche nach Hrn. Althausse's Bestimmung aus Wasser, wovon sie erheblich schwieriger aufgenommen werden wie das salzsaure Salz, mit einem halben Molekül Krystallwasser anschiessen, das unter Verlust des Flächenglanzes vollständig über Schwefelsäure entweicht.

0.579 g lufttrockene Substanz verloren über Schwefelsäure 0.0160 g Wasser.

	Ber. für $(C_{10}H_{11}.NH_2)_2H_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O	2.24	2.76 pCt.

0.1385 g wasserfreie Substanz gaben 0.0850 g Baryumsulfat entsprechend 0.02918 g Schwefelsäure.

Ber. für $(C_{10}H_{11}.NH_2)_2,H_2SO_4$		Gefunden
SO_3	20.4	21.06 pCt.

Das Quecksilbersalz, $(C_{10}H_{11}.NH_2),HCl + HgCl_2$, krystallisirt in unregelmässig begrenzten, atlasglänzenden, flachen Tafeln von silberweisser Farbe aus Wasser, welches dasselbe in der Kälte schwierig, in der Hitze leicht aufnimmt — aber immerhin weniger reichlich als das analoge Doppelsalz des nicht hydrirten α-Naphtylamins. Die von Hrn. Althausse gefundene Procentzahl des Quecksilbergehaltes führte zu obiger Formel:

0.3525 g lieferten 0.1815 g Schwefelquecksilber entsprechend 0.15647 g Quecksilber.

Ber. für $C_{10}H_{14}NHgCl_3$		Gefunden
Hg	44.00	44.38 pCt.

Das oxalsaure Salz, $(C_{10}H_{11}.NH_2)_2,\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, fällt auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zur Salzlösung der Base in glänzenden, weissen Nädelchen aus, welche in kaltem Wasser schwierig löslich sind und durch heisses unter Abscheidung von Oeltropfen zersetzt werden, welche intensiv nach α-Naphtylamin riechen.

0.2463 g (exsiccatortrocken) lieferten 16.1 ccm Stickstoff bei b = 720 mm und t = 10.7°.

Ber. für $C_{22}H_{28}N_2O_4$		Gefunden
N	7.29	7.37 pCt.

Das pikrinsaure Salz, $(C_{10}H_{11}NH_2),C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich auf Zusatz von Ammoniumpikrat in blassgelben, feinen Nadeln aus, welche aus heissem Wasser — dasselbe löst sie sehr leicht auf — in netzartig verzweigten, glänzenden Prismen krystallisiren.

0.2458 g (exsiccatortrocken) gaben 33.6 ccm Stickstoff bei b = 716 mm und t = 12°.

Ber. für. $C_{16}H_{16}N_4O_7$		Gefunden
N	14.89	15.25 pCt.

Das salpetersaure Salz scheidet sich auf Zusatz von Salpeter zu nicht zu verdünnten Salzlösungen der Base in silberweissen, atlasglänzenden Blättchen aus, welche sich in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwierig lösen.

Ferrocyankalium erzeugt einen weissen, bald blaugrün werdenden Niederschlag, der aus heissem Wasser, worin er leicht löslich ist, beim Erkalten in glänzenden, kleinen Nadeln ausfällt.

Goldchlorid verändert die Lösung der Salze des α-Tetrahydronaphtylamins im ersten Augenblick nicht; nach wenigen Minuten aber trübt sie sich und es beginnt die Abscheidung metallischen Goldes.

Platinchlorid scheidet beim Erwärmen sofort, in der Kälte erst nach einigem Stehen einen schwarzgrünen bis dunkelvioletten

Niederschlag ab, welcher durch Chloroform in metallisches Platin einerseits und ein amorphes, grünlich-violettes Pulver andererseits zerlegt werden konnte; letzteres ist in Schwefelkohlenstoff, Essigäther und Chloroform mit grüner Farbe leicht löslich und seinen Eigenschaften nach mit dem Naphtaméin identisch, jenem räthselhaften Oxydationsprodukt des α-Naphtylamins, über welches trotz mehrfacher Untersuchungen bisher kein Licht verbreitet zu werden vermochte. Ueber diese Naphtaméinbildung aus der hydrirten Base wird später noch die Rede sein.

Kaliumbichromat erzeugt schon in der Kälte Ausscheidung dunkelbraunvioletter Flocken.

Eisenchlorid fällt beim Erwärmen nach wenigen Augenblicken blauviolette Flocken. Auch diese Ausscheidungen, die wir nicht alle einzeln untersucht haben, dürften sich als Naphtameïn herausstellen.

Derivate des α-Tetrahydronaphtylamins.

α-Tetrahydroacetnaphtalid, $C_{10}H_{11}.NH(C_2H_3O)$.

12 g der hydrirten Base wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid vermischt. Die sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung beginnende Reaction wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad vollendet. Der Kolbeninhalt erstarrt Anfangs zu wawellitartigen Nadeln, welche sich allmählich wieder auflösen. Nach achtstündigem Erhitzen liess man erkalten, zersetzte das in dem ausgeschiedenen Krystallbrei vorhandene Essigsäureanhydrid durch warmes Wasser und krystallisirte den ausgewaschenen Rückstand mehrere Male aus Alkohol um, bis die beim Erkalten sich ausscheidenden langen seideglänzenden Nadeln den richtigen Schmelzpunkt zeigten.

Einfacher ist folgende Darstellungsmethode: Man erwärmt ein Gemisch von 6 g salzsaurem Hydronaphtylamin, 3 g essigsaurem Natrium und 6 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 1—2 Stunden am Luftkühler. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird aus dem oben angeführten Grunde einige Zeit mit Wasser erwärmt, nach dem Erkalten abgesaugt, und aus Alkohol, Benzol oder kochendem Wasser bis zur Constanz des Schmelzpunkts umkrystallisirt.

Das hydrirte α-Acetnaphtalid bildet seideglänzende, nach Art des Asbests verfilzte, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 158°, welche von Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol sehr leicht, ziemlich leicht von siedendem, sehr viel schwieriger von kaltem Wasser aufgenommen werden. Von Kaliumpermanganat wird es in sodahaltiger Lösung momentan oxydirt. Die Analyse ergab:

0.1485 g (100° trocken) gaben 10.3 ccm Stickstoff bei b = 711 mm und t = 12°.

Ber. für $C_{12}H_{15}NO$		Gefunden
N	7.41	7.69 pCt.

Durch Brom wird ein Monobromtetrahydroacetnaphtalid gebildet, von welchem an späterer Stelle die Rede sein wird.

Phenyl-α-tetrahydronaphtylthioharnstoff, $CS<^{NH(C_6H_5)}_{NH(C_{10}H_{11})}$.

Aequimoleculare Mengen von hydrirter Base und Phenylsenföl wurden auf dem Wasserbad erwärmt und die sich nach kurzer Zeit ausscheidenden weissen Nadeln durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Körper stellt dicke, stark glänzende, concentrisch gruppirte Prismen vom Schmelzpunkt 153° dar, welche leicht von Benzol-Alkohol aufgenommen werden.

0.1623 g (exciccatortrocken) gaben 14.1 ccm Stickstoff bei b = 720 und t = 7°.

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2S$		Gefunden
N	9.92	9.97 pCt.

Phenyl-α-tetrahydronaphtylharnstoff, $CO<^{NH(C_6H_5)}_{NH(C_{10}H_{11})}$,

wurde analog der vorigen Verbindung mit Hülfe von Phenylcyanat erhalten. Man mischt langsam und unter Kühlung. Der sich sofort ausscheidende Krystallbrei wird durch Verdunsten der Benzollösung in radial angeordneten, spitzen Nadeln vom Schmelzpunkt 193° erhalten. Bei langsamem Erkalten des Lösungsmittels pflegen sich zunächst kleine kugelförmige Aggregate auszuscheiden, aus welchen allmählich spitze Nädelchen herauswachsen. Die Substanz — in Benzol und Alkohol leicht löslich — ergab folgende analytische Zahlen:

0.1209 g (exciccatortrocken) lieferten 11.6 ccm Stickstoff bei b = 708 mm und t = 7°.

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O$		Gefunden
N	10.53	10.83 pCt.

Di-α-tetrahydronaphtylthioharnstoff, $CS<^{NH(C_{10}H_{11})}_{NN(C_{10}H_{11})}$.

Während hydrirtes β-Naphtylamin und Schwefelkohlenstoff, selbst wenn man die Einwirkung durch Eiskühlung zu mässigen sucht, heftig aufeinander einwirken, indem sich das entsprechende sulfocarbaminsaure Hydronaphtylaminsalz bildet, verhält sich die hydrirte α-Base demselben Agens gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur indifferent. Vermischt man sie in ätherischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff, so bleibt sie nach dem Verdunsten der flüchtigen Bestandtheile in unverändertem Zustande zurück. Wohl aber ist energische Einwirkung bemerkbar, wenn man die alkoholischen Lösungen erwärmt: unter

Schwefelwasserstoffentwicklung entsteht der geschwefelte Harnstoff, dessen Vorläufer — das Sulfocarbaminat — hier so wenig festzuhalten gelingt wie bei den übrigen aromatischen Basen.

Man kochte die alkoholische Lösung von 6 g Base mit 3.4 g Schwefelkohlenstoff bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung — d. h. einige Stunden — am Rückflusskühler und krystallisirte die beim Erkalten ausgeschiedenen, concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln, welche von Alkohol und Chloroform leicht, etwas schwieriger von Aether aufgenommen werden, so lange um, bis sie den constanten Schmelzpunkt 170° zeigten.

0.172 g (exsiccatortrocken) gaben 13.4 ccm Stickstoff bei b = 703 mm und t = 7°.

Ber. für $C_{21}H_{24}N_2S$		Gefunden
N	8.34	8.73 pCt.

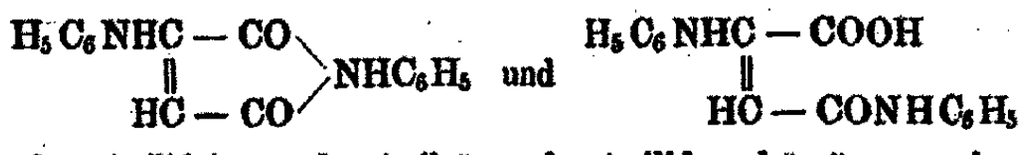
---

324. Julius Gorodetzky und Carl Hell: Ueber Dianilidobernsteinsäure.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäure ist schon vor zwei Jahren von A. Reissert und F. Tiemann[1]) untersucht worden.

Dieselben erhielten beim Kochen von Dibrombernsteinsäure mit Anilin zwei Producte, welche von der erwarteten Dianilidobernsteinsäure durch einen Mindergehalt von 1 resp. 2 Molekülen Wasser unterschieden waren und welche sich nach einer späteren Mittheilung von Reissert[2]) identisch mit den von Michael[3]) kurz vorher durch Einwirkung des Anilins auf die Brommaleïn- und Chlorfumarsäure erhaltenen Producte



d. h. dem Anilid bezw. der Anilsäure der Anilidomaleïnsäure erwiesen. Durch Behandeln mit Kalilauge wird daraus nach den neuesten Mit-

---

[1]) Diese Berichte XIX, 626.
[2]) Diese Berichte XIX, 1644.
[3]) Diese Berichte XIX, 1377.

theilungen von Reissert[1]) zum Theil die freie Anilidomaleïnsäure abgeschieden, zum Theil findet Abspaltung von Kohlensäure statt, wobei die β-Anilidoacrylsäure als ein bei 194° schmelzendes sandiges Pulver sich abscheidet.

Ganz anders verläuft dagegen die Einwirkung des Anilins, wenn man nicht die freie Dibrombernsteinsäure, sondern deren Aethylester anwendet.

Die Darstellung der Dibrombernsteinsäure und ihres Aethylesters haben wir schon in einer vorhergehenden Mittheilung[2]) besprochen.

Erhitzt man den so erhaltenen reinen Dibrombernsteinsäureester mit der berechneten Menge Anilin (4 Moleküle) im Wasserbade, so scheidet sich schon nach Verlauf weniger Minuten eine reichliche Krystallmasse aus, die vorzugsweise aus bromwasserstoffsaurem Anilin besteht, und die sich beim längerem Erhitzen vermehrt, indem sich dem Anilinsalze ein in Wasser unlösliches Product beigesellt.

Nach dem Erkalten wird die Masse mit Aether versetzt, wodurch noch eine weitere Abscheidung von Krystallen stattfindet, und nun das Ganze auf ein Saugfilter gebracht und die gelbliche Krystallmasse mit Aether vollständig ausgewaschen.

Aus dem Filtrate lassen sich nach dem Abdestilliren des Aethers durch weiteres Erhitzen im Wasserbade neue krystallinische Ausscheidungen erhalten, die jedoch nicht mehr weiss, sondern gelblich gefärbt sind, was durch eine dem weissen Körper beigemengte intensiv gelb gefärbte Verbindung, die wir noch nicht in reinem Zustande erhalten konnten, veranlasst wird. Ausserdem bleibt in den letzten Mutterlaugen, nach der Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure, eine reichliche Menge einer halbfesten, braunrothen Masse zurück, aus welcher durch Behandeln mit Alkohol noch eine kleine Menge des gelben Productes erhalten werden kann, während der Rest im Zustande eines zähen Harzes verbleibt.

Die ersten Ausscheidungen der Krystalle werden zur Entfernung des Anilinsalzes mit schwach salzsaurem Wasser digerirt, und der ungelöst bleibende Theil aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Dabei scheidet sich die Verbindung in feinen Nadeln aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren bei der Analyse die Zusammensetzung des bis jetzt nicht bekannten Dianilidobernsteinsäureäthylesters ergaben.

I. 0.2402 g Substanz gaben 0.5945 g Kohlensäure und 0.1671 g Wasser.
II. 0.1803 g Substanz gaben 0.4470 g Kohlensäure und 0.1120 g Wasser.
III. 0.4238 g gaben 30.6 ccm Stickstoff bei 18° und 739 mm Barytum.

---

[1]) Diese Berichte XX, 3105.
[2]) Diese Berichte XXI, 1729.

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	
C_{20}	240	67.41	67.48	67.65	—	pCt.
H_{24}	24	6.74	7.74	6.88	—	»
N_2	28	7.87	—	—	8.26	»
O_4	64	17.98	—	—	—	»
	300	100.00				

Der Dianilidobernsteinsäureäthylester krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen, seideglänzenden Nädelchen, welche bei 150° schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn, dagegen leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol. Er löst sich ferner in concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure auf, wird aber aus diesen Lösungen schon durch Wasser wieder ausgefällt, und besitzt demnach nur sehr schwach basische Eigenschaften. — Mit Salpeterschwefelsäure bildet er ein Nitro-, mit Brom, unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung, ein leicht rein zu erhaltendes Bromsubstitutionsproduct, auf das wir nachher noch zurückkommen.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali auf 60—70° geht zuerst alles in Lösung, und beim weiteren Erhitzen scheidet sich ein weisses Kalisalz ab, das durch Lösen in sehr wenig Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden kann, und aus welchem sich auf Zusatz von Säuren die freie Dianilidobernsteinsäure als weisser krystallinischer Niederschlag abscheidet.

Noch leichter rein wird auf diese Weise beim Verseifen mit alkoholischem Natronhydrat das auch in Wasser viel schwerer lösliche Natriumsalz gewonnen.

Aus der verdünnten Lösung der Salze fällt auf Zusatz einer Mineralsäure zunächst die Anilidosäure als amorpher Niederschlag aus, der sich bei weiterem Zusatz der Mineralsäure wieder löst, um nach einigen Minuten in krystallinischer Form wieder zu erscheinen. Dieses Verhalten der Säure kann man dazu benutzen, um dieselbe auch aus unreinen Salzlösungen in reiner Form abzuscheiden. Die freie Säure und ihre Salze sind im Gegensatz zu ihrem Ester leicht veränderliche Substanzen, die namentlich bei höherer Temperatur, zum Beispiel beim Trocknen oder beim Behandeln mit überschüssigen Alkalien leicht eine bräunliche Färbung annehmen. Diese Veränderung wird veranlasst durch die Bildung einer braunen Verbindung, welche viel weniger saure Eigenschaften besitzt, als die Anilidosäure, und daher beim vorsichtigen Versetzen der alkalischen Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure zuerst ausfällt und durch Abfiltriren von der Lösung des noch unzersetzten Salzes der Anilidosäure getrennt werden kann. Nimmt man die Fällung der Anilidosäure aus ihren alkalischen Lösungen durch concentrirte Säuren vor, so ballt sich die sich abscheidende

Säure grösstentheils zu einem harzigen Klumpen zusammen, welcher gleichfalls die Verunreinigung einschliesst, so dass aus der rasch abgegossenen Flüssigkeit beim Stehen gleichfalls reine Anilidosäure sich abscheidet. Aus den nach kurzer Zeit erstarrten Klumpen lässt sich durch wiederholtes Lösen in verdünnter Natronlauge und vorsichtiges Fällen mit Schwefelsäure bis auf eine kleine Menge brauner harziger Substanz die reine Anilidosäure wieder gewinnen.

Die auf diese Weise rein erhaltene Verbindung gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0.1510 g Substanz gaben 0.3516 g Kohlensäure und 0.0835 g Wasser.
II. 0.1099 g Substanz gaben 0.2578 g Kohlensäure und 0.0626 g Wasser.
III. 0.2803 g Substanz gaben 0.6558 g Kohlensäure und 0.1426 g Wasser.
IV. 0.1975 g Substanz gaben 16.1 ccm Stickstoff bei 9° und 738 mm Brom.

in Procenten:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_{16}	192	64.00	63.44	63.95	63.81	—	pCt.
H_{16}	16	5.33	6.15	6.33	5.63	—	»
N_2	28	9.33	—	—	—	9.57	»
O_4	64	21.33	—	—	—	—	»
	300						

Die reine Dianilidobernsteinsäure ist ein weisses, sehr leichtes krystallinisches Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Beim Erhitzen beginnt sie unter Bräunung gegen 190° zu schmelzen, wobei unter Gasentwickelung Zersetzung eintritt. Sie ist kaum löslich in Wasser, Petroleumäther und Benzol, etwas leichter in Chloroform, Alkohol und warmem Aether. Aus heissem Eisessig krystallisirt sie in schönen glänzenden Blättchen, welche sich genau wie die aus Wasser gefällte Säure verhalten. In concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure löst sie sich unter merklicher Erwärmung auf, scheint jedoch dabei eine Veränderung zu erleiden. — Bei der trockenen Destillation treten Anilin und harzige Zersetzungsproducte auf, während ein kohliger Rückstand hinterbleibt. — Von ihren Salzen sind die Alkalisalze und das Baryumsalz in Wasser löslich und leicht krystallisirt zu erhalten: die übrigen Salze, besonders die der Schwermetalle, sind in Wasser kaum löslich.

Am leichtesten rein zu erhalten ist das Natriumsalz, welches aus heissem Wasser in theils concentrisch strahligen, theils federförmig vereinigten, glänzenden Spiessen krystallisirt. Es ist namentlich in überschüssiger Natronlauge schwer löslich, und kann daher leicht durch Uebergiessen der freien Säure mit Natronlauge erhalten werden. Die Analyse ergab 13.17 pCt. statt der berechneten 13.37 pCt. Natrium.

Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und daher aus den wässerigen Lösungen nur schwer in Krystallen zu erhalten.

Versetzt man seine concentrirte wässerige Lösung mit Alkohol, so scheidet es sich leicht in anscheinend würfelförmigen Kryställchen ab. Die Analyse ergab 20.15 pCt. anstatt der berechneten 20.74 pCt. Kalium. Das Calciumsalz fällt beim Versetzen der wässerigen Lösungen der Alkalisalze mit Chlorcalcium als amorpher in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Die Analyse ergab 11.78 pCt. anstatt der berechneten 11.83 pCt. Calcium. Das Bleisalz fällt beim Versetzen der wässerigen Lösungen der Alkalisalze mit Bleinitrat als weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Seine Analyse ergab 40.37 pCt. statt der berechneten 40.99 pCt. Blei. Das Silbersalz fällt beim Versetzen der Alkalisalze mit Silbernitrat als weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Es ist sehr leicht reducirbar, und zersetzt sich schon beim Erwärmen mit Wasser oder im Luftbade weit unter 100° unter Abscheidung von metallischem Silber. Die wässerige Lösung der Alkalisalze giebt mit anderen Salzlösungen folgende Reactionen:

Auf Zusatz von Eisenchlorid fällt ein voluminöser, schmutzig grüner Niederschlag, welche beim Stehen dunkler wird und sich nicht wieder auflöst. Nickelnitrat erzeugt einen hellgrünen, Cobaltnitrat einen hellrosarothen, Manganitrat einen weissen, amorphen Niederschlag. Quecksilberoxydulnitrat erzeugt einen schön weissen Niederschlag, während auf Zusatz von Quecksilberchlorid keine Fällung erfolgt. Cadmiumsulfat giebt einen weissen, Kupfersulfat einen grünlichblauen Niederschlag. Zinnsulfat erzeugt eine gelatinöse Fällung, welche auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wird. Das Ammoniumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Genauer untersucht wurde von uns noch das durch Einwirkung von Brom auf den Dianilidobernsteinsäureester entstehende und leicht rein zu erhaltende Substitutionsproduct.

Bringt man die Lösung des Dianilidobernsteinsäureäthylesters in Chloroform tropfenweise mit Brom zusammen, so entwickelt sich beim Zusatz jedes Tropfens unter anfangs lebhafter Erwärmung Bromwasserstoff, und die Lösung entfärbt sich. Nachdem ungefähr 2 Moleküle Brom hinzugesetzt worden sind, verlangsamt sich die Reaction und es tritt eine bleibende Rothfärbung der Flüssigkeit ein, die jedoch immer noch fortfährt, massenhaft Bromwasserstoff zu entwickeln. Es können so etwas mehr als 6 Moleküle Brom hinzugefügt werden, bis ein Nachlassen in der Bromwasserstoffentwickelung bemerkbar war. Das Ganze wurde im offenen Gefäss sich selbst überlassen und hierauf das bromhaltige Chloroform bis zur Hälfte abdestillirt. Der Rückstand wird in ein flaches Gefäss gegossen und langsam verdunsten gelassen. Hierbei bleibt eine weiche, klebrige Masse zurück, die jedoch nach dem Uebergiessen mit kaltem Petroleumäther in eine feste

weisse Ausscheidung übergeht, welche durch 2—3 maliges Umkrystallisiren aus heissem Petroläther in concentrisch-strahligen Büscheln erhalten werden kann. Aus Alkohol krystallisirt dieser Körper in schönen durchsichtigen glänzenden Nadeln. Eine Brombestimmung ergab:

0.1717 g Substanz gaben 0.2410 g $AgBr$ = 0.1025 g Br = 57.71 pCt. Brom. Die Formel $C_{20}H_{18}Br_6N_2O_4$ verlangt 57.83 pCt. Brom.

Es erwies sich also dieser Körper als der Hexabromdianilidobernsteinsäureäthylester, $C_2H_2(NHC_6H_2Br_3)_2(COOC_2H_5)_2$. — Er ist in Chloroform, Aether, Benzol und heissem Petroleumäther, sowie in heissem Alkohol leicht löslich, schwerer löslich in kaltem Petroläther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt (aus Petroläther krystallisirt) liegt bei 98—99°, aus Alkohol krystallisirt bei 103—104°; er erstarrt nach dem Erkalten glasartig und wird auch nach längerer Zeit nicht mehr krystallinisch.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird der Ester verseift; es bildet sich das Kaliumsalz, das sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung in schönen sternförmig gruppirten Krystallen ausscheidet, und durch Umkrystallisiren aus Wasser ganz rein erhalten werden kann. Es bildet weisse glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Der Kaliumgehalt wurde gefunden zu 9.34 pCt. statt des berechneten 9.18 pCt. Kalium.

Analog lässt sich auch sehr leicht das Natriumsalz erhalten, wenn man statt einer alkoholischen Lösung des Kalis die des Natronhydrates anwendet. Es ist noch viel schwerer löslich in Wasser, als das Kalisalz, und kann daher auch leicht durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Chlornatrium, Natriumcarbonat oder einem anderen löslichen Natriumsalze erhalten werden. Das Salz ist so schwer löslich in Wasser, dass man es als Reagenz auf Natriumverbindungen benutzen kann. 100 Theile Wasser lösen bei 20° nur 0.53 Theile Salz. Es krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in schönen perlmutterglänzenden Nadeln heraus. Der Natriumgehalt wurde gefunden zu 5.81 pCt. statt der berechneten 5.62 pCt. Natrium.

Auch das Baryumsalz ist im Gegensatz zum Dianilidobernsteinsaurem Baryum in Wasser sehr schwer löslich und fällt beim Zusatz von Chlorbaryum zu der wässerigen Lösung des Kalisalzes als weisser, flockiger Niederschlag aus. Der Baryumgehalt wurde gefunden zu 14.98 pCt. statt 15.07 pCt. Baryum.

Das Silbersalz ist im Gegensatz zu dem dianilidobernsteinsauren Silber sehr beständig. Es fällt beim Zusatz von Silbernitrat zu den wässerigen Lösungen der Alkalisalze als weisser Niederschlag aus, welcher mit Wasser längere Zeit gekocht werden kann, oder im Luftbade über 100° getrocknet, ohne merkliche Zersetzung zu er

leiden. Das Ammoniumsalz ist gleichfalls in Wasser sehr schwer löslich.

Aus den wässerigen Lösungen der Salze fällt auf Zusatz einer Säure die Hexabromdianilidobernsteinsäure als weisser, amorpher Niederschlag aus. Die Säure ist, gleich ihren Salzen, viel beständiger, als die Dianilidobernsteinsäure. Sie schmilzt unter Zersetzung und Schwärzung gegen 230°, wobei nach dem Erkalten der obere Theil des Kapillarrohres gewöhnlich mit einem glänzenden Sublimat bedeckt ist. Die Säure ist in Wasser unlöslich, und wird auch von den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther usw. nur wenig aufgenommen.

Eine genauere Untersuchung der bei der Einwirkung des Anilins auf den Dibrombernsteinsäureester entstehenden weiteren Producte, besonders des gelben Körpers, behalten wir uns vor, und denken auch über die Einwirkung von anderen Aminbasen auf den Dibrombernsteinsäureäthylester in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können.

Stuttgart, im Mai 1888.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

---

325. Jul. Gorodetzky und Carl Hell: Ueber die Einwirkung des Silbers auf Dibrombernsteinsäureester.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Einwirkung des feinvertheilten Silbers auf die halogenirten Fettsäureester verläuft in ziemlich complicirter Weise. Ausser einer grösseren Menge zurückgebildeten Fettsäureesters und dem Ester der ungesättigten Säure, bildet sich namentlich ein Gemenge isomerer Dicarbonsäureester. Es schien uns daher nicht uninteressant, auch die Einwirkung des fein vertheilten Silbers auf den Dibrombernsteinsäureester zu untersuchen.

Eine abgewogene Quantität des reinen Dibrombernsteinsäureesters wurde in Aether oder besser in Petroleumäther von 60—70° Siedepunkt gelöst und mit der gleichen Menge fein vertheilten, durch Reduction von Chlorsilber mit Eisen in schwefelsäurehaltigem Wasser erhaltenen und durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure sorgfältig gereinigten und wieder gut ausgewaschenen und getrockneten Silbers im Wasserbade gelinde erhitzt. Schon nach kurzer Zeit trat die Reaction ein, es bildete sich viel Bromsilber, und die Flüssigkeit nahm eine gelbliche Färbung an. Nach 2—3 Stunden wurde mit dem

Erhitzen aufgehört, die Flüssigkeit nach dem Erkalten abgegossen und das Bromsilber gut mit Aether ausgewaschen. Das nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Product wird aufs Neue mit Silber zusammengebracht und erhitzt, bis keine Einwirkung auf das Silber mehr zu bemerken ist. Versäumt man diese wiederholte Behandlung mit Silber, so bleibt leicht etwas Dibrombernsteinsäureester unangegriffen, der theilweise beim Erkalten herauskrystallisirt. Führt man dagegen die Einwirkung des Silbers in der angegebenen Weise vollständig durch, so erhält man reinen Fumarsäureester, der fast bis zum letzten Tropfen zwischen 212—218° überdestillirt, und beim Verseifen mit Natronlauge reine Fumarsäure liefert, welcher keine Spur von Bernsteinsäure beigemengt ist.

Die Analyse ergab: 41.21 pCt. C und 3.53 pCt. H
Berechnet für $C_4H_4O_4$: 41.38 » » » 3.45 » »

Das Silbersalz gab beim Verbrennen 65.65 pCt. Silber, berechnet 65.45 pCt.

Das Silber wirkt somit auf den Dibrombernsteinsäureester glatt in der Weise ein, dass es demselben die beiden Bromatome entzieht. Eine Complication dieser Einwirkung, wie sie bei den monohalogenirten Fettsäureestern auftritt, ist hier nicht zu beobachten.

Stuttgart, im Mai 1888.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

326. J. V. Janovsky: Ueber Toluidinmonosulfosäuren.

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer im Januarheft (pag. 119) dieser Berichte von mir veröffentlichten Abhandlung, sowie in der im 6. Heft erschienenen, habe ich darauf hingewiesen, dass die aus Azotoluolsulfosäuren, bezw. Azotoluolbromsulfosäuren, durch Abbau erhaltenen Toluidinsulfosäuren identisch sind mit jenen, welche direct durch Sulfirung des Paratoluidins entstehen. Die abweichenden Reactionen, sowie auch die in der Abhandlung von Neville und Winther[1]) hervorgehobenen, theilweise widersprechenden, Angaben früherer Beobachter haben mich

[1]) Diese Berichte XIII, 1944 u. ff.

veranlasst, nochmals die Sulfosäuren direct aus dem Paratoluidin und Orthotoluidin darzustellen und die völlig reinen Säuren untereinander zu vergleichen. Es sei mir gestattet, in folgenden Zeilen die Reactionen sowie Krystallformen zu beschreiben, wobei ich von den schon bekannten Thatsachen, die durch gründliche Untersuchungen der Herren Jensen[1]), Pechmann[2]), Pagel[3]), Gerver[4]) u. a. festgestellt worden, nur diejenigen hervorheben will, die von einander abweichen, weil offenbar die Säuren nicht rein waren.

Schon in der ersten Abhandlung (s. oben) habe ich bezweifelt, dass die Orthosulfosäure des Paratoluidins, $CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1:2:4$, die von E. Sell, H. L. Buff, Beilstein, Malytsheff, Jensen, Neville und Winther und schliesslich Herzfeld dargestellt wurde, in Rhomboëdern krystallisirt. Das optische Verhalten, welches ich mit dem Polarisationsmikroskope beobachtete, deutete auf zweiaxige Systeme. Es gelang mir, schöne Krystalle zu erzielen, die freilich sehr flächenarm sind, und habe ich dieselben Hrn. Hofrath V. v. Zepharovich übersendet, der die Liebenswürdigkeit hatte, sowohl diese Krystalle, wie auch die der Orthotoluidinmetasulfosäure einer genauen Messung zu unterziehen. Die Krystalle erwiesen sich als asymmetrisch (triklin) einer Combination von

$$OP(c) . \infty P(p) \quad a:b:c = 1.2424:1:s$$
$$p:c = 85^0 37' \quad p:p'' = 101^0 55' \quad \beta(ac) = 83^0 1'$$

Wegen Flächenarmuth konnte c nicht genau bestimmt werden. Die Krystalle der Paratoluidinmetasulfosäure (letztere erhalten von Pechmann, Neville und Winther) konnten nicht gemessen werden, da ich diese Säure immer nur in dünnen Nadeln erhielt; das optische Verhalten derselben weist auf das rhombische System hin.

Die Orthotoluidinsulfosäure (erhalten von Gerver[5]), Neville und Winther) krystallisirt in grossen, prismatischen, brillant glänzenden Krystallen, die monosymmetrisch (monoklin) sind.

V. v. Zepharovich bestimmte die Axenverhältnisse:

$$a:b:c = 0.8889:1:0.6476 \quad \beta = (ac) = 84^0 29'$$

Die Formen sind:

$$OP(c) . \infty P(p) . -P(o)$$
$$p:c = 85^0 29' \quad p:p'' = 83^0 \quad o:c = 42^0 12'$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 172, 230.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 173, 195.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 176, 291.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 169, 375.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 169, 375.

Was die Reactionen anbelangt, sind in den oben citirten Abhandlungen nur die Oxydationserscheinungen genauer bestimmt; als besonders charakteristisch geben die Herren Pechmann[1]) (für die Paratoluidinmetasulfosäure) und Herzfeld[2]) (für die Paratoluidinorthosulfosäure) die Färbungen an, welche beim Behandeln der wässerigen Lösungen obengenannter Säuren mit Ferrichlorid entstehen. Wie ich schon in einer früher citirten Abhandlung bemerkte, tritt bei völlig reinen Säuren diese Reaction erst beim Erwärmen ein. Ich habe nun das Verhalten der Säuren gegen Reagenzien, nachdem ich dieselben völlig rein dargestellt, untersucht und in folgender kleinen Tabelle zusammengestellt, welche es ermöglicht, leicht die Säuren, die ja beim Abbau aller Azotoluolsulfosäuren und auf vielen anderen Wegen erhalten werden, zu unterscheiden.

Sämmtliche Säuren sind in reinem Zustande (aus Salzen abgeschieden) farblos.

Reagenz	Paratoluidin-		Orthotoluidin-
	Orthosulfosäure 1.2—4	Metasulfosäure 1—3—4	Metasulfosäure 1.2—5
Fe_2Cl_6	kalt ungeändert, warm blaustichiges Baurdeaux	weingelb, roth-gelbstichig	grüngelb, Oliv, schwarz-violett
$K_2Cr_2O_4 + SO_4H_2$	roth	roth	Oliv, dann braun-violett
Bromwasser	ungeändert	weisse Fällung	keine Fällung, färbt blass violett
$AgNO_3$	reducirt zu einem hellen Spiegel	reducirt zu einem dunklen Spiegel	reducirt nicht
$AuCl_3$	glänzende Goldflimmer, Flüssigkeit roth	glänzende Goldflimmer, Flüssigkeit roth	Goldflimmer, färbt sich oliv

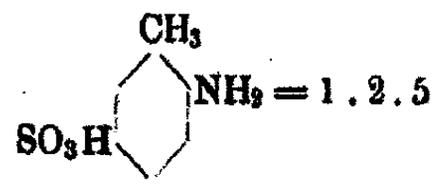
Charakteristisch ist noch folgende Reaction: setzt man zur kalten Lösung der Säuren eine Spur Bleisuperoxyd (ohne Schwefelsäure), so verfärbt sich die Paratoluidinorthosulfosäure gelbroth, die Paratoluidinmetasulfosäure weinroth, die Orthotoluidinsulfosäure färbt rosa, die Lösung geht dann in violett-blau-grün (Chromgrün), bei mehr Bleisuperoxyd endlich in schwarz-violett über. Die letztere Säure entwickelt auch mit Oxydationsmitteln Chinon, während die ersteren, also die Paratoluidinsulfosäuren, es nicht thun.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 173, 198.

[2]) Diese Berichte XVII, 909 und Jensen, Ann. Chem. Pharm. 172.

Es bestätigt diese Chinonbildung, welche bekanntlich bei der Sulfanilsäure auch leicht auftritt, die von Neville und Winther[1]) aufgestellte Formel:



da das entwickelte Chinon Toluchinon ist, somit die SO_3H-Gruppe zur NH_2-Gruppe die Stellung 1—4 einnimmt.

Reichenberg, Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule, 23. Mai.

---

327. Emil Fischer und Josef Hirschberger: Ueber Mannose.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure entsteht neben Lävulose ein Product, welches mit Phenylhydrazin schon in der Kälte eine schwer lösliche Verbindung liefert; die letztere besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}N_2O_5$[2]) und ist also isomer mit dem Dextrosephenylhydrazon. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass die Verbindung das Phenylhydrazon eines neuen Zuckers ist, welcher sich auf's engste an die Dextrose und Lävulose anschliesst. Derselbe kann aus der Hydrazinverbindung durch Spaltung mit Säuren leicht gewonnen werden. Er reducirt die Fehling'sche Lösung, gährt mit Hefe, dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, liefert mit Phenylhydrazin in wässriger Lösung wieder das schwer lösliche Hydrazon, verwandelt sich beim längeren Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin in das Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ und wird endlich durch Natriumamalgam leicht wieder zu Mannit reducirt. Nach den Analysen des Hydrazons und Osazons besitzt er die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$. Wir nennen die neue Zuckerart Mannose. Sie bildet einen Bestandtheil der sogenannten Mannitose von Gorup-Besanez, welche nach der Beobachtung von Dafert ein Gemenge von Lävulose mit anderen reducirenden Producten ist.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1946.

[2]) E. Fischer, diese Berichte XX, 832.

Mannosephenylhydrazon.

200 g Mannit werden in 1300 ccm Wasser gelöst, mit 650 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 versetzt und 8 Stunden auf 42° erwärmt. Die grüngefärbte Flüssigkeit bleibt dann 1—2 Tage stehen, bis der grösste Theil der salpetrigen Säure verschwunden ist. Jetzt wird die Hauptmenge der Salpetersäure mit Natronlauge abgestumpft und dann der Rest der salpetrigen Säure durch Zusatz von etwa 30 g Harnstoff vollständig zerstört. Wenn die Stickstoffentwickelung beendet ist, neutralisirt man vollends mit Natronlauge in der Kälte und fügt dann zu der Flüssigkeit eine Lösung von 100 g Phenylhydrazin in stark verdünnter Essigsäure. Bei Zimmertemperatur beginnt schon nach einigen Minuten die Abscheidung eines gelben krystallinischen Niederschlages, welcher nach ½ Stunde filtrirt und mit Wasser gewaschen wird. Derselbe enthält das Mannosephenylhydrazon. Das stark gepresste Rohproduct wird zunächst mit warmem Aceton ausgelaugt, wobei die gefärbten Producte völlig in die braunrothe Mutterlauge übergehen, während das Hydrazon als fast weisse Krystallmasse zurückbleibt. Dasselbe wird aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildet dann ganz schwach gelbliche, feine prismatische Krystalle. Die Ausbeute schwankt zwischen 10 — 15 pCt. des angewandten Mannits.

Das Mannosephenylhydrazon löst sich beim längeren Kochen in 80—100 Theilen Wasser und fällt beim Erkalten zum grössten Theil wieder heraus. In absolutem Alkohol und Aceton ist es sehr viel schwerer löslich, von Aether und Benzol wird es nur spurenweise aufgenommen.

Es schmilzt unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt, der früher zu 188° angegeben wurde, liegt bei der ganz reinen Substanz etwas höher. Er ist aber nicht völlig constant, sondern schwankt je nach der Art des Erhitzens zwischen 195 und 200°.

Das Hydrazon reduzirt die Fehling'sche Lösung beim Erwärmen sehr stark. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure dreht das polarisirte Licht nach links. Durch concentrirte Mineralsäuren wird es schon in der Kälte gespalten in Phenylhydrazin und Mannose.

Mannose.

Das Mannosephenylhydrazon löst sich in der 4 fachen Menge Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.19, welche in einer Mischung von Eis und Salz gekühlt ist, sofort mit rother Farbe und nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin. Nach einer Viertel Stunde wird die stets kalt gehaltene Masse auf der Saugpumpe filtrirt. Die rothe Mutterlauge scheidet beim nochmaligen Abkühlen in der Kältemischung eine weitere aber

viel kleinere Menge von salzsaurem Phenylhydrazin ab. Die wieder filtrirte Flüssigkeit wird jetzt mit der doppelten Menge eiskalten Wassers verdünnt und mit Bleicarbonat neutralisirt. Das gelbrothe Filtrat enthält neben Mannose noch Bleichlorid und salzsaures Phenylhydrazin. Zur Entfernung des letzteren versetzt man mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction und extrahirt sofort mit Aether, welcher das Phenylhydrazin und den grössten Teil der gefärbten Producte aufnimmt. Die vom Aether getrennte, hellgelbe wässrige Lösung wird mit Kohlensäure behandelt, filtrirt und durch Verdampfen im Vacuum auf etwa $^1/_3$ Volumen concentrirt. Das in Lösung befindliche Baryumchlorid entfernt man jetzt zweckmässig durch Schütteln mit Silbersulfat, fällt aus dem Filtrate die geringe Menge des gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff, verdunstet nach dem Filtriren den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen im Vacuum und behandelt endlich die Lösung mit frisch gefälltem Baryumcarbonat.

Das Filtrat hinterlässt beim Eindampfen im Vacuum die Mannose als schwach gefärbten Syrup, welcher mit absolutem Alkohol aufgenommen und durch absoluten Aether gefällt wurde.

Die so gewonnene Mannose war frei von Blei, Baryum, Schwefelsäure und Chlor und enthielt nur Spuren von Asche. Sie bildet einen hellgelben Syrup, welchen wir bisher noch nicht krystallisirt erhielten. Derselbe zeigt alle Eigenschaften der Glucosen. Er schmeckt süss, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, bräunt sich beim Erhitzen unter Verbreitung von Caramelgeruch. Er reducirt die Fehling'sche Lösung in der Wärme sehr stark. Mit Alkalien erwärmt, färbt er sich erst gelb, dann braun; mit 20procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt, liefert er nach einiger Zeit reichliche Mengen von Huminsubstanzen; ob dabei Lävulinsäure gebildet wird, konnten wir aus Mangel an Material nicht feststellen.

Die wässrige Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, aber viel schwächer als die Dextrose. Die genaue Bestimmung des Drehungsvermögens wird erst möglich werden, wenn es gelingt, die Mannose in krystallisirter Form darzustellen.

Durch Bierhefe wird der Zucker auch in stark verdünnter wässriger Lösung bei Zimmertemperatur nach etwa 1 Stunde in lebhafte Gährung versetzt.

Durch alle diese Eigenschaften ist die Mannose der Dextrose so nahe verwandt, dass sie wohl damit verwechselt werden kann. Sehr leicht wird dagegen ihre Erkennung durch das höchst charakteristische Phenylhydrazon. Versetzt man ihre kalte wässrige Lösung mit der essigsauren Lösung von Phenylhydrazin oder dem Gemisch von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, so fällt nach wenigen Minuten das Hydrazon als nahezu farbloser, krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus heissem Wasser in den charakteristischen

Prismen krystallisirt. Keine der bekannten Zuckerarten zeigt ein ähnliches Verhalten; denn sie liefern alle in Wasser leicht lösliche Hydrazone.

Dass die Mannose zum Mannit in einfacher Beziehung steht, beweist nicht allein ihre Bildung, sondern auch ihre Rückverwandlung in den Alkohol.

Mannit aus Mannose.

Schüttelt man eine 10procentige Lösung des Zuckers mit 2procentigem Natriumamalgam, so wird anfangs der Wasserstoff fast vollständig absorbirt. Es ist zweckmässig, das Alkali von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure zu neutralisiren. Die Reduction war bei öfterem Schütteln nach 8 Stunden beendet. Die mit Schwefelsäure genau neutralisirte Lösung wurde stark concentrirt, vom abgeschiedenen Natriumsulfat heiss filtrirt, dann in heissen absoluten Alkohol eingegossen und das Filtrat verdampft. Es blieb dabei ein schwachbraun gefärbter Syrup, der auf Zusatz von Alkohol sofort krystallisirte. Die Krystallmasse wurde in wenig Wasser gelöst; nach Zusatz von Alkohol schieden sich langsam die feinen Nadeln von Mannit ab, welche bei 165° schmolzen und folgende Zahlen gaben:

0.2310 g gaben 0.1602 g Wasser und 0.3327 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}O_6$
C	39.35	39.56 pCt.
H	7.71	7.69 »

Wir haben den Versuch nur mit wenigen Grammen ausgeführt und die Leichtigkeit, mit welcher der reine Mannit isolirt werden konnte, zeigt, dass die Reduction der Mannose sehr viel glatter von statten geht als die der Dextrose.

Phenylmannosazon.

Wenn die Mannose ebenso wie die anderen Glucosen ein Aldehyd- oder Ketonalkohol ist, so musste aus ihrem Hydrazon durch die weitere Wirkung des Phenylhydrazins ein Osazon entstehen. Das ist in der That der Fall; nur wird hier die Operation etwas erschwert durch die geringe Löslichkeit des Hydrazons.

Erhitzt man aber 1 Theil desselben mit 3 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 4 Theilen Natriumacetat in 80 Theilen Wasser 4—5 Stunden in geschlossenen Gefässen auf 100—105°, so ist die Flüssigkeit erfüllt von gelben Nadeln des Osazons, dessen Menge ungefähr $^2/_3$ des angewandten Hydrazons beträgt. Das Product wird filtrirt, mit heissem Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Für die Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

0.2191 g gaben 0.1259 g Wasser und 0.4842 g Kohlensäure.

0.1131 g gaben 15.8 ccm Stickstoff bei 23° C. und 758 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
C	60.29	60.33 pCt.
H	6.34	6.15 »
N	15.70	15.64 »

Das Mannosazon scheidet sich aus Alkohol in mikroskopisch feinen gelben Nadeln ab, welche meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

Es unterscheidet sich von dem Phenylglucosazon durch den etwas höheren Schmelzpunkt, welcher bei 210° liegt, und die beträchtlich grössere Löslichkeit in Aceton.

Da die Mannose ebenso wie Dextrose und Lävulose der Mannitreihe angehört, so halten wir es für wahrscheinlich, dass sie mit jenen structurisomer ist und die Constitution

$$CH_2OH.CHOH.CO.CHOH.CHOH.CH_2OH$$

besitzt. Wir werden diese Vermuthung durch die Addition von Blausäure und die Umwandlung in Fettsäure nach dem Verfahren von Kiliani prüfen.

Man darf ferner erwarten, der Mannose, welche so leicht aus dem Mannit entsteht, auch im Pflanzenreiche zu begegnen: Bisher haben wir nur Honig und Traubensaft mit Hilfe von Phenylhydrazin auf Gehalt an Mannose geprüft. Das Resultat war negativ. Wir werden aber diese Versuche fortsetzen und namentlich auch auf die Zersetzungsproducte der complicirteren Zuckerarten durch Säuren ausdehnen.

---

328. Gustav von Brüning: Ueber Methylhydrazin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Zur Darstellung der primären Hydrazine der Fettreihe hat Emil Fischer die substituirten Harnstoffe benutzt. Aus dem Nitrosodiäthylharnstoff erhielt er durch Reduction und spätere Spaltung mit Säuren das Aethylhydrazin. Der Versuch, auf dem gleichen Wege aus dem Dimethylharnstoff das Methylhydrazin darzustellen, ist bisher nicht ausgeführt worden, weil die Beschaffung des Ausgangsmaterials zu schwierig ist. Durch die Methode von A. W. Hofmann ist nun der Monomethylharnstoff ein leicht zugängliches Product geworden und ich habe deshalb auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer diesen Harnstoff für die Bereitung des Methylhydrazins benutzt.

Behandelt man das Nitrat des Monomethylharnstoffs in neutraler kalter wässriger Lösung mit Natriumnitrit, so verwandelt er sich zum grössten Theil in Nitrosomethylharnstoff:

$$NH_2 . CO . \underset{\underset{NO}{|}}{N} . CH_3$$

Dieser letztere scheidet sich in schwach gelblichen Blättchen ab. Er schmilzt bei 123 – 124° unter Zersetzung. In warmem Wasser und Alkohol ist er leicht löslich und krystallisirt in der Kälte wieder aus. Bei längerem Kochen mit Wasser wird er zerstört. Der Nitrosokörper wird in alkoholischer Lösung von Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte rasch angegriffen und zum grossen Theil in den entsprechenden Hydrazinharnstoff verwandelt. Für die Bereitung des Methylhydrazins ist die Isolirung des letzteren überflüssig; man verdampft vielmehr die filtrirte alkoholische Lösung unter Zusatz von Salzsäure und erhitzt den Rückstand mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr 5–6 Stunden auf 100°, bis aller Harnstoff zersetzt ist. Die vom Salmiak abfiltrirte salzsaure Lösung wird wieder verdampft und der Rückstand mit concentrirter Natronlauge destillirt; das Destillat ist eine wässrige Lösung von Methylhydrazin, Methylamin und Ammoniak. Versetzt man dieselbe mit viel festem Kali, so verflüchtigt sich das Ammoniak in dem Maasse, wie das Wasser gebunden wird und eine zweite Destillation liefert jetzt eine concentrirte Lösung des Hydrazins, welche nur noch durch verhältnissmässig kleine Quantitäten von Methylamin verunreinigt ist. Um das letztere zu entfernen, wird die Lösung der Base mit Schwefelsäure neutralisirt, verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich dann das saure Sulfat des Methylhydrazins in feinen glänzenden Nadeln ab. Das Salz hat die Zusammensetzung $CH_3 . NH . NH_2 . H_2SO_4$.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	8.36	8.33 pCt.
H	5.66	5.55 »
N	19.61	19.44 »

Die freie Base ist eine farblose stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche alle die Reactionen des Aethylhydrazins zeigt, aber nach dem beschriebenen Verfahren leichter als jenes dargestellt werden kann.

Die ausführliche Beschreibung der Verbindung wird später in Liebig's Annalen folgen.

329. Emil Fischer und Theodor Schmidt: Ueber Pr. 3. Phenylindol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Wie wir vor Kurzem mitgetheilt[1]), entsteht aus dem Phenylacetaldehydphenylhydrazon durch Schmelzen mit Chlorzink das Pr. 2. Phenylindol, dessen Bildung nur durch eine moleculare Umlagerung zu erklären ist. Anders verläuft die Zersetzung des Hydrazons durch alkoholische Salzsäure. Wir beobachteten dabei die Entstehung eines Productes, welches uns das isomere Pr. 3. Phenylindol zu sein schien: die nähere Untersuchung hat diese Vermuthung bestätigt.

Versetzt man die Lösung des Hydrazons in der fünffachen Menge Alkohol mit $^1/_5$ Volumen concentrirter alkoholischer Salzsäure, so färbt sich die Anfangs gelbe Flüssigkeit beim Erwärmen dunkel, und scheidet nach kurzer Zeit Chlorammonium ab. Wird dieselbe jetzt mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und dann der Alkohol weg gekocht, so scheidet sich das Indol als dunkles Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt. Das Product wurde im Vacuum destillirt, wobei es als hellgelbes, bald erstarrendes Oel übergeht. Aus der heissen Lösung in Ligroïn krystallisirt es beim Erkalten in feinen weissen Blättchen, welche bei 88—89° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	87.05	87.00 pCt.
H	5.70	6.05 »
N	7.20	7.31 »

Das Indol destillirt auch bei gewöhnlichem Druck grösstentheils ohne Zersetzung; es ist im Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroïn selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich. Löst man dasselbe mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure in wenig Benzol, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth, und auf Zusatz von Ligroïn scheidet sich das Pikrat in dunkelrothen Nadeln ab, welche bei 107° schmelzen.

Imprägnirt man einen Fichtenspan mit der alkoholischen Lösung des Indols und befeuchtet ihn dann mit kalter concentrirter Salzsäure, so färbt er sich erst gelb und nach einiger Zeit tief blauviolett. Durch dieses Verhalten erinnert die Verbindung an das Skatol, bei welchem die Fichtenspanfärbung unter den gleichen Bedingungen ebenfalls erst nach einiger Zeit eintritt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1071.

Dieselbe Analogie zwischen Skatol und Pr. 3. Phenylindol zeigt sich ferner in dem Verhalten gegen salpetrige Säure, wodurch beide Indole in ölige Nitrosoverbindungen verwandelt werden, welche die Liebermann'sche Reaction zeigen und in die Klasse der Nitrosamine gehören.

Die interessanteste Veränderung erfährt das Indol durch Schmelzen mit Chlorzink: Erhitzt man dasselbe mit der fünffachen Menge Chlorzink 15 Minuten im Oelbad auf 170°, so verwandelt es sich quantitativ in das isomere Pr. 2. Phenylindol.

Dadurch erklärt sich nun die Entstehung des Letzteren beim Schmelzen des Phenylacetaldehydphenylhydrazons mit Chlorzink. Vorübergehend wird dabei aller Wahrscheinlichkeit nach das Pr. 3. Phenylindol gebildet, aber unter diesen Bedingungen sofort weiter in die isomere Verbindung verwandelt.

Durch diese Beobachtung wird die nicht grosse Zahl der molecularen Umlagerungen, welche durch die Wanderung von Phenyl veranlasst werden, um ein neues und recht interessantes Beispiel vermehrt. Ferner ist dieses der erste Fall, in welchem eine Umlagerung bei der Bildung der Indole aus den Hydrazonen konstatirt wurde. Man wird diesem Umstande bei der Synthese der Indole nach jener Reaction in Zukunft Rechnung tragen, und das Resultat der Chlorzinkschmelze womöglich durch die Zersetzung des Hydrazons mittelst alkoholischer Salzsäure controlliren.

Nach vorstehenden Versuchen lag die Vermuthung nahe, dass auch beim Erhitzen von Bromacetophenon und Anilin zuerst das Pr. 3. Phenylindol entstehe, und sich durch Wanderung des Phenyls in die isomere Verbindung verwandle. Wir haben uns jedoch durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass diese moleculare Umlagerung nicht eintritt durch Kochen des Pr. 3. Phenylindols mit Anilin. Wir halten deshalb an der Anschauung fest, welche wir über den Verlauf dieses Processes in der früheren Abhandlung[1]) als die wahrscheinlichere geäussert haben, und wir hoffen den Beweis dafür bald liefern zu können durch Versuche über die Wechselwirkung zwischen Bromacetophenon und Monomethylanilin, wobei je nach den Bedingungen entweder die von Städel und Siepermann[2]) beobachtete Base

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . N < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

oder ein neues Methylphenylindol entsteht.

---

[1]) a. a. O.

[2]) Diese Berichte XIV, 983.

330. W. Will und C. Peters: Einige Derivate des Isodulcits.

[Aus dem Berliner Univ.-Lab. No. DCCXIV.]

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die Beobachtung der Bildung eines Osazons beim Erwärmen des Isodulcits mit Phenylhydrazin und Natriumacetat hat zur Annahme geführt, dass dieser Körper eine Aldehyd- oder eine Ketongruppe enthalte[1]).

In einer früheren Untersuchung des Einen von uns[2]) ist das nähere Studium dieses Körpers, namentlich das Verhalten desselben gegenüber Oxydationsmitteln in Aussicht genommen worden[3]). Wir theilen hier in Kürze die bis jetzt erhaltenen Resultate dieser Untersuchung mit.[4])

Bei der Oxydation des Isodulcits verfuhren wir genau nach dem von Kiliani[5]) für die Oxydation der Arabinose angegebenen Verfahren.

Die wässerige Lösung des Zuckers wurde mit überschüssigem Brom versetzt. Nach zwei Stunden war, wenn die Lösung fleissig geschüttelt wurde, fast alles Brom verschwunden; der geringe Rest wurde durch Erwärmen verjagt, die Bromwasserstoffsäure durch Silberoxyd entfernt und auf dem Wasserbad eingedampft. Es krystallisirt dann in feinen Nadeln eine bei 148° schmelzende Substanz, welcher wie die Analyse zeigt, die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zukommt.

	Ber. für $C_6H_{10}O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	44.44	44.25	44.38 pCt.
H	6.17	6.34	6.39 »

Die Verbindung ist schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Wasser.

Man kann sie leicht reinigen, indem man die alkoholische Lösung durch allmählichen Zusatz von Aether fällt. Wie die Analyse ergiebt, hat die Substanz dieselbe empirische Zusammensetzung, wie das von Peligot[6]) zuerst entdeckte, von Scheibler[7]), Liebermann[8]),

---

[1]) Diese Berichte XX, 1091 und 1186. Bull. soc. chim. II. 47, 672.

[2]) Diese Berichte XX, 1186.

[3]) Ueber das Verhalten des Isodulcits beim Behandeln mit Salpetersäure siehe Mali, Annal. d. Chem. u. Pharm. 145, 197.

[4]) Die ausführlichere Darlegung der Versuche soll nächstens in einer Promotionsarbeit veröffentlicht werden.

[5]) Diese Berichte XIX, 3029.

[6]) Diese Berichte XIII, 196.

[7]) Diese Berichte XIII, 2212.

[8]) Diese Berichte XVI, 1821.

Kiliani[1]) und anderen näher studirte Saccharin, welches durch Digestion von Glucose oder Lävulose mit Kalkhydrat entsteht, (resp. das Isosaccharin von Cuisinier[2]) oder das Metasaccharin von Kiliani). Scheibler hat gezeigt, dass das Saccharin das Lacton einer Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, der Saccharinsäure ist, deren Salze genauer untersucht worden sind, die aber selbst aus ihren Salzen nicht isolirt werden konnte, sondern bei der Abscheidung sich stets in das Anhydrid verwandelte. Ganz gleich verhalten sich die isomeren Saccharine, wie auch das Lacton der von Bauer[3]) und Kiliani[4]) untersuchten Arabonsäure. Die Constitution der Mehrzahl der diesen Laktonen zu Grunde liegenden Säuren ist durch die citirten Arbeiten, besonders die schönen Untersuchungen Kiliani's, nahezu aufgeklärt.

Das durch Oxydation des Isodulcits erhaltene Product erweist sich ebenfalls als ein Lacton. Es steht in seinem Verhalten dem Saccharin und den genannten Isomeren sehr nahe, ist aber nicht identisch mit denselben. Sie unterscheiden sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, optisches Drehungsvermögen und Krystallform, wie später eingehender dargethan werden soll.

Durch Kochen unseres Lactons mit Calciumcarbonat wird ein in Wasser leicht lösliches, beim Abdunsten gummiartig eintrocknendes Kalksalz der Isodulcitonsäure erhalten.

	Ber. für $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$	Gefunden
Ca	10.05	10.66 pCt.

Auf demselben Wege wie das Kalksalz wurde mittelst Baryumcarbonat ein Barytsalz dargestellt, das bis jetzt ebenfalls nicht krystallisirt erhalten wurde. Nach dem Trocknen bei 100° zeigt es die Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	27.77	27.55 pCt.

Aus diesen Salzen wird durch Zusatz von Säuren unter Eindampfen der Lösung nicht die freie Isodulcitonsäure isolirt, sondern stets das vorstehend beschriebene Anhydrid.

Zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers wurden Versuche zur Reduction nach dem von Kiliani angegebenen Verfahren angestellt. Beim Kochen desselben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor am Rückflusskühler entsteht ein Oel, das sich als ein Gemenge eines flüssigen, bei 206—212° siedenden, bei

[1]) Diese Berichte XV, 2953; XVI, 2294 und 2625; XVIII, 642.
[2]) Monit. scient. 1882, 520.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 30, 367.
[4]) Diese Berichte XIX, 3029 und XX, 339.

— 15° noch nicht erstarrenden Lactons und einer flüssigen, noch nicht näher studirten Fettsäure erwies.

Im Anschluss an diese Versuche wurde die Darstellung einer Isodulcitcarbonsäure mit Hülfe von Blausäure nach der Vorschrift von Kiliani versucht.

Die Reaction verläuft genau so, wie sie von Kiliani für die Zuckerarten beschrieben ist. Es bildet sich beim gelinden Erwärmen einer concentrirten Isodulcitlösung mit der berechneten Menge 80 procent. Blausäure unter Verschwinden des Geruches nach Blausäure und Gelbfärbung das Ammoniaksalz einer Säure, welche durch Zusatz von Barythydrat in ein krystallisirtes Barytsalz übergeführt wurde.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_7)_2Ba$	Gefunden
Ba	24.70	24.54 pCt.

Versuche zur Isolirung des Cyanhydrins oder Säureamids verliefen resultatlos.

Das Barytsalz wurde nach dem Verjagen des Ammoniaks mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt. Bei dem Eindampfen krystallisirt das Lacton der Isodulcitcarbonsäure in feinen, farblosen seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 169°.

	Ber. für $C_7H_{12}O_6$	Gefunden
C	43.75	43.65 pCt.
H	6.25	6.47 »

Durch längeres Kochen des Lactons mit Calciumcarbonat, Filtriren und Abdampfen wurde ein gummiartiges Kalksalz der Säure erhalten.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_7)_2Ca$	Gefunden
Ca	8.73	8.39 pCt.

Nachtrag: Der letzte Theil unserer Untersuchung deckt sich, wie wir bei der Correctur unserer Arbeit ersehen, mit einem Theil der Resultate, welche E. Fischer und J. Tafel im letzten Heft dieser Berichte pag. 1657 mitgetheilt haben. Wir beabsichtigen nach Neubeschaffung von Isodulcit die Isodulcitonsäure weiter zu studiren.

---

331. C. Engler: Zur Bildung des Erdöles.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Hans Hoefer [1]) kommt in seiner ausgezeichneten Arbeit über das »Erdöl und seine Verwandten« aus geologischen Gründen zu dem Schluss, dass das Erdöl animalischen Ursprungs sein müsse und dass zu seiner Bildung die Thierreste früherer geologischer Epochen, insbesondere also Fische, Saurier, Korallenthiere, Tintenfische, Muscheln und andere Weichthiere beigetragen haben. Die Hypothese ist bekanntlich nicht neu, denn schon vor Jahrzehnten hat dieselbe, wie Hoefer angiebt, in Leopold v. Buch, Bertels, Fraas, K. Müller u. A., neuerdings in den meisten Geologen, welche sich mit dem Vorkommen des Bitumens bezw. Erdöles in Amerika befasst haben, wie Wrigley Whitney, Hunt u. A., ferner in Ch. Knar, Credner, Eck, Zinken, Paul, Tietze, Uhlig, Piedbeuf ihre Anhänger und Vertreter gefunden und es sind in erster Reihe die in dem marinen Leben jener Thiere in ungeheuren Massen sich entwickelnden Fettsubstanzen, welche als Rohstoffe für die Bildung des Erdöles herangezogen werden.

Was mich aber an den Schlussfolgerungen Hoefer's, der auf Grund seiner eigenen reichen Erfahrungen über die Bedingungen, unter denen das Erdöl an seinen zahlreichen Fundstätten sich vorfindet, wie Wenige unterrichtet ist, ganz besonders interessirte, war der Satz, dass auch aus geologischen Gründen — ähnlich wie dies G. Krämer schon aus chemischen Gesichtspunkten abgeleitet hatte — das Erdöl nur unter höherem Druck bei nicht allzuhoher Temperatur entstanden sein könne, denn es traf sich dieser Ausspruch zufällig mit Versuchen, die ich über die Zersetzung thierischer Fettsubstanzen unter starkem Ueberdruck durchzuführen im Begriff stand. Ich bringe meine bisherigen Versuchsresultate, die vielleicht schon jetzt geeignet sind, eine Lücke in der Theorie der Erdölbildung aus animalischen Resten ausfüllen zu helfen, hier in der Kürze zur Mittheilung.

Hr. Dr. Krey, Director der Fabriken der Riebeck'schen Montanwerke zu Webau, Provinz Sachsen, hatte die grosse Freundlichkeit es zu gestatten, dass meine Versuche mittelst des ihm patentirten Apparates (R.-P. 37728), der die Destillation unter einem Drucke von bis zu 10 Atmosphären ermöglicht, ausgeführt wurden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

In dem Apparat wurden 492 kg braunblanker nordamerikanischer Fischthran (vom Menhaden-Fisch, Clupea tyronn., an der Westküste Nordamerika's gefangen, 1—1.5 kg schwer) vom spec. Gewicht 0.930

[1]) Hoefer in Bolley's Technologie »Die Mineralölindustrie« von H. Hoefer und F. Fischer, I. Lieferung, S. 101.

der Destillation unterworfen. Unter einem Anfangsdruck von circa 10 Atmosphären, der aber im Verlaufe der Operation auf circa 4 Atmosphären sank, und einer Temperatur von anfänglich 320°, gegen Ende etwas über 400° C., ging neben brennbaren Gasen ein Destillat über, welches sich in eine untere wässerige und eine obere ölige Schicht schied. Letztere wurde in Fractionen aufgefangen und davon diejenigen, welche bei der Vorprüfung noch erhebliche Mengen von ungesättigten Fetten bezw. Fettsäuren aufwiesen (im Ganzen 217 kg des Destillates), einer nochmaligen Druckdestillation unterworfen. Es wurden im Ganzen 299 kg öliges Destillat erhalten, was einer Ausbeute von rund 60 pCt. entspricht. An wässrigem Destillat wurden circa 20 kg aufgefangen, doch liess sich leider nicht vermeiden, dass mit dem zeitweise sehr kräftigen Gasstrome erhebliche Mengen Wasserdampfs und leichtsiedender Oele mitfortgerissen wurden. Immerhin war die Condensation eine so gute, dass das Oel nach oberflächlicher Reinigung schon bei 34° zu sieden begann.

Das Rohöldestillat ist von bräunlicher Farbe, in dünneren Schichten durchsichtig, von stark grüner Fluorescenz und riecht nicht unangenehm; der stechende Geruch des Acroleïns fehlt. Specifisches Gewicht 0.8105. Beim Durchschütteln giebt es ab:

an Wasser	0.4	Vol.-pCt.
» Kalilauge	4.8	»
» Engl. Schwefelsäure	20.8	»
» Gemisch von engl. und rauchender Schwefelsäure	9.6	»

Eine fractionirte Destillation von 100 ccm = 81 g des Rohöles nach der von mir anderwärts beschriebenen Methode ergab an Destillaten:

	bis 125°	125—150°	150—175°	175—200°	200—225°
ccm	21.5	8	10	6	9.5
g	15.5	5.5	7.5	5	8

	225—250°	250—275°	275—300°	über 300°	
ccm	10.5	11	10.5	13	(Rest + Verlust)
g	9	9	8.5	13	

also an Hauptfractionen:

	unter 150°	150—300°	über 300°
Volum.-pCt.	29.5	57.5	13
Gew.-pCt.	25.9	58.0	16.1
Spec. Gew.	0.712	0.817	—

Zunächst wurde der unterhalb 150° siedende Theil einer näheren Untersuchung unterworfen. Behufs Reinigung behandelte ich nacheinander und jeweils wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure, dann einer Mischung von 2 Theilen englischer und 1 Theil rauchender Schwefelsäure, zuletzt mit Natronlauge und mit Wasser. Es

verschwanden durch Ausschütteln mit Schwefelsäure 37 Vol.-pCt., was, da die unter 150° siedenden Fettsäuren sich vorwiegend im wässrigen Destillate finden müssen, einen ungefähren Anhaltspunkt für das Mengenverhältniss der in dieser Oelfraction enthaltenen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe abgiebt. Während die Untersuchung dieser letzteren (sowie anderer Theile der Arbeit) noch im Gange ist, habe ich vorerst die ersteren, welche in entschieden vorwiegender Menge vorhanden sind, durch fractionirte Destillation nach Möglichkeit geschieden und dabei die folgenden Kohlenwasserstoffe isolirt.

Normales Pentan mit dem Siedepunkt 36—38°, specifisches Gewicht 0.622, Dampfdichte 2.51, Kohlenstoff 82.81, Wasserstoff 17.10 (berechnet 83.3 bezw. 16.7) pCt., welche Werthe mit den für normales Pentan bis jetzt ermittelten befriedigend übereinstimmen. Weder Brom noch warme rauchende Salpetersäure wirken auf den Kohlenwasserstoff ein, so dass seine Identität zweifellos feststeht.

Normales Hexan, Siedepunkt 68—70°, specifisches Gewicht 0.664, Dampfdichte 2.876; Kohlenstoff 83.40 pCt., Wasserstoff 16.58 pCt. (berechnet 83.72 bezw. 16.28 pCt.). Auch auf diesen Kohlenwasserstoff, ebenso wie auf die folgenden, findet eine Einwirkung von Brom und schwach erwärmter Salpetersäure nicht statt.

Normales Heptan, Siedepunkt 97—99°, specifisches Gewicht 0.688, Dampfdichte 3.35, Kohlenstoff 83.79 pCt., Wasserstoff 16.29 pCt. (berechnet 84.0 bezw. 16.0 pCt.).

Ebenso sind schon die Kohlenwasserstoffe Octan und Nonan der normalen Reihe nach ihrem Siedepunkt und spec. Gewicht erkannt, aber noch nicht näher untersucht. Es unterliegt für mich nach dem Verhalten bei der Destillation ausserdem keinem Zweifel, dass auch Kohlenwasserstoffe der secundären Reihe vertreten sind, kurz dass wir es hier ganz mit dem Material zu thun haben, welches von Schorlemer als das »unentwirrbare Gemisch« der Kohlenwasserstoffe des Erdöles bezeichnet wird.

Da der Fischthran ein Gemisch von Triglyceriden hauptsächlich der Oelsäure, ausserdem noch der Palmitinsäure, der Stearinsäure und kohlenstoffärmerer Fettsäuren ist, musste es von Interesse sein, das Verhalten der einzelnen Glyceride in reinem Zustande unter gleichen Bedingungen kennen zu lernen. Ich habe desshalb vorerst Tri-Oleïn und Tri-Stearin einer Druckdestillation in kleinem Maassstabe unterworfen. Die Glyceride waren aus reiner Oelsäure bezw. Stearinsäure mit reinem Glycerin nach der Berthelot'schen Methode künstlich dargestellt und gereinigt. Als Apparat bediente ich mich in stumpfem Winkel gebogener Glasröhren, deren jede mit ca. 30 g Substanz beschickt, dann zugeschmolzen, und derart in einem Digestor eingesetzt wurde, dass der leere nach abwärts geneigte Schenkel herausragte.

Nach je ca. 4stündigem Erhitzen auf ca. 350° wurden die Röhren herausgenommen, die Gase herausgelassen und diese Operation so oft wiederholt (durchschnittlich 4 mal) bis die Reaction durch Bildung eines genügend leicht flüssigen Productes beendigt schien. Vorversuche mit Thran hatten ergeben, dass die Reaction dabei eine ganz ähnliche wie bei der Druckdestillation im Krey'schen Apparate ist.

Tri-Oleïn giebt neben Wasser ein leichtflüssiges, öliges Product, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Gase entwickelt, bei ca. 30° deutlich zu sieden beginnt und rund 50 Gew.-pCt. unter 300° siedender Theile enthält. Der Destillationsrückstand ergiebt bei wiederholter Behandlung im zugeschmolzenen Rohr neuerdings leichtflüchtigere Oele, so dass man das Tri-Oleïn durch wiederholte Behandlung nahezu vollständig in Producte der trockenen Destillation umwandeln kann. Es sei hier bemerkt, dass in einzelnen Röhren nach wiederholter Erhitzung des Oleïns unter Druck nur ein ganz geringer Rückstand hinterblieb, das Oleïn sich also unter Umständen, ohne dass man Theile der Destillationsproducte wegnimmt, nahezu vollständig in flüchtige Destillate und Gase umwandelt.

Tri-Stearin in gleicher Weise behandelt, giebt ca. 60 pCt. unter 300° siedender Oele. Im Uebrigen ist dann das Verhalten das gleiche wie beim Oleïn, nur destilliren zu Anfang grosse Massen Stearinsäure in den kalten Theil der Röhren.

Obgleich aus allgemeinen Gründen anzunehmen ist, dass die Fettsäuren an der Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe sich allein betheiligen, erschien es doch wichtig, durch einige directe Versuche des Erhitzens freier Fettsäuren für sich die Analogie des Verlaufs des Processes zu constatiren. Einschlägige Beobachtungen liegen bereits einige vor, ohne dass durch dieselben die gestellte Frage jedoch bislang eine genügende Beantwortung gefunden hätte, wie aus den sich widersprechenden Angaben in unseren Lehr- und Handbüchern zur Genüge hervorgeht. So hat Gottlieb[1]) schon i. J. 1846 auf die bei der Destillation von Oelsäure neben anderen Producten auftretenden Kohlenwasserstoffe aufmerksam gemacht, desgleichen hat W. Heintz[2]) schon 1855 bei der Destillation der Stearinsäure im Wasserstoffstrom die Bildung geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen der Elaylreihe beobachtet und bemerkten Fremy und insbesondere Berthelot[3]) beim Erhitzen der Oelsäure für sich oder mit alkalischen Basen neben anderen Producten das Auftreten von Aethylen-Kohlenwasserstoffen. Zu einem ähnlichen Resultate sind Bolley und Borgmann[4]) durch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 57, 33.
[2]) Poggend. Annal. 94, 272,
[3]) siehe Compt. rend. 89, 336.
[4]) Dingl. Polyt. Journ. 179, 463.

Erhitzen der Oelsäure auf 320° gekommen. Cahours und Demarcay [1]) haben ferner aus einem Nebenproducte, welches aus mittelst Schwefelsäure-Verseifung gewonnener, in überhitztem Wasserdampf destillirter roher Fettsäure in der Fournier'schen Stearinfabrik zu Marseille erhalten war, ausser flüssigen Fettsäuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt (Baldriansäure, Capronsäure etc.) gesättigte Kohlenwasserstoffe (Pentan bis Nonan) isolirt und endlich ist es G. Johnston [2]) gelungen, Stearinsäure durch Destillation unter Druck in ähnlicher Weise wie Thorpe und Young [3]) festes Paraffin dissocirten, also durch Ueberhitzen in einer einerseits in einem Gasverbrennungsofen liegenden Röhre, in Wasser, Kohlensäure, Paraffin, Olefine und Ketone zu spalten.

Erhitzt man die freien Fettsäuren in der oben beschriebenen Weise auf 350° oder wenig darüber, so erhält man bei der Oelsäure sehr bald neben Wasser ganz ähnliche leichte Kohlenwasserstofföle wie bei Oleïn und Thran, und fast die gleichen Resultate ergiebt die Erhitzung der Stearinsäure. Letzteres Resultat bestätigt die Wahrnehmung Johnston's gegenüber derjenigen Berthelot's, welch' letzterer angiebt, dass unter diesen Umständen die Stearinsäure keine Zersetzung erleide. Wenn man allerdings Stearinsäure derart im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 350° erhitzt, dass das ganze Rohr im Digestor liegt, also keine Möglichkeit der Condensation leichtflüchtiger Zersetzungsproducte in einem kühleren Theil des Rohres gegeben ist, so bemerkt man, wie ich mich durch Versuch überzeugte, auch keine Veränderung an der Stearinsäure, insbesondere auch keine Entwickelung von Gasen, während die Bildung flüssiger Zersetzungsproducte sofort beginnt, wenn ein Theil der Röhre, nach abwärts geneigt, herausragt, so dass sich die Dissociationsproducte verdichten können. Bei der Oelsäure hingegen, ebenso beim Thran, tritt Zersetzung auch in ganz erhitztem Rohr ein. Gase und zwar brennbare Gase, vorwiegend wohl Sumpfgas, womit aber immer etwas wenig Kohlensäure vermischt ist, desgleichen Wasser sind stets zu bemerken, wenn überhaupt Zersetzung bezw. Bildung von Kohlenwasserstoffen statthat.

Wie verschieden das Verhalten des zu den obigen Versuchen benutzten Thrans beim Erhitzen auf niedrigere Temperatur ist, zeigte eine Destillation desselben im luftverdünnten Raum. Der Thran destillirt zu $^4/_5$ seines Gewichtes über, unter Entwickelung brennbarer Gase und das Destillat erstarrt zu einer hellgelben butterartigen Masse, welche nur ca. 10 pCt. Kohlenwasserstoffe enthält, im Uebrigen noch

---

[1]) Compt. rend. 80, 1568; 89, 331.
[2]) Diese Berichte VIII, 1465.
[3]) Diese Berichte V, 556.

vollständig verseifbar ist; Wasser tritt in nur äusserst geringen Mengen auf.

Durch das beobachtete Verhalten thierischen Fettes beim Erhitzen unter Druck auf nicht allzuhohe Temperatur und insbesondere durch das überraschende Resultat, dabei 60 pCt. vom Gewicht des Fettes an Rohöl zu erhalten, welches zu mehr als $^9/_{10}$ aus Kohlenwasserstoffen besteht, scheint mir eine neue Stütze für die Richtigkeit der Theorie über die Bildung des Erdöles aus thierischen Resten gefunden zu sein.

Berücksichtigt man, dass der Entstehung des Erdöles auf unorganischem Wege, wie sie sich Berthelot, Bryasson, Mendelejew u. A. gedacht haben, gewichtige Bedenken entgegenstehen [1]), so bleibt lediglich die Annahme übrig, dass abgestorbene Pflanzen oder Thiere das Rohmaterial für die Bildung des Erdöles abgegeben haben. Nimmt man die Bildung aus Pflanzenresten an, so muss ein Process der trockenen Destillation, wenn auch — wie G. Krämer aus den chemischen Eigenschaften des Erdöles richtig ableitet — bei relativ niederer Temperatur statgefunden haben. Dann müssten aber auch in der Nähe oder doch — secundäre Lagerstätte vorausgesetzt — in irgend einer erkennbaren Beziehung zu der Petroleumfundstätte kohlige Pflanzenrückstände zu constatiren sein, was jedoch bei allen bis jetzt gut untersuchten Erdölfeldern von Belang nicht der Fall ist. Umgekehrt wäre zu erwarten, dass in den Kohlenflötzen oder doch in der Nähe derselben flüssige Kohlenwasserstoffe oder anderweitige Bitumina des öfteren und in grösseren Mengen vorkommen. Auch diese Voraussetzung trifft aber nicht zu, denn da wo flüssige Kohlenwasserstoffe in Steinkohlenlager eingeschlossen sind oder daraus austräufeln, zeigen sich diese Vorkommen bei genauerer Betrachtung fast immer nicht im Flötze selbst, das Oel tritt vielmehr in anderen Schichten aus, wie z. B. an der berühmten Stelle des Steinkohlenflötzes zu Wombridge in England aus Sandstein, oder aber es steht innerhalb des Kohlenflötzes in Verbindung mit Schichten, welche thierische Reste aufweisen und es fehlen gerade in den Steinkohlenrevieren, überhaupt in allen Mineralkohlen-Revieren, irgend ergiebige Erdölvorkommen.

Dagegen ist festgestellt, dass überall da, wo das Erdöl auf primärer Lagerstätte sich vorfindet, Pflanzenreste fast gar nicht oder doch nur in ganz unerheblicher Menge, dagegen Thierreste oder doch unzweideutige Spuren derselben sich regelmässig zeigen. Von besonderem Interesse von chemischem Gesichtspunkte aus sind in dieser Beziehung die Orthoceratiten im Trentonkalke bei Packenham in Canada, deren frühere Wohnkammern hin und wieder bis zu mehrere Unzen Erdöl enthalten, worauf T. St. Hunt hinweist, sowie das von Fraas beob-

[1]) siehe darüber Hoefer, a. a. O., S. 101.

achtete Vorkommen von Erdöl als eine Art Ausschwitzung eines den Meeresspiegel jetzt überragenden Korallenriffes am Ufer des rothen Meeres bei Djebel Zeit. Aehnliche Beobachtungen sind an fossilen Korallen in Canada, an Carpathischem Fisch-Schiefer gemacht und auch im Muschelkalk sind wiederholt mit Erdöl angefüllte kleine Zellen beobachtet worden. Endlich macht Hoefer darauf aufmerksam, dass alle Schiefer, welche durch trockene Destillation grössere Mengen Kohlenwasserstoff-Oele liefern, reich an Thierresten sind, wogegen sie relativ nur geringe Mengen pflanzlicher Reste aufweisen, sowie dass Gesteine, die grössere Mengen Pflanzenreste enthalten, in der Regel nicht bituminös sind, dass sie aber in der Regel bituminös werden, sowie sich Thierreste dazu gesellen.

Dafür dass — animalischen Ursprung vorausgesetzt — das Erdöl mariner Fauna entstammt, sprechen nicht blos die mit demselben in geognostischer Beziehung stehenden Thierreste selbst, sondern noch eine ganze Reihe anderer Umstände, unter denen das mit dem Erdöl meist gleichzeitig hervorquellende oder hervorgehobene kochsalzhaltige Wasser jedenfalls nicht den letzten Rang einnimmt.

Es ist vielleicht nicht unzeitgemäss, einmal wieder von rein chemischem Gesichtspunkte aus den Bildungsprozess des Erdöles aus Thierresten näher in's Auge zu fassen. Wir sind als Chemiker geneigt, weil wir in gleicher Richtung mehr mit Pflanzenstoffen operiren, diese auch als die Substrate für die Bildung des Erdöles zu betrachten. Stellen uns aber die Paläontologen ungemessene Mengen Thiersubstanz zur Verfügung, was sie Angesichts der grossen Masse ihrer Fossilien ruhig thun können, so erhält damit die Frage nach Bildung des Erdöles aus thierischen Resten — abgesehen von geognostischen Verhältnissen — zum Mindesten die gleiche Berechtigung wie diejenige nach der Bildung aus Pflanzenresten.

Ich gehe von der Annahme aus, dass die von G. Krämer[1]) gestellte Frage, ob bei Bildung der in dem Erdöle enthaltenen Paraffine und Naphtene verschiedene Temperatur- und Druckverhältnisse gewaltet haben, nach seinem eigenen Vorgange zu bejahen ist, dass ferner sowohl aus dem Charakter der das Erdöl zusammensetzenden Stoffe, als auch aus dem Fehlen kohliger Rückstände ein bei erheblich niederer Temperatur verlaufender Destillationsprozess angenommen werden muss, und, vielleicht noch wahrscheinlicher, dass der Druck, unter welchem die Kohlenwasserstoffe des Erdöles aus den thierischen Resten gebildet wurden, oftmals ein solcher war, dass er auch gleich wieder die Condensation der gebildeten Producte verursachte. Ich erinnere in dieser Beziehung an meine Versuche, in welchen es mir

[1]) Diese Berichte XXI, 608.

gelang, Fischthran durch Erhitzen auf 350° in geschlossener Röhre, und zwar ohne eine zur Condensation der gebildeten Oele dienende Verlängerung, grösstentheils in Kohlenwasserstofföle, Wasser und Nebenproducte zu dissociren. Wie hier im geschlossenen Rohr, so mag die Thiersubstanz früherer geologischer Epochen, von undurchlässigen Schichtungen umgeben, in geschlossenem Behälter jenem erhöhten Druck unterlegen haben. Angesichts der über Petroleumlagern abgelagerten Sedimentärschichten fehlt es uns nicht an positiven Anhaltspunkten für einen solchen Druck, worauf auch schon Hoefer hinweist. Die mit Erdöl angefüllten Orthoceratitenkammern bei Packenham sind solche Behälter in kleinem Massstabe. Es erscheint auch nicht ausgeschlossen, dass in einzelnen Fällen noch der Druck des über den Schichtungen stehenden Meerwassers mitgewirkt hat, wofür mir die von Fraas beobachteten Korallenbänke von Djebel-Zeit mit ihren Ausschwitzungen von Erdöl einen Anhaltspunkt darzubieten scheinen.

Das Fehlen einer Reihe von chemischen Verbindungen, welche wie z. B. Acroleïn, Allylverbindungen, Fettsäuren mit niederem Kohlenstoffgehalt als Producte der Fettzersetzung anscheinend vorhanden sein müssten, kann nicht wundernehmen, wenn man in Rücksicht zieht, dass bei schon Jahrtausende langer Berührung des Erdöles mit Wasser jene in Wasser löslichen Substanzen längst ausgelaugt sein müssen, abgesehen davon, dass das Glycerin, wie weiter unten ausgeführt ist, sehr wohl schon vor der Umwandlung in Erdöl abgespalten und fortgeführt worden sein kann. Eine Untersuchung von rohem Erdöl in dieser Richtung von zweifellos primärer Fundstätte wäre von höchstem Interesse.

Auffällig dagegen scheint auf den ersten Blick das angebliche Fehlen des Stickstoffs in den Erdölen. Dieses Fehlen wäre aber, wenn auch nicht ganz in gleichem Grade, so aber immerhin doch auch als auffällig zu bezeichnen, wenn das Erdöl aus Pflanzenresten entstanden sein sollte, denn wenn diese letzteren auch erheblich weniger Stickstoff enthalten, so wissen wir doch, dass in den Producten ihrer trocknen Destillation nicht unerhebliche Mengen Stickstoff-Verbindungen enthalten sind. Abgesehen von den im eigentlichen Theer enthaltenen Basen, stammt ja doch fast der gesammte Stickstoff unseres Ammoniaks und seiner Salze aus Kohlen, also aus solchen Pflanzenresten. Aber der Stickstoff kann durchaus nicht als sämmtlichen Erdölen fehlend aufgeführt worden, er ist vielmehr in einer Reihe solcher Oele positiv nachgewiesen worden, so durch Peckham in mehreren amerikanischen Oelen, von St. Claire-Deville und von Boussingault im elsässer Rohöl, von letzterem Forscher auch in einem Erdöl aus China (Ho Tsing), von Delesse im Bergtheer von Trinidad etc., Feodorowicz hat Ammoniak in

dem Erdöl von Siary (Galizien) und Carnegie Krystalle von Ammoniumcarbonat in den Gasquellen von Pittsburg wahrgenommen.

Im Anschluss hieran sei aber noch auf einen Punkt hingewiesen, der mir in allen bisherigen Betrachtungen dieser Frage zu wenig Betrachtung gefunden zu haben scheint, der aber bei näherer Berücksichtigung es als natürlich erscheinen lässt, dass das Auffinden des Stickstoffs in den rohen Erdölen zu den Ausnahmen gehört. — — Wenn ich mir auch sehr wohl bewusst bin, dass in der chemischen Natur der die Thierstoffe und die Pflanzenstoffe zusammensetzenden chemischen Verbindungen ein ganz scharfer genereller Unterschied nicht besteht, dass die Pflanzen z. B. ebensowohl stickstoffhaltige Substanzen, Fette u. s. w. als für ihr Leben und für ihre Fortpflanzung wesentliche Bestandtheile führen, wie die Thiere, so ist doch klar, dass es sich bei den organischen Stoffen der Thierwelt viel mehr um die Anwesenheit zweier gewissermassen gegensätzlicher Stoffe handelt, als bei den Pflanzen; denn während diese ihrer Hauptmasse nach eine gewisse Einheitlichkeit zeigen, bestehen jene ihrer Hauptmasse nach aus concurrirenden Theilen stickstoffhaltiger Muskelsubstanz und stickstofffreiem Fett, zumal die hier in erster Reihe in Betracht kommenden Seethiere. Die Dauerhaftigkeit dieser beiden Substanzen ist aber eine völlig verschiedene; die stickstoffhaltigen Stoffe unterliegen rasch der Fäulniss und dem Zerfall, die Fette nicht. Es ist gewiss nicht unberechtigt anzunehmen, dass bei den angehäuften Thierleichen der Vorwelt die Zersetzung jeweils in zwei Hauptphasen vor sich ging: dass zuerst die stickstoffhaltigen Stoffe zerfielen, der Stickstoff dabei sich als solcher oder in Gestalt von Ammoniak und seinen Verbindungen, auch vielleicht in noch complicirteren Formen, verflüchtigte oder auch noch durch Wasser weggeführt wurde, dass also das Fett zurückblieb (wobei nicht ausgeschlossen ist, dass in einzelnen Fällen schon das Fett in secundäre Lagerstätten transportirt wurde) und erst in späterer Zeit durch Druck und Wärme, vielleicht auch durch ersteren im Wesentlichen allein seine Umwandlung in Erdöl erfuhr. Ich erinnere in dieser Beziehung an die Untersuchungen Gregory's[1]), insbesondere aber Wetherill's[2]). Dieser fand in fossilen Knochen des Bison Americanus 86.3 pCt. fette Säuren nebst etwas färbender Substanz 10.1 pCt. Kalk mit einer Spur Phosphorsäure-Salz und 3.6 pCt. »flockige organische Substanz« und constatirte in einer grossen Zahl von Fällen der Beerdigung von Leichnamen, welche alle von fetten Menschen herrührten, in nassem Boden, dass der Verwesungsprocess einen wachsartigen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 61, 362.

[2]) Jahresber. f. Chem. 1855, 517. Journ. f. pr. Chem. 68, 26 nach Transact. of the Americ. Philosoph. Soc. XI.

Stoff, »Adipocire« oder Fettwachs, zurücklässt, der im Wesentlichen (97—98 pCt.) aus Fettsäuren besteht. Ein ähnliches Resultat erhielt er bei einem schon 10 Jahre verscharrt gewesenen Schaaf. In keinem Falle findet er aber Ammoniak in der rückständigen Masse. Schon vor ihm hatte Gregory als Rest eines Schweines, welches 15 Jahre vorher eingescharrt worden war, ein Adipocire als Rückstand aufgefunden, welches zu $^1/_4$ aus Stearinsäure und $^3/_4$ aus Palmitinsäure (»Margarinsäure«) und Oelsäure bestand, selbst die Knochen waren in diesem Falle schon verschwunden. Directe Versuche Wetherill's ergaben endlich noch, dass wenn man Thiersubstanz (ein Ochsenherz) der Fäulniss bezw. Verwesung künstlich unterwirft, die Stickstoffsubstanz ebenfalls verschwindet und lediglich das Fett im Zustande des Adipocires zurückbleibt. Diese Fälle genügen, um die Dauerhaftigkeit thierischer Fettsubstanz, gleichgültig ob das Glycerin schon abgespalten ist oder nicht, zu erweisen.

Denken wir uns nun Sedimentärgestein von solchen Fettmassen, den Resten verfaulter Thierleiber, durchsetzt und sie nachträglich unter starken Druck, bezw. auch noch in Wärme gebracht, so ist damit eine Erklärung der Bildung des Erdöles gegeben. — Möglich, dass das Ammoniak des Erdöles von Siary und das Ammoniumcarbonat der Erdgasquellen von Pittsburg ausnahmsweise erhalten gebliebene Reste der Stickstoffsubstanz vorweltlicher Thiere sind; eine nothwendige Folge der Bildung aus Thierresten ist ein Stickstoffgehalt des Erdöles jedenfalls nicht.

Mit der Theorie der Bildung des Erdöles aus organischen Stoffen nicht in Einklang hat man bisher bringen können das Fehlen kohliger Reste in dem Erdöl selbst oder doch in genetischer Beziehung damit. Dieser Umstand spricht jedoch ungleich mehr zu Ungunsten der Bildung aus vegetabilischen als der aus animalischen Substanzen. Nehmen wir die Cellulose ($C_6H_{10}O_5$) als Repräsentanten der ersteren an, so haben wir darin 44.4 pCt. Kohlenstoff, 6.2 pCt. Wasserstoff und 49.4 pCt. Sauerstoff. Lassen wir von diesen Elementarstoffen auch nur einen kleinen Theil unter Bildung von Wasser zusammentreten, so hinterbleibt ein Rest, der so arm an Wasserstoff und so reich an Kohlenstoff ist, dass ohne Kohlenstoffausscheidung an eine Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe oder auch nur der Reihe C_nH_{2n} nicht mehr zu denken ist. Aus allgemeinen Gründen aber ist es wahrscheinlich, dass je höher der Druck und je niedriger entsprechend die Temperatur, um so mehr Wasser und um so weniger Kohlensäure bei der Dissociation gebildet werden. Je mehr Wasser aber aus der Holzsubstanz ausgetrieben wird, um so mehr Kohle muss nothwendigerweise zurückbleiben. Dass trotzdem aus Cellulose Kohlenwasserstoffe sich bilden können, bleibt damit selbstverständlich unbestritten, nur halte ich es für ausgeschlossen, dass sie entstehen,

ohne dass kohlige oder kohlenstoffreiche Reste als Residuen hinterbleiben.

Ganz anders bei den Thierfetten oder den durch Glycerinabspaltung daraus entstandenen Fettsäuren. Es enthalten:

	Tristearin	Tripalmitin	Triolein	Stearinsäure	Palmitinsäure	Oelsäure
C	76.6	75.9	77.4	76.1	75.0	76.6 pCt.
H	12.4	12.2	11.8	12.7	12.5	12.1 »
O	11.0	11.9	10.8	11.2	12.5	11.3 »

Auch der Thran hält sich in seiner Elementarzusammensetzung ungefähr innerhalb obiger Grenzen. Eliminirt man aus diesen Fetten bezw. besser den Fettsäuren den gesammten Sauerstoff mit dem dazu nöthigen Wasserstoff als Wasser, so hinterbleiben Kohlenstoff und Wasserstoff immer noch in einem Verhältniss (rund 87 pCt. Kohlenstoff und 13 pCt. Wasserstoff), welches der Gesammtzusammensetzung unserer rohen Erdöle nicht blos nicht ferne, sondern vielmehr auffallend nahe steht. Ich verweise in dieser Beziehung auf die Analysen Markownikoff's und Ogloblin's[1]), welche in Erdöl von Baku fanden:

	I.	II.	III.
C	86.65	87.01	86.89 pCt.
H	13.35	13.22	13.18 »

ferner auf die zahlreichen Analysen St. Claire Deville's[2]), welcher u. A. fand in Erdöl von:

	C	H	O
Pechelbronn (Elsass) . .	85.7	12.0	2.3 pCt.
Schwabweiler (Elsass) . .	86.2	13.3	0.5 »
Oedesse (Hannover) . . .	80.4	12.8	6.9 »
Wietze (Hannover) . . .	86.2	11.4	2.4 »
Ostgalizien	82.2	12.1	5.7 »
Westgalizien	85.3	12.6	2.1 »
Westcanada	84.2	13.4	2.3 »
Westcanada	84.3	13.5	2.0 »
Westvirginien	83.2	13.2	3.6 »
Westvirginien	83.6	12.9	3.5 »
Walachei	83.0	12.2	4.8 »
Piemont	86.4	12.2	1.4 »
Zante	82.6	11.8	5.6 »
Birmah	83.8	12.7	3.5 »

[1]) Diese Berichte XVI, 1874.

[2]) Compt. rend. 66, 442; 68, 485; 69, 1007. Siehe auch Jahresberichte für Chemie 1869, 1126.

Bringt man in diesen Analysen-Resultaten den Sauerstoff mit dem für Bildung von Wasser dazugehörigen Wasserstoff in Abzug und berechnet dann die verbleibenden Reste von Kohlenstoff und Wasserstoff auf Procente, so wird man fast immer zu Zahlen kommen, welche 87 pCt. Kohlenstoff und 13 pCt. Wasserstoff nicht ferne stehen.

Aus diesen Betrachtungen erklärt sich nun aber auch, weshalb wir in Verbindung mit den Erdöllagern keine kohligen Reste wahrnehmen. Die Zersetzung der Fette bezw. der Fettsäure unter sehr hohem Druck erfolgt eben ohne die Bildung solcher Rückstände, wobei an die oben erwähnten überraschende Wahrnehmung erinnert sei, dass die Umwandlung von Fettstoffen im zugeschmolzenen Glasrohr unter Druck oftmals vor sich ging, ohne dass eine irgend erhebliche Bildung von kohligen Rückständen stattfand.

Endlich kann ich mich der Auffassung, dass das Erdöl aus Pflanzenresten entstanden sei, auch aus dem allgemeinen Grunde nicht anschliessen, weil es bekannt ist, dass in dem marinen Leben die Pflanzen nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen; sie sind auf die Ufer angewiesen, denn schon bei Tiefen von 30—40 m schwinden ihre Existenzbedingungen und nur in der Nähe der Küsten können sich deshalb — von Versenkungen abgesehen — grössere Anhäufungen von Pflanzenresten bilden. Die Sargassum-Algen, welche als schwimmende Inseln auf dem Meere herumtreiben, treten im Ganzen so sporadisch auf, dass ihr Vorkommen als ein verschwindend geringes gegenüber der marinen Thierwelt angesehen werden muss.

Karlsruhe, im Mai. Chemisches Laboratorium.

---

332. W. v. Miller: Einwirkung von Schwefel auf Chinaldin.

(Eingegangen am 1. Juni.)

In einer Arbeit, über die Entstehung einiger Phenylchinolinderivate[1]) sprechen G. Weidel und G. v. Georgiewics die Absicht aus, die Versuche, die sie mit Chinolin angestellt haben, auch auf das Chinaldin auszudehnen. Letzteres bietet grosses Interesse, da bei den Condensationen, die obige Forscher mit Chinolin einerseits und Anilin und dessen Homologen andererseits ausgeführt haben, immer der (Pyα)-Wasserstoff substituirt worden ist und es daher fraglich erscheinen

[1]) Monatsh. f. Chem. IX, 138.

muss, ob ein Chinolinderivat, das wie das Chinaldin statt dieses Wasserstoffatoms ein Methyl enthält zu den bezüglichen Condensationen sich noch befähigt erweise.

Nach einer Beobachtung, die ich bei einer Arbeit, die ganz andere Zwecke verfolgte, machte, scheint dies in der That der Fall zu sein.

Ich liess in Gemeinschaft mit Hrn. Seitz Schwefel auf Chinaldin in der Hitze einwirken und unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung bildete sich eine Reihe von Körpern, deren einer sich unerwarteter Weise als schwefelfrei erwies.

Er liess sich aus heissem Alkohol in weissen Krystallnadeln erhalten, die bei 160—162° schmolzen, basischen Charakter zeigten, und bei 110° Wasser verloren.

Die Analyse ergab:

	I.	II.
C	84.85	84.38 pCt.
H	6.40	6.57 »
N	10.25	— »
H_2O	5.43	— »

Die Entstehung dieser Basis lässt sich wohl am ungezwungendsten erklären, wenn man annimmt, dass der Schwefel hier ebenso gewirkt hat, wie der Sauerstoff in den Weidel'schen Condensationen:

$$2C_{10}H_9N + S = C_{20}H_{16}N_2 + SH_2.$$

Das so entstehende Condensationsproduct hätte demnach die Formel eines Dichinaldyls und damit stimmen auch die obigen Zahlen nicht zu schlecht überein.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2 + 1$ aq.

C	84.50 pCt.
H	5.64 »
N	9.86 »
H_2O	5.96 »

Die Basis bildet Salze, darunter ein in sehr schönen Nadeln krystallisirendes pikrinsaures Salz und ein sehr schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Selbstverständlich muss die Basis näher untersucht, vor Allem der Oxydation unterworfen worden, ehe eine definitive Ansicht über ihre Constitution berechtigt erscheint.

München, kgl. techn. Hochschule.

333. Ernst Schmidt: Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin.

(Eingegangen am 31. Mai.)

In Heft 8 dieser Berichte, welches mir heute zugegangen ist, macht Hr. W. Will die Mittheilung, dass es ihm gelungen sei, Hyoscyamin auf einfache Weise in Atropin überzuführen. Diese Mittheilung veranlasst mich, auf einige, bisher nur wenig bekannt gewordene Versuche aufmerksam zu machen, über deren Resultate ich in der Section Pharmacie der Naturforscherversammlung zu Wiesbaden vorläufigen Bericht erstattete. Unter Vorlegung der bezüglichen Präparate theilte ich damals mit, dass es mir gelungen sei, Hyoscyamin in Atropin durch 6stündiges Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in ziemlich glatter Weise zu verwandeln. Ein Referat hierüber hat in dem Tageblatt der Naturforscherversammlung leider keine Aufnahme gefunden, wohl aber haben die Fachzeitungen, welche in jener Sitzung durch eigene Berichterstatter vertreten waren, von meiner damaligen Mittheilung Notiz genommen. So berichtete z. B. die pharm. Zeitung vom 24. Sept. 1887 und die pharm. Rundschau vom November 1887 Folgendes:

»Dieser Uebergang (von Hyoscyamin in Atropin) lässt sich aber in noch viel einfacherer Weise (als es bereits von Ladenburg ausgeführt wurde) bewerkstelligen. Schmidt fand nämlich, dass wenn man Hyoscyamin 5—6 Stunden lang über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt und dann aus der Base das Golddoppelsalz darstellt, nun nicht das Hyoscyamindoppelsalz, sondern das Atropindoppelsalz gebildet wird.«

Ich füge dem Vorstehenden nur noch hinzu, dass ich in der Zwischenzeit aus dem damals in charakteristischer Form vorgelegten, durch Umwandlung erzielten Atropingoldchlorid (Schmp. 136—138°) die freie Base isolirt habe und dieselbe sowohl durch den Schmelzpunkt (115° C.), als auch durch die Krystallform mit Atropin identificirt habe.

Pharmac. Institut Marburg, den 30. Mai 1888.

334. Peter Griess: Notiz über die Anwendung von Diazoverbindungen zur Nachweisung von organischer Substanz im Wasser[1]).

(Eingegangen am 1. Juni.)

Nicht selten zeigt es sich, das selbst als gut erkannte, zu häuslichen Zwecken dienende Wasser, nachdem man sie schwach alkalisch gemacht hat, selbst durch äusserst kleine Mengen einer Diazoverbindung sofort stark gelb gefärbt werden. Ich habe diese Farbenerscheinung genauer verfolgt und mich überzeugt, dass sie fast stets auf die Anwesenheit von organischen Substanzen zurückzuführen ist, und ferner habe ich gefunden, dass sich vermittelst derselben sehr häufig selbst sehr geringe Spuren solcher organischer Verunreinigungen in einem Wasser entdecken lassen. Unter den vielen Diazoverbindungen, welche zur Einleitung dieser Reaction Verwendung finden können, hat sich wiederum die Para-Diazobenzolschwefelsäure von R. Schmitt, namentlich wegen ihrer leichten Zugänglichkeit, als besonders zweckmässig erwiesen. Man verwendet dieselbe in verdünnter, schwach alkalischer Auflösung, wie eine solche entsteht, wenn die Diazosäure mit der 100 fachen Menge Wasser vermischt und hernach etwas überschüssige Natronlauge hinzugefügt wird. Wegen der Eigenschaft einer so bereiteten Lösung sich von selbst nach und nach gelb zu färben, ist es nöthig, sie stets nur im frischen Zustande zu gebrauchen, und es empfiehlt sich deshalb auch immer nur sehr geringe Quantitäten davon auf einmal darzustellen. Wie bei der colorimetrischen Ammoniakbestimmung bringt man das zu untersuchende Wasser in einen hohen, etwa 100 ccm fassenden Cylinder von farblosem Glase, den man vor ein Fenster auf eine weisse Unterlage stellt. Man fügt nun zu dem Wasser 2—4 Tropfen der Diazosäurelösung, rührt um und beobachtet sofort, ob eine Farbenveränderung bemerkbar ist. Tritt eine solche innerhalb 5 Minuten nicht ein, so kann die nahezu vollständige Abwesenheit von organischen, menschlichen und thierischen Auswurf- und Verwesungsstoffen angenommen werden, wogegen durch eine mehr oder minder bedeutende Gelbfärbung die Gegenwart von mehr oder minder grossen Mengen der letzteren angezeigt wird. Man kann den Versuch auch so anstellen, dass man das zu untersuchende Wasser zunächst mit 1 bis 2 Tropfen Verbrennungskalilauge versetzt und dann ein stecknadelkopf grosses Stückchen von Diazobenzolschwefelsäure hinzufügt und umrührt. Dass diese Schlussfolgerungen wirklich gerechtfertigt sind, ergiebt sich nicht allein

[1]) Vergl. meine Angaben über die Bestimmung von salpetriger Säure im Wasser. Diese Berichte XII, S. 427.

aus einer, schon vor etwa 5 Jahren von P. Ehrlich[1]) gemachten Beobachtung, der zuerst zeigte, dass alkalisch gemachter menschlicher Harn durch Zusatz von etwas Diazobenzolschwefelsäure Gelb oder Orange gefärbt wird, sondern auch aus einer Reihe ähnlicher, von mir selbst mit anderen Flüssigkeiten gemachten Beobachtungen. So habe ich z. B. gefunden, dass, wie zu erwarten stand, auch Kuh- und Pferdeharn eine ähnliche Farbenveränderung, und zwar in äusserst intensiver Weise, erleiden, und dass dieses fernerhin auch mit den wässrigen Auszügen der menschlichen und thierischen Auswurfstoffe, sowie mit solchen von frischen und faulenden Pflanzen, mit den Abflusswässern canalisirter Städte u. s. w. der Fall ist. Betreffs der Empfindlichkeit dieser Reaction, so habe ich durch quantitative Versuche ermittelt, dass diese eine sehr grosse ist, indem, bei Einhaltung der oben gegebenen Vorschriften, vermittelst derselben normaler Menschenharn noch in seiner 5000fachen wässrigen Verdünnung erkannt werden kann, während 1 Theil Pferdeharn sogar noch in 50000 Theilen Wasser, d. h. also $^1/_{50}$ ccm (ungefähr 20 Milligramm im Liter) mit Sicherheit nachweisbar ist. Gutes Quellwasser zeigt diese Reaction durchaus nicht; vermischt man aber etwa 100 ccm desselben mit mehreren Tropfen Abflusswasser aus Stadtkanälen, so ist sie in der Regel sofort bemerkbar.

Betreffs der Intensität dieser Farbenerscheinungen, so möchte ich nu bemerken, dass 100 ccm Wasser, das $^1/_{10}$ ccm normalen Menschenharn beigemischt enthielt, nach Zusatz der Diazosäurelösung, nahezu denselben Farbenton annahm, als derjenige ist, welcher durch das Nessler'sche Reagenz in derselben Quantität Wasser erzeugt wird, n der sich $^1/_{20}$ Milligramm Ammoniak gelöst befindet.

Erinnert man sich, dass in den animalischen Auswurfstoffen, sowie auch in den Verwesungsproducten von Thier- und Pflanzenbestandtheilen Phenol, Kresol[2]), Skatol, Indol u. s. w. vorhanden sind, so wird man über die Ursache der in Rede stehenden Farbenreaction wohl nur selten im Zweifel sein können. Es vereinigt sich nämlich die Diazobenzolschwefelsäure mit diesen Körpern zu Azoverbindungen, durch welche die Färbung der betreffenden Flüssigkeiten bewirkt wird. Ich glaube mich nicht zu irren, wenn ich annehme, dass sich die so gebildeten Azofarbstoffe auch im festen Zustande darstellen lassen werden, und es steht zu erwarten, dass man namentlich aus dem Pferdeharn recht beträchtliche Mengen erhalten wird. Zum

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius 1883, 301 (im Auszuge).

[2]) Wegen ihres hohen Gehaltes an Phenolen zeigen selbstverständlich die Abflusswässer der Gasfabriken diese Reaction in sehr intensiver Weise.

Beweise hierfür möchte ich nur erwähnen, dass die dunkel braungelbe Farbenbrühe, die entsteht, wenn 100 ccm alkalisch gemachter Pferdeharn mit etwa 1 g Diazobenzolschwefelsäure vermischt werden, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure im Stande ist, 2 g Wolle seifenecht braungelb zu färben, ohne dass sie dadurch auch nur annähernd erschöpft würde.

Ich bemerke noch, dass zuckerhaltige Substanzen, selbst wenn sie in einem Wasser in verhältnissmässig grosser Quantität vorhanden sind, nicht, oder nur sehr unbestimmt durch obige Prüfung nachgewiesen werden können. So erlitt z. B. destillirtes Wasser, das in 1 Liter 0.5 g Traubenzucker enthielt, durch Zusatz der Diazobenzolschwefelsäurelösung anfänglich durchaus keine Veränderung, und erst nach etwa 15 Minuten konnte eine schwache Gelbfärbung bemerkt werden. Ferner zeigte es sich auch, dass 6 pCt. Traubenzucker enthaltender diabetischer Harn, nach genügender Verdünnung mit Wasser, viel weniger intensiv gelb gefärbt wurde, als die gleiche Menge normaler Menschenharn. Es könnte scheinen, als wenn diese Thatsachen im Widerspruche ständen mit den Beobachtungen von F. Penzoldt und E. Fischer, welche die Diazobenzolschwefelsäure sogar als ein sehr empfindliches Mittel zur Erkennung von Traubenzucker empfohlen haben [1]), was jedoch nicht der Fall ist, indem aus den Angaben dieser Chemiker selbst klar hervorgeht, dass ihre Zuckerprobe nur dann zu guten Resultaten zu führen vermag, wenn bei ihr die Diazobenzolschwefelsäure gleichzeitig in Gemeinschaft mit einem Reductionsmittel, wie Natriumamalgam, zur Verwendung kommt. In der That beruht dieselbe auf ganz verschiedenen chemischen Prozessen.

---

335. Christian Göttig: Ueber ein Aetzkali-Methylalkoholat, welches sich auf der Wasseroberfläche bewegt.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Durch Eindampfen einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol auf gewisse Concentration, oder durch freiwilliges Verdampfenlassen einer solchen unter dem Recipienten der Luftpumpe resp. im Exsiccator über Schwefelsäure erhält man einen dickflüssigen Brei aus meist grossen, elastischen Tafeln bestehend, deren Zusammensetzung der

[1]) Diese Berichte XVI, 657.

Formel $3KHO + 5CH_4O$ entspricht und die, auf Wasser geworfen, sich bis zur Auflösung und Zersetzung in Folge einer Aenderung der Capillaritätsconstante sehr schnell auf dessen Oberfläche bewegen.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine möglichst kohlensäure- und wasserfreie methylalkoholische Kalilösung in der Weise hergestellt, dass zerkleinerte Aetzkalistücke mit reinem Methylalkohol auf dem Wasserbade erhitzt wurden unter Benutzung eines Rückflusskühlers, dessen Rohr mit einem Aetzkali und Chlorcalcium enthaltenden Absorptionsapparat in Verbindung stand. Nach längerem Erhitzen und nach dem Absetzenlassen wurde die klare überstehende Lauge ohne Filtration abgegossen und daraus nach zwei Methoden folgendermaassen das Alkoholat dargestellt:

a) Die Lösung, deren specifisches Gewicht etwas variirte, wurde im Luftbade langsam eingedampft in einem mit Thermometer versehenen Gefäss, dessen Abzugsrohr durch geeignete Vorrichtungen gegen äussere Einflüsse geschützt war. Nachdem der Siedepunkt der eindampfenden Lösung auf etwa 100—105° C. gestiegen war, liess ich das Luftbad und damit auch die Lösung langsam erkalten. Bei ca. 40° C. begann meistens die Krystallisation, worauf die ganze Lösung allmählich zu einem mehr oder weniger steifen Brei von krystallinischer Structur erstarrte. Die Krystalle bestanden aus sehr dünnen Blättchen, die auch durch ihre bedeutende Grösse und Elasticität sehr charakteristisch hervortraten. — Diese Gebilde wurden zwischen Fliesspapier schnell getrocknet und dann analysirt. — Die Untersuchung wurde in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, wie ich dies früher[1]) bei der analog entstehenden Natriumverbindung beschrieben habe, nur mit dem Unterschiede, dass ich mich bei den Verbrennungen zum Theil des chromsauren Bleis anstatt des Kupferoxyds bediente. — Die angeführten Resultate der Kalibestimmungen sind immer arithmetische Mittel der Ergebnisse zweier gleichzeitig ausgeführten Analysen.

Es ergaben sich hierbei folgende Zahlen:

	Berechnet nach der Formel $3KHO + 5CH_4O$
K	35.68 pCt.
C	18.29 »
H[2])	7.01 »
CH_4O	48.78 »
CO_2	0.00 »

[1]) Diese Berichte XXI, 561.

[2]) Bei der Berechnung ist der gesammte Wasserstoff berücksichtigt, weil auch das an Kalium gebundene Hydroxyl bei der theilweisen Carbonatbildung zum Theil in Wasser übergeht.

	Gefunden						
	I.[1]	II.	III.	IV.	V.	VI.	
K	35.92	35.58	34.91	35.58	35.88	34.86	pCt.
C	—	17.36	—	17.32	—	—	»
H	—	7.22	—	7.21	—	—	»
CH_4O	—	—	—	—	—	—	»
CO_2	—	0.19	—	0.08	—	—	»

Aus diesen Resultaten wird ersichtlich, dass der Kohlenstoffgehalt im Vergleich zur Theorie durchweg zu niedrig, der Wasserstoffgehalt aber zu hoch gefunden wurde, namentlich wenn in Betracht gezogen wird, dass nicht aller an Kalium als Hydroxyl gebundene Wasserstoff bei der Verbrennung in Wasser übergeführt wird, sondern dass dies nur insoweit stattfindet, als das bei der Erhitzung zunächst zurückbleibende Aetzkali in kohlensaures Kali verwandelt wird.

Eine Erklärung für die zuerst erwähnte Differenz dürfte u. a. darin zu suchen sein, dass sich ein Theil der bei der Elementaranalyse in einer Silberröhre erhitzten Substanz, nach Abgabe des Krystallalkohols, aus derselben verflüchtigte und innerhalb der Zwischenräume des Kupferoxyds resp. Bleichromats mit eventuell noch in der Röhre vorhandener Kohlensäure verbinden kann. Es liegt auf der Hand, dass, in der Voraussetzung solcher Eventualität, bei der Kohlensäurenachbestimmung aus der Silberröhre mittelst Schwefelsäure ein etwas zu geringer Kohlenstoffgehalt gefunden werden muss. Was die Resultate bezüglich des Wasserstoffs betrifft, so erklärt sich der Zuvielgehalt daraus, dass die Substanz geneigt ist, Wasser festzuhalten, welches trotz aller Vorsicht nicht ganz fern gehalten werden kann und welches, wie es scheint, in geringen Mengen eventuell auch als Constitutionswasser neben dem Methylalkohol in der Verbindung enthalten ist.

Die Bestätigung dieser Annahme ergiebt sich aus folgendem Versuch:

Der von der Substanz unter Feuchtigkeitsabschluss destillirte Methylalkohol wurde unter Anwendung eines Normalthermometers der fractionirten Destillation unterworfen, wobei er zwischen 65 und 67° C. überging, während der genau in derselben Weise destillirte Methylalkohol schon bei 64,5° C. zu sieden begann.

b) Die methylalkoholische Kalilösung wurde im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure, auch unter dem Recipienten einer Luftpumpe, der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich in 5 bis 8 Tagen feste Substanz absetzte, die aus kleinen Krystallen bestand, welche getrocknet und analysirt wurden. Die Resultate der Analysen decken sich ziemlich mit denjenigen, welche für die durch Eindampfen gewonnene Substanz oben angegeben worden sind.

---

[1]) Die Lauge war bis zum Siedepunkt 123° C. eingedampft.

Berechnet nach der Formel
$3KHO + 5CH_4O$

K	35.68	pCt.
C	18.29	»
H	7.01	»
CH_4O	48.78	»
CO_2	0.00	»

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	
K	34.88	35.35	35.52	34.82	35.12	pCt.
C	17.33	—	17.19	—	—	»
H	6.99	—	7.26	—	—	»
CH_4O	—	—	—	—	—	»
CO_2	0.11	—	—	—	—	»

Ueber die Ausführung dieser Bestimmungen und die Resultate der Analysen ist dasselbe wie oben zu bemerken.

Das Aetzkali-Methylalkoholat ist in frischem Zustande eine durchsichtige, in mehr oder weniger grossen elastischen Tafeln krystallisirende, bei etwa 110° C. schmelzende Substanz, deren Dichtigkeit wenig grösser ist, als diejenige des Wassers, und die sich auf der Oberfläche desselben unter Zersetzung und Auflösung heftig bewegt. Im Exsiccator über Schwefelsäure giebt das Alkoholat allmählich einen grösseren Theil des gebundenen Methylalkohols ab, wobei der Habitus sich ändert, indem die Substanz sich aufbläht und undurchsichtig wird, ohne jedoch die oben erwähnte Eigenschaft bei Berührung mit Wasser ganz zu verlieren.

Berlin, den 28. Mai 1888.

336. Nicolaus Zelinsky: Ueber ββ-Thioxen und Tetramethylthiophen.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Mit dem Studium der Isomerieverhältnisse der Thiophendicarbonsäuren beschäftigt, war es mir sehr wünschenswerth, ein ββ-Thioxen darzustellen, durch dessen Oxydation ich zu einer neuen, d. h. zweiten Orthothiophendicarbonsäure zu gelangen hoffte. Die werthvollen Untersuchungen Volhard's und Erdmann's[1]) haben gezeigt, dass

[1]) Diese Berichte XVIII, 454.

bei der Destillation von bernsteinsaurem Natrium mit Schwefelphosphor Thiophen, von brenzweinsaurem Natrium Monomethylthiophen entsteht. — So resultirt, wie ich das erhalten habe, bei dem gleichen Processe ein Dimethylthiophen, wenn symmetrische Dimethylbernsteinsäure angewandt wird.

Diese Säure wurde durch Verseifung und Spaltung mit Salzsäure des von Bischoff und Rach[1]) dargestellten $\alpha\beta$-Dimethyläthenyltricarbonsäureesters bereitet. Die reine, aus heissem Wasser umkrystallisirte symmetrische Dimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 189° wurde mit äquivalenter Menge Natriumhydrat neutralisirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft, dann noch einige Zeit bei 140—150° getrocknet.

Das Natriumsalz wurde mit doppeltem Gewichte Phosphortrisulfid innig gemischt und vorsichtig zu je 10 g aus kleinen Retorten destillirt. Die Destillation wurde in der gleichen Weise, wie bei Bernsteinsäure von Volhard beschrieben, vorgenommen und nahm einen ganz ähnlichen Verlauf. Es destillirte ein gelbes, stark lichtbrechendes Oel über, welches, in üblicher Weise gereinigt, bei 144 bis 146° und 762 mm Druck siedete.

Eine Analyse desselben ergab:

0.1010 g Substanz gaben 0.2106 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S(CH_3)_2$
S	28.61	28.57 pCt.

Dampfdichtebestimmung.

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde in Anilindampf nach Victor Meyer's Methode ausgeführt.

0.0634 g Substanz verdrängten 13.1 ccm Luft bei 17° und 759 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S(CH_3)_2$
Dichte	4.07	3.88

Ausserdem wurde eine Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer's Quecksilberverdrängungsmethode, modificirt von Goldschmiedt und Ciamician, vorgenommen.

Angewandte Substanz	0.0654 g
Angewandtes Quecksilber . . .	1384 g
Ausgeflossenes Quecksilber . . .	287 g
Anfangstemperatur des Quecksilbers	22°
Temperatur des Bades	182°
Abgemessene Höhe der wirksamen Quecksilbersäule	85 mm
Barometerstand	763.5 mm bei 22°
Tension des Quecksilberdampfes .	11.89 mm bei 182°

[1]) Ann. Chem. Pharm. 234, 54.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S(CH_3)_2$
Dichte	3.98	3.88

Specifisches Gewicht.

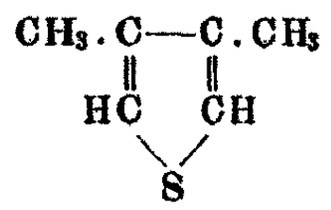
Gewicht des Pyknometers . . .	0.9074
» » Wassers	1.5034 bei 21.6° C.
» » ββ-Thioxens . . .	1.508 bei 23° C.

Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht bei 23° C. zu 1.0078, bezogen auf Wasser von 21.6° C.

Da der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure die Constitution

$$\begin{array}{c} CH_3.CH\text{---}CH.CH_3 \\ COOH\ COOH \end{array}$$

zukommt, so hat das ββ-Thioxen die Structur



Das ββ-Thioxen bildet ein wasserhelles und stark lichtbrechendes Oel von charakteristischem Thiophengeruch. Was die Ausbeute anbetrifft, so beträgt sie ca. 21—22 pCt. der angewandten Dimethylbernsteinsäure.

Farbenreactionen giebt der Körper in ganz ähnlicher Weise wie das Thiophen und seine Homologen. Löst man eine Spur dieses ββ-Thioxens in concentrirter Schwefelsäure und fügt dann einige Körnchen Isatin hinzu, so erhält man nach wenigen Minuten eine intensiv smaragdgrüne Färbung. Die Laubenheimer'sche Reaction, in Eisessiglösung vorgenommen, liefert eine grünviolette Färbung. — Mit der Oxydation dieses ββ-Thioxens bin ich zur Zeit noch beschäftigt. Unter den Oxydationsproducten habe ich eine Säure isolirt; diese Säure krystallisirt in äusserst dünnen Nadeln, ist sublimirbar und in kaltem Wasser schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 139°.

Darstellung von Tetramethylthiophen.

Reines constant (160—163°) siedendes Trimethylthiophen[1]) wurde mittelst Jod und Quecksilberoxyd in ein Jodsubstitutionsproduct übergeführt. Die Reaction verlief nach der Gleichung:

$$2C_4HS(CH_3)_3 + HgO + 2J_2 = 2C_4JS(CH_3)_3 + H_2O + HgJ_2$$

und zwar kamen zur Anwendung 12 g Trimethylthiophen, 48.5 g Jod

[1]) N. Zelinsky, diese Berichte XX, 2025.
Victor Meyer, Die Thiophengruppe. 1888. 60.

und 21 g Quecksilberoxyd. Jod und Quecksilberoxyd wurden abwechselnd in kleinen Portionen in mit zweifachem Volumen Ligroïn verdünntes Trimethylthiophen eingetragen. Die Reaction trat in der Kälte unter Wärmeentwicklung ein und wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Nach dem Abfiltriren von dem gebildeten Quecksilberjodid wurde das Jodsubstitutionsproduct mit Wasserdampf übergetrieben und durch Waschen mit Wasser und Natronlauge gereinigt. Das Trimethylthiophenjodid stellt ein gelbes, für sich nicht destillirbares Oel dar, welches ohne weiteres zur Synthese angewandt wurde. Die Methylirung geschah nach dem von Fittig und König beschriebenen Verfahren[1]).

Das Jodderivat wurde mit Jodmethyl und Natrium in absolut ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Reaction begann nach einiger Zeit sofort beim Umschütteln und dauerte circa vier Wochen hindurch. Als dieselbe beendet schien, wurde der Aether abdestillirt und das Reactionsgemisch über freier Flamme übergetrieben. Letzteres lieferte eine constant bei 182 bis 184° (uncorr.) siedende Fraction, welche zufolge der Analyse aus Tetramethylthiophen bestand. Die Fractionirung des Rohproductes ergab, dass ein grosser Theil an Trimethylthiophen zurückgebildet war.

Die Ausbeute an Tetramethylthiophen ist zu gering. Auch bei dieser Synthese bestätigte sich die allgemeine Beobachtung, dass bei der Einführung einer Methylgruppe die Ausbeute geringer ist, als bei complicirteren Radicalen. Ich hoffe daher durch Einführung einer Aethyl- oder Propylgruppe etwas grössere Mengen des tetrasubstituirten Thiophens zu erhalten und näher zu untersuchen.

Schwefelbestimmung.

0.1239 g Substanz gaben 0.2082 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_4S(CH_3)_4$
S	23.08	22.86 pCt.

Dampfdichtebestimmung:

0.0622 g Substanz verdrängten 10.7 ccm Luft bei 20° und 752 mm Druck. Temperatur des Bades 110° (Nitrobenzol).

	Gefunden	Ber. für $C_4S(CH_3)_4$
Dichte	5	4.85

[1]) Ann. Chem. Pharm. 144, 278.

Specifisches Gewicht.

Gewicht des Wassers im Pyknometer . . 0.1898 bei 21°
» » Kohlenwasserstoffes . . . . 0.1792 bei 21°

Demnach ist das specifische Gewicht des Tetramethylthiophens bei 21°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur = 0.9442.

Das Tetramethylthiophen giebt, wie zu erwarten war, keine Indopheninreaction.

Odessa. Universitäts-Laboratorium.

337. Karl Seubert: Ueber das Atomgewicht des Osmiums.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter den heute als Atomgewichte der Elemente angenommenen Werthen erscheint aus theoretischen Gründen vor allen das Atomgewicht des Osmiums einer Neubestimmung dringend bedürftig.

Zu Anfang des Jahres 1878 war die Stellung der Platinmetalle und der Edelmetalle Silber und Gold im natürlichen Systeme der Elemente die folgende[1]):

Ruthenium	Rhodium	Palladium	Silber
Ru 103.5	Rh 104.1	Pd 106.2	Ag 107.66
Osmium	Iridium	Platin	Gold
Os 198.6	Ir 196.7	Pt 196.7	Au 196.2

Die unzweifelhaft nahe Verwandtschaft zwischen Ruthenium und Osmium einerseits, Silber und Gold andererseits liessen es gerechtfertigt erscheinen, diese Elemente je in eine Vertikalreihe, mithin in die gleiche natürliche Gruppe zu stellen, obgleich die damals als Atomgewichte dieser Elemente geltenden Werthe eine andere Reihenfolge als die oben angegebene erfordert hätten. Dieselben zeigten nämlich in der zweiten Reihe die Beziehung

$$Os > Ir = Pt > Au,$$

während die Theorie voraussetzte

$$Os < Ir < Pt < Au.$$

[1]) Vergl. Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 3. Aufl. Breslau 1876. S. 293.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Lothar Meyer habe ich 1878 das Atomgewicht des Iridiums [1]) neu bestimmt und dasselbe zu 192.5, also in der That kleiner als das des Platins gefunden. 1881 wies ich nach, dass das Atomgewicht des Platins [2]) 194.3 ist, also ebenfalls erheblich kleiner als seither angenommen, dagegen entschieden grösser als das des Iridiums. Die von mir gefundenen Werthe wurden 1884 von W. Halberstadt [3]), der auf theilweise von den meinen ganz unabhängigen Wegen zum gleichen Ergebniss gelangte, bestätigt. Damit war aber auch die Stellung des Platins vor dem Golde bestimmt und die Reihe

$$Os > Ir < Pt < Au$$

zeigte nunmehr nur noch eine, freilich aber die auffallendste Ausnahme im Osmium. Das Atomgewicht des Goldes konnte schon früher als ziemlich genau bestimmt gelten, denn die auf dasselbe bezogenen Atomgewichte, so z. B. das des Quecksilbers, stimmten mit den auf anderen Wegen erhaltenen genügend überein. In der That haben in neuester Zeit die Arbeiten von Gerhard Krüss [4]) und von T. E. Thorpe und A. P. Laurie [5]) für das Gold den Mittelwerth 196.7 ergeben, so dass dasselbe endgültig hinter das Platin einzureihen ist. Für das Osmium war aber mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Atomgewicht von höchstens 192 anzunehmen, wodurch dieses Element mit Ruthenium in die gleiche natürliche Gruppe zu stehen käme. Es sind dies die theoretischen Gesichtspunkte, welche zu nachfolgender Untersuchung den Anstoss gaben.

Das Atomgewicht des Osmiums wurde zum ersten Male 1828 von Berzelius [6]) und zwar durch Analyse des Kaliumosmiumchlorides bestimmt. Die Reduction dieses Salzes im Wasserstoffstrome lieferte ein Gemisch von Osmiummetall und Chlorkalium, aus welchem das letztere durch Wasser ausgezogen und nach dem Eindampfen zur Trockene gewogen wurde; die Differenz ergab das Gewicht des Osmiums. Die aus diesem einzigen Versuche berechnete Zahl 198.6 ist seither für das Atomgewicht des Osmiums im Gebrauche gewesen. Im Jahre 1844 unternahm Edm. Frémy [7]) eine Neubestimmung durch

---

[1]) Ueber das Atomgewicht des Iridiums. Inaug.-Dissert. Tübingen 1878; diese Berichte XI, 1767 (Auszug).

[2]) Diese Berichte XIV, a, 865; Habilitationsschrift, Ann. Chem. Pharm. 207, 1.

[3]) Diese Berichte XVII, b, 2962.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 238, 30 und 241; diese Berichte XX, a, 205.

[5]) Abstracts of the Proceedings of the Chemical Society 1887, No. 37, S. 57.

[6]) Poggend. Ann. 13, 530; Berz. Lehrb. 3, 1213.

[7]) Ann. chim. phys. [3] 12, 514; Journ. f. prakt. Chem. 33, 409.

Synthese des Ueberosmiumsäureanhydrides, OsO_4. Er verbrannte Osmiummetall im Sauerstoff und ermittelte das Gewicht des entstandenen Tetroxydes durch Auffangen desselben in einem Condensationsrohre und einer an dasselbe angefügten, mit Aetzkalistücken beschickten Absorptionsröhre. Aus den angeführten Zahlen eines Versuches berechnet sich Os = 199.2, mehrere weitere Versuche sollen ein ähnliches Resultat ergeben haben, andere aber wieder eine niederere Zahl, so dass Frémy selbst das Atomgewicht des Osmiums als »nicht definitiv bestimmt« ansieht. Berechnet man einen analogen Versuch von Berzelius[1]), den dieser selbst nicht zur Atomgewichtsbestimmung heranzog, so erhält man die Zahl 195.0, der aus theoretischen Gründen vor den höheren Werthen der Vorzug zu gebühren schien.

Als Methode wählte ich die Analyse der Doppelsalze des Osmiumchlorides mit Kalium- und Ammoniumchlorid, weil das entsprechende Verfahren sich schon bei der Atomgewichtsbestimmung des Iridiums und Platins bewährt hatte, die Synthese oder Analyse des Osmiumtetroxydes aber in mehr als einer Hinsicht als unsicher erschien. Das von mir verwendete Material entstammt zum Theil der Sammlung des hiesigen chemischen Institutes und erwies sich als ein sehr reines Osmiumiridium. Bei der Aufschliessung desselben nach Bunsen's Methode durch Schmelzen mit Zink und nachheriges Glühen des Metallpulvers mit Chlorbaryum im feuchten Chlorstrome wurde ein Sublimat von Osmiumchlorid erhalten, das sich in dem vorgelegten Alkohol mit rother Farbe löste und beim Versetzen dieser Lösung mit Chlorammonium einen feurig rothen Niederschlag von Osmiumsalmiak lieferte.

Dieser diente als Ausgangsmaterial für die im Nachfolgenden mit I bezeichneten Präparate bezw. Analysen.

Ammoniumosmiumchlorid, $(NH_4)_2OsCl_6$, I.

Nachdem aus dem rothen Niederschlage der Salmiaküberschuss durch eiskaltes Wasser entfernt war, was sich durch die gesättigt gelbe Farbe des Waschwassers kennzeichnet, wurde das zurückbleibende krystallinische Pulver in Wasser von etwa 50° gelöst und die Lösung in eine Glasschale abfiltrirt. Stärkere und länger andauernde Temperaturerhöhung ist zu vermeiden, da dieselbe eine theilweise Zersetzung hervorruft, die sich durch Abscheidung eines schwarzen, schlammigen Pulvers und das Auftreten des Geruches nach Ueberosmiumsäure bemerklich macht. Aus der tief goldgelben Lösung schieden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume kleine, aber wohl ausgebildete octaëdrische Krystalle ab, die in der Flüssigkeit tiefroth durchscheinend, im trockenen Zustande aber

[1]) 1828; Poggend. Ann. 13, 546.

schwarz erschienen. Sie gleichen auf den ersten Anblick denen des Iridiumsalmiaks ausserordentlich, unterscheiden sich aber bei genauerer Betrachtung durch einen bläulichen Reflex, während jene des Iridiums bräunlich schimmern. Das Pulver der Osmiumdoppelchloride ist sehr hellroth, etwa wie Antimonpentasulfid, während die entsprechenden Iridiumverbindungen ein tief dunkelkirschrothes Pulver geben. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle wurde noch eine zweite Krystallisation erhalten, wobei sich die Lösung schon bis zur Undurchsichtigkeit schwarzbraun färbte. Eine vorläufige Analyse ergab für dieses zweite Präparat einen Gehalt von 43.56 pCt. Osmium.

Kaliumosmiumchlorid, K_2OsCl_6, I.

Zur Darstellung dieses Salzes diente das bei den Analysen des vorstehenden Präparates erhaltene Metall. Dasselbe wurde mit seinem gleichen Gewichte reinen, aus Bicarbonat dargestellten Chlorkaliums innig gemischt und im trockenen Chlorstrome erhitzt. Die Aufnahme des Chlores geschah noch unter sichtbarer Rothgluth unter Erglühen der im Porzellanschiffchen in einem Verbrennungsrohre liegenden Mischung. Nach dem Erkalten wurde die mennigrothe Salzmasse mit wenig Eiswasser ausgelaugt, bis der Ueberschuss des Chlorkaliums entfernt war, das Doppelsalz in lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Das Kaliumsalz ist in seinen Lösungen beständiger als das Ammoniumsalz; dieselben bleiben, wenn erhebliche Temperaturerhöhung vermieden wird, bis zuletzt klar gelb gefärbt. Das trockene Salz gleicht der Ammoniumverbindung in der äusseren Erscheinung vollkommen, doch sind seine Krystalle meist etwas grösser und gleichmässiger ausgebildet.

Ein zweites Material an Osmium verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz. Derselbe liess es in seiner Fabrik nach eigenem Verfahren darstellen und übersandte mir 10 g dieses »reinsten Osmiums« zu meinen Untersuchungen. Mit diesem Metalle wurden die nachstehend mit II bezeichneten Präparate bezw. Analysen erhalten.

Kaliumosmiumchlorid II

wurde wie oben durch Aufschliessen des mit Chlorkalium innig gemengten Metallpulvers im Chlorstrome erhalten und nur die erste Krystallisation zur Analyse verwendet. Die späteren Krystallisationen sowie die Mutterlauge lieferten das Material für

Ammoniumosmiumchlorid II.

Die durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirte Salzmasse wurde durch Auswaschen mit Wasser von Chlorkalium befreit und

durch Erhitzen mit reinem Chlornatrium im Chlorstrome in Natriumosmiumchlorid, Na_2OsCl_6, übergeführt.

Die sehr concentrirte und durch Filtriren von der geringen Menge unveränderten Metalles befreite Lösung dieses Salzes lieferte auf Zusatz einer gesättigten Salmiaklösung einen reichlichen hellrothen Niederschlag von Osmiumsalmiak, der zunächst zur Entfernung der anhängenden Natriumsalze, mit verdünnter Salmiaklösung, schliesslich aber zur Verdrängung der letzteren mit Eiswasser gewaschen wurde. Umkrystallisiren aus Wasser lieferte das zur Analyse verwendete reine Material.

Die Analysen wurden im wesentlichen nach dem beim Platin angewendeten und dort [1]) ausführlicher beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die Krystalle der betr. Salze wurden vor der Wägung im Achatmörser zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben und mehrere Wochen im luftleeren Raume über Phosphorpentoxyd vollständig getrocknet. Sie zeigten sich in der That bei der Analyse von jeder wahrnehmbaren Menge Feuchtigkeit frei.

Die Reduction des Ammoniumosmiumchlorides geschah in dem schon früher von mir beschriebenen Apparate [2]) durch Glühen im Wasserstoffstrome. Das Osmium hinterbleibt hierbei als ein blaugrauer, ziemlich fest zusammenhängender Schwamm, der in seiner Stabform die Höhlung des Porzellanschiffchens stark zusammengeschwunden erkennen lässt. Die Wägung dieses Osmiumschwammes kann mit völliger Schärfe geschehen, wenn man die Vorsicht gebraucht, vor Herausnahme des erkalteten Schiffchens aus der Röhre den Wasserstoff durch Kohlensäure zu verdrängen. Das Wägen der Schiffchen geschah in einem mit eingeriebenem Glasstopfen verschlossenen Tarirgläschen.

Der bei der Reduction des Salzes entweichende Salmiak sowie die entstandene Salzsäure wurden im Apparate zurückgehalten und der gesammte Chlorgehalt des Salzes, 6 Cl, durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung des entstandenen Chlorsilbers bestimmt.

Entsprechend wurde beim Kaliumsalze verfahren, also auch hier die bei der Reduction auftretende Salzsäure, 4 HCl, bestimmt. Die Wägung des Glührückstandes, eines Gemisches von sehr fein zertheiltem Osmium und Chlorkalium, ist wie beim Platin mit einiger Unsicherheit behaftet und kann nicht »mit Stimmrecht« in die Rechnung eingeführt werden. Durch Behandlung des Gemenges mit Wasser wurde das Chlorkalium ausgezogen und wie üblich bestimmt. Das hierbei zurückbleibende Osmium kann nur umständlich und mit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 207, 18—25.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 207, 22.

zweifelhafter Zuverlässigkeit zur Wägung gebracht werden. Eine Veraschung des Filters ist natürlich hier unthunlich, da die anhaftenden Osmiumtheilchen mit verbrennen würden, das Sammeln auf gewogenem Filter aber und Trocknen bis zum constanten Gewichte ist bei der grossen Neigung des fein zertheilten Osmiums zur freiwilligen Oxydation nicht von der Sicherheit, wie sie bei solchen Untersuchungen verlangt werden muss. In der That zeigt das trockene Metallpulver mehr oder minder stark den unverkennbaren Geruch nach Ueberosmiumsäure. Am meisten befriedigend war das Resultat beim Auswaschen mit Wasser allein, während die Verdrängung des letzteren mit Alkohol und Aether durch Bildung von Oxydationsproducten zu hohe Zahlen ergab.

Nachstehend gebe ich die analytischen Daten sowie die Resultate der Berechnung wieder, indem ich wegen der Einzelheiten der letzteren auf die von Lothar Meyer und mir erschienene Schrift [1]) Bezug nehme.

Ammoniumosmiumchlorid I.

No. des Versuchs	Substanz	Osmium	Osmium	
1	1.8403 g	0.7996 g	43.450 pCt.	Min.
2	2.0764 »	0.9029 »	43.484 »	Max.
3	2.1501 »	0.9344 »	43.459 »	
[3]	6.0668 g	2.6369 g	43.464 pCt.	

$(NH_4)_2OsCl_6 : Os = 6.0668 : 2.6369$ [3]

$Os : O = 11.957 : 1$ { Min. 11.949, Max. 11.966 }

$Os : H = 190.83 : 1$ { Min. 190.71, Max. 190.98 }

Die Bestimmung des Gesammtchlors ergab:

No. des Versuchs	Substanz	Chlorsilber	Chlor
1	1.8403 g	3.5897 g	48.233 pCt.
2	2.0764 »	4.0460 »	48.182 »
3	2.1501 »	4.1950 »	48.247 »
[3]	6.0668 g	11.8307 g	48.221 pCt.

$(NH_4)_2OsCl_6 : 6AgCl = 6.0668 : 11.8307$ [3]

$Os : O = 12.0205 : 1$ { Min. 12.007, Max. 12.042 }

$Os : H = 191.85 : 1$ { Min. 191.62, Max. 192.19 }

[1]) Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig, Breitkopf und Härtel 1883.

Aus dem Metallgehalte des Salzes und dem Chlorsilber dagegen berechnet sich:

$$Os : 6\,AgCl = 2.6369 : 11.8307 \quad [3]$$

$$Os : O = 11.984 : 1 \begin{cases} \text{Min. } 11.976 \\ \text{Max. } 11.999 \end{cases}$$

$$Os : H = 191.27 : 1 \begin{cases} \text{Min. } 191.14 \\ \text{Max. } 191.50 \end{cases}$$

Es sei hier bemerkt, dass die Chlorbestimmung leicht zu niedrig ausfällt und hierdurch zu hohe Werthe für das Atomgewicht giebt; die hieraus berechneten Zahlen sind daher Maximalwerthe.

Ammoniumosmiumchlorid II.

Substanz	Osmium	Osmium	Chlorsilber	Chlor
2.1345 g	0.9275 g	43.454 pCt.	4.1614 g	48.212 pCt.

$$(NH_4)_2OsCl_6 : Os = 2.1345 : 0.9275 \quad [1]$$
$$Os : O = 11.9508 : 1;$$
$$Os : H = 190.74 : 1.$$

$$(NH_4)_2OsCl_6 : 6\,AgCl = 2.1345 : 4.1614 \quad [1]$$
$$Os : O = 12.0273 : 1;$$
$$Os : H = 191.96 : 1.$$

$$Os : 6\,AgCl = 0.9275 : 4.1614 \quad [1]$$
$$Os : H = 11.9841 : 1;$$
$$Os : O = 191.27 : 1.$$

Kaliumosmiumchlorid I.

Substanz	Chlorkalium	Chlorkalium	Chlorsilber	Chlor
2.5148 g	0.7796 g	31.000 pCt.	2.9837 g	29.340 pCt.

$$K_2OsCl_6 : 2\,KCl = 2.5148 : 0.7796 \quad [1]$$
$$Os : O = 11.8870 : 1;$$
$$Os : H = 189.72 : 1.$$

$$K_2OsCl_6 : 4\,AgCl = 2.5148 : 2.9837 \quad [1]$$
$$Os : O = 12.0262 : 1;$$
$$Os : H = 191.94 : 1.$$

Kaliumosmiumchlorid II.

Substanz	Chlorkalium	Chlorkalium	Chlorsilber	Chlor
2.1138 g	0.6547 g	30.973 pCt.	2.5076 g	29.336 pCt.

$$K_2OsCl_6 : 2\,KCl = 2.1138 : 0.6547 \quad [1]$$
$$Os : O = 11.9141 : 1;$$
$$Os : H = 190.18 : 1.$$

$$K_2OsCl_6 : 4\,AgCl = 2.1138 : 2.5076 \quad [1]$$
$$Os : O = 12.0302 : 1;$$
$$Os : H = 192.00 : 1.$$

Die Metallbestimmung bei dieser Analyse ergab:

Substanz	Osmium	Osmium
2.1138 g	0.8405 g	39.762 pCt.

Hieraus berechnen sich folgende Werthe:

$$K_2OsCl_6 : Os = 2.1138 : 0.8405 \quad [1]$$
$$Os : O = 12.0047 : 1;$$
$$Os : H = 191.596 : 1.$$
$$Os : 2KCl = 0.8405 : 0.6547 \quad [1]$$
$$Os : O = 11.9687 : 1;$$
$$Os : H = 191.02 : 1.$$
$$Os : 4AgCl = 0.8405 : 2.5076 \quad [1]$$
$$Os : O = 12.0148 : 1;$$
$$Os : H = 191.76 : 1.$$

Auch hier sind die aus dem erhaltenen Chlorsilber berechneten Werthe sicher zu hoch, jene aus dem Chlorkalium abgeleiteten aber wohl zu niedrig, da die wahrscheinlichen Fehler der Analyse die Menge des Chlorkaliums eher zu hoch als zu niedrig finden lassen.

Der Mittelwerth aller dieser Zahlen beträgt 191.12, so dass vorläufig das Atomgewicht des Osmiums

$$Os = 191$$

zu setzen ist. Ich halte aber auch diese Zahl noch für zu hoch und glaube, dass der aus dem Metallgehalte des Osmiumsalmiaks sich ergebende Werth 190.8 der Wahrheit am nächsten kommt.

Dass die Schwankungen der oben für Osmium berechneten Atomgewichtszahlen in relativ geringen Abweichungen der analytischen Ergebnisse begründet sind, zeigt die nachstehende Zusammenstellung der Resultate, in Procenten ausgedrückt.

Ammoniumosmiumchlorid, $(NH_4)_2OsCl_6$.

	Berechnet		Gefunden			
			I.			II.
	Os = 198.6	Os = 191				
Os	44.445	43.484	43.450	43.484	43.459	43.454
$(NH_4)_2$	8.062	8.201	—	—	—	—
Cl_6	47.493	48.315	48.233	48.182	48.247	48.212
	100.000	100.000				

Kaliumosmiumchlorid, K_2OsCl_6.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
	Os = 198 6	Os = 191		
Os	40.624	39.686	—	39.762
2KCl	30.437	30.917	31.000	30.973
Cl_4	28.939	29.397	29.340	29.336
	100.000	100.000		100.071

Es ist aus diesen Zahlen weiter ersichtlich, dass die Zusammensetzung der Präparate verschiedenen Ursprungs fast völlig übereinstimmt, was für die Einheitlichkeit und Reinheit des Materiales spricht. Ferner zeigen dieselben, dass der Unterschied im Osmiumgehalte der Salze, je nach dem alten oder neuen Atomgewichte berechnet, rund ein Procent beträgt, also ein derartig hoher ist, dass er nicht durch die unvermeidlichen Fehler in den Analysen erklärt werden kann. Die Neigung der Osmiumsalzlösungen zur Reduction werden die Metallbestimmungen und damit das Atomgewicht eher zu hoch als zu niedrig ausfallen lassen und wo sich dies mit einem analytischen Verfahren combinirt, das nachweislich in gleichem Sinne das Endresultat beeinflusst, wie bei den Chlorbestimmungen in diesen Versuchen, muss die erhaltene Zahl den höchsten überhaupt in Frage kommenden Werth wiedergeben; derselbe beträgt in meinen Versuchen 192, das Atomgewicht des Osmiums ist also jedenfalls kleiner als diese Zahl.

Ich betrachte diese Arbeit noch nicht als abgeschlossen und werde nach Beschaffung reichlicheren Materiales bestrebt sein, die Untersuchungsmethoden sowohl zu verschärfen als auch zu erweitern. Als sicher darf aber jetzt schon gelten, dass das Atomgewicht des Osmiums kleiner ist als das des Iridiums und dass die von der Theorie vorausgesagte Reihenfolge nunmehr durch den Versuch bestätigt erscheint:

Os	<	Ir	<	Pt	<	Au
191		192.5		194.3		196.7

Mit dieser Einreihung des Osmiums hat aber der letzte auffallende Widerspruch zwischen der Stellung, welche einem Elemente im natürlichen Systeme auf Grund seines Atomgewichtes zukommt und jener, die ihm nach seiner chemischen Natur gebührt, seine Lösung gefunden.

Tübingen, 19. Mai 1888.

388. Th. Bokorny: Zur Frage der Silberabscheidung durch lebende Zellen und deren angeblichen Zusammenhang mit dem Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 22. Mai.)

Anlässlich der Controverse über das Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzen und Thiersäften hat C. Wurster das Wasserstoffsuperoxyd mit der Silberreaction lebender Zellen in Zusammenhang gebracht und Loew und mir eine gewisse Abneigung gegen den leichten Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben, weil dasselbe die Ursache der von uns entdeckten und dem »activen Albumin« zugeschriebenen Silberabscheidung sei (nach Wurster's Ansicht).

Ob nun das Wasserstoffsuperoxyd wirklich nachgewiesenermaassen ein weitverbreiteter Bestandtheil der Pflanzen- und Thiersäfte ist, das zu entscheiden überlasse ich, nachdem die Gründe dafür und dawider vorgebracht worden sind, dem Leser dieser Berichte.

Hingegen erfordert die bestimmt ausgesprochene Behauptung Wurster's, dass die Silberabscheidung lebender Zellen durch deren Wasserstoffsuperoxyd bewirkt werde, eine entschiedene Richtigstellung; an anderer Stelle ist diese ursprünglich von E. Baumann und Hoppe-Seyler stammende Aufstellung längst widerlegt worden[1]).

C. Wurster begründet seine Behauptung in keiner Weise und folgt darin dem Beispiel seiner Vorgänger. Loew und ich hingegen haben eine grosse Zahl von Versuchen angestellt, um uns und andere über den wahren Grund jener Silberabscheidung nicht zu täuschen; sie existiren für Baumann, Hoppe-Seyler und Wurster nicht. Es wäre nun angesichts dieser ungerechten Behandlung der Sache nicht am Platz, eine Widerlegung zu versuchen, wenn nicht viele Chemiker jener Frage so fern stünden, dass sie durch leicht hingeworfene Behauptungen irregeführt werden könnten. Desswegen folgende Darlegung des Sachverhaltes.

1. Die Hauptobjecte, deren wir uns zum Nachweis eines chemischen Unterschiedes zwischen lebendem und todtem Protoplasma bedienten, Spirogyren, enthalten kein Wasserstoffsuperoxyd. Ich wies die Abwesenheit desselben mit Jodkalium sowohl wie mit Eisenvitriol nach. Durch ersteres hätten die in den Zellen vorhandenen Stärkekörner bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd sich bläuen[2]), durch

---

[1]) Th. Bokorny, Pringsheim's Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. XVII, Heft 2 und O. Loew und Th. Bokorny, Biol. Centralbl. Bd. VIII, Heft 1.

[2]) Namentlich bei Hinzufügung einer Spur Eisenvitriol; hierdurch lässt sich nach Schönlein Wasserstoffsuperoxyd noch bei einer Verdünnung von 1 : Million nachweisen.

letzteres hätte ein blauer Niederschlag entstehen müssen, da die Spirogyren, mit denen ich operirte, Gerbstoff enthielten. Beides trat nicht ein. Siehe hierüber Pringsheim's Jahrbücher f. wiss. Bot. Bd. XVII, Heft 2.

2. Der die Silberabscheidung verursachende Stoff kann mit Wasser oder verdünnten Säuren nicht aus den Zellen extrahirt werden; er ist also entweder nicht wasserlöslich oder geht durch Plasmaschlauch und Zellhaut nicht hindurch. Auch wenn man Extractionsmittel anwendet, welche das Wasserstoffsuperoxyd durchaus nicht alteriren, z. B. kalte verdünnte Schwefelsäure, kann der silberabscheidende Stoff niemals im Extract aufgefunden werden. Wasserlösliche diosmirende Stoffe gehen unter solchen Umständen leicht aus den Zellen heraus, da der durch die Einwirkung der Säure abgestorbene Plasmaschlauch selbe ungehindert passiren lässt. Das Wasserstoffsuperoxyd gehört nun zu den wasserlöslichen Stoffen und geht auch durch Zellhaut und Plasmaschlauch hindurch, wie ich mich überzeugte; wäre es die Ursache der Silberabscheidung so müsste der silberreducirende Stoff im Auszug gefunden werden können.

3. Das Silberabscheidungsvermögen lebender Zellen wird durch die Einwirkung verdünnter Säuren zerstört. Das Wasserstoffsuperoxyd wird bekanntlich durch Säuren haltbarer.

4. Wasserstoffsuperoxyd in grösserer Menge bringt Spirogyrenzellen in kurzer Zeit um[1]).

5. Die Silberabscheidung tritt im Plasmaschlauch auf, also an demjenigen Theil der Zelle, welcher hauptsächlich aus Eiweiss besteht. Das Wasserstoffsuperoxyd würde, wenn es vorhanden wäre, im Zellsaft gelöst sein, eine Beschränkung der Reaction auf den Plasmaschlauch wäre unmöglich, wenn jenes die Silberabscheidung verursachte.

6. Der Stoff, der die Reduction bewirkt, kann durch ganz verdünntes Ammoniak aus dem Protoplasma zur Ausscheidung gebracht werden; dasselbe verwandelt sich dabei in ein Aggregat dicht neben einander stehender kleinster Körnchen; die Körnchen geben Eiweissreactionen. Das ist nun vom activen Albumin erklärlich, vom Wasserstoffsuperoxyd nicht. Das active Albumin polymerisirt sich unter dem Einfluss des Ammoniaks und geht aus einem sehr wasserreichen (gequollenen) Zustand in einen wasserärmeren über; so entstehen jene Körnchen.

7. Der reducirende Stoff ist in Spirogyren unter Umständen so reichlich vorhanden, dass 100 Theile der Algen 47 Theile metallisches

[1]) Auch wenn die Säure des käuflichen Wassers zuvor abgestumpft wurde.

Silber abscheiden. Wenn derselbe Wasserstoffsuperoxyd wäre, könnte dieses auch mit den stumpfsten Reagentien nicht übersehen werden.

Wie steht es sonach mit jener von E. Baumann und Hoppe-Seyler erfundenen, von C. Wurster reproducirten Erklärung der Silberabscheidung durch lebende Zellen? Sie nimmt auf die Thatsachen keine Rücksicht und hat in diesen nicht den mindesten Halt. Es wäre in der That ein merkwürdiges Wasserstoffsuperoxyd — jener silberabscheidende Körper in lebenden Zellen! Durch ganz verdünnte Säure zerstörbar, durch Ammoniak fällbar, Eiweissreactionen gebend, nicht extrahirbar, Jodkalium-Stärke nicht bläuend, mit Eisenvitriol und Gerbstoff nicht reagirend, lebenden Zellen in grosser Quantität unschädlich! Sollte dieser Stoff nicht doch anders benannt werden müssen?

Erlangen am 19. Mai 1888.

---

389. R. Nietzki und Anton W. Schmidt: Ueber einige stickstoffhaltige Chinonderivate.

(Eingegangen am 1. Juni.)

I. Diamidodioxychinon.

Wie Nietzki und Benckiser[1]) zeigten, geht das durch Reduction der Nitranilsäure entstandene Diamidotetroxybenzol: $C_6(HO)_4(NH_2)_2$ durch Oxydationsmittel leicht in ein um vier Wasserstoffatome ärmeres Dioxychinon-Diimid über. Schon vor längerer Zeit wurde dabei die Bildung eines Zwischenproductes beobachtet. Letzteres entsteht, wenn man eine Lösung von salzsaurem Diamidotetroxybenzol mit Natriumnitrit versetzt, oder wenn man dasselbe nach Abstumpfung der darin enthaltenen Salzsäure dem Luftsauerstoff aussetzt. Man erreicht Letzteres durch Hinzufügung von Anilin oder essigsaurem Natron zu der mit etwas Alkohol versetzten wässrigen Lösung des salzsauren Diamins.

Der betreffende Körper scheidet sich in rothbraunen Nadeln aus, welche häufig einen grünen Flächenschimmer zeigen und dann dem Diimidodioxychinon ziemlich ähnlich sehen.

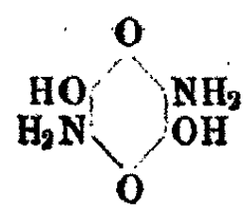
Von Letzterem unterscheidet sich die Verbindung jedoch durch die merklich basischen Eigenschaften sowie durch die Acetylirbarkeit.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 499.

Diese Verbindung, welche ausserdem durch Einwirkung von Phenanthrenchinon auf eine Eisessiglösung des salzsauren Diamidotetroxybenzols sowie durch partielle Oxydation des Letzteren mit Eisenchlorid entsteht, ist bereits von Th. Benckiser sowie von Fr. Kehrmann im hiesigen Laboratorium analysirt worden, doch haben die Analysen wegen des unten erwähnten Wassergehaltes keine übereinstimmenden Resultate geliefert. Der Körper geht beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure in ein gelbliches, krystallinisches Chlorhydrat über, welches durch Wasser wieder zerlegt wird. Einige früher von Kehrmann ausgeführte Chlorbestimmungen haben wenig zutreffende Zahlen ergeben.

Es lag die Vermuthung nahe, dass hier das Diamidodioxychinon



vorliegt. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben einen für die obige Formel stets um einige Procente zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Es hat sich herausgestellt, dass der Körper bei dieser Temperatur Wasser zurückhält, welches er erst bei etwa 150° verliert.

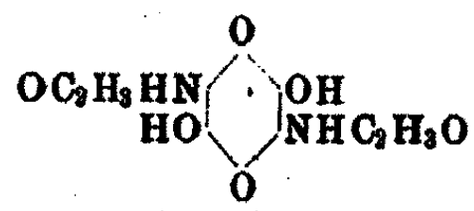
Die bei dieser Temperatur getrocknete Substanz entsprach der Formel: $C_6H_6N_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	42.35	42.00	—	pCt.
H	3.53	3.87	—	»
N	16.46	—	16.44	»

Mengt man den Körper mit wasserfreiem Natriumacetat und erhitzt mit Essigsäureanhydrid, so geht derselbe in Lösung und Wasser scheidet aus derselben röthlich braune Krystalle ab. Diese scheinen jedoch nicht einheitlicher Natur zu sein.

Wir haben eine andere Bildung der Acetylderivate dieses Körpers untersucht, welche gleichzeitig genauen Aufschluss über die Constitution desselben giebt. Es wurde ebenfalls schon vor längerer Zeit beobachtet, dass sich das von Nietzki und Benckiser beschriebene Hexaacetyldiamidotetroxybenzol in wässriger Natronlauge löst, und dass beim Stehen der Lösung an der Luft röthliche Nadeln eines Natriumsalzes auskrystallisiren. Dieses Salz besitzt eine auffallende Aehnlichkeit mit dem chloranilsauren Natron. Bei der Anwendung von Kalilauge erhält man ein ganz ähnliches Kaliumsalz. Es lag hier die Wahrscheinlichkeit vor, dass die Alkalilauge auf die vier am Hydroxyl befindlichen Acetylgruppen verseifend wirkt, und dass sich

zwei dieser Hydroxyle zur Chinongruppe oxydiren. Dem entstehenden Körper kommt alsdann die Constitution:



zu, und die Analogie mit der Chloranilsäure erklärt zur Genüge die grosse Aehnlichkeit der Salze beider Körper.

Eine ganz analoge Reaction beobachteten Nietzki und Preusser[1]) am Tetracetyldiamidohydrochinon, welches unter dem Einfluss von Alkali und Luftwasserstoff in Diacetyldiamidochinon übergeht. Verschiedene Analysen, welche schon vor einigen Jahren Hr. Benckiser von dem oben erwähnten Kalium- und Natriumsalz ausgeführt hat, ergaben von den für obige Formel verlangten Werthen durchaus abweichende Zahlen. Es hat sich später herausgestellt, dass der Metallgehalt dieser Salze kein normaler, und trotz des einheitlichen Aussehens der Körper, kein constanter ist. Eine Analyse der freien Säure hat jedoch die obige Auffassung völlig bestätigt.

Versetzt man die Lösung eines der oben erwähnten Salze mit Salzsäure, so fällt ein bräunlichrother, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, welcher ebenfalls mit der freien Chloranilsäure viel Aehnlichkeit zeigt.

Die Analyse bestätigte die Formel eines Diacetyldiamidodioxychinons: $C_6(HO)_2O_2(NHC_2H_3O)_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	47.24	46.80	47.27	—	pCt.
H	3.94	4.25	4.34	—	»
N	11.02	—	—	10.91	»

Trägt man den Körper in verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Zinnchlorürlösung ein, so geht er in eine farblose Substanz über, welche aus verdünntem Weingeist in hübschen Nadeln krystallisirt, und das um zwei Wasserstoffatome reichere Diacetyldiamidotetroxybenzol darstellt.

	Berechnet für $C_6(OH)_4(NHC_2H_3O)_2$	Gefunden I.	II.	
C	46.87	47.10	—	pCt.
H	4.69	4.75	—	»
N	10.93	—	11.04	»

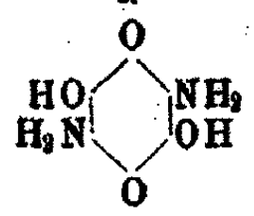
Löst man den Körper in Alkalilauge, so wird er an der Luft schnell wieder zu dem Chinon oxydirt. Da die Constitution des Diacetyldiamidodioxychinons unzweifelhaft ist, so war auch der zu Anfang

[1]) Diese Berichte XIX, 2244.

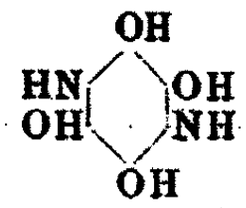
der Abhandlung erwähnte, durch Oxydation des Diamidotetroxybenzols erhaltene Körper genügend als Diamidodioxychinon charakterisirt, wenn es gelang, denselben in das letzterwähnte Acetylderivat überzuführen.

Es wären für diesen Körper die drei nachstehenden Formeln möglich:

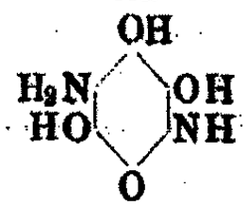
I.



II.



III.



Die Formel III. ist an sich unwahrscheinlich, während der ausgesprochene Basencharakter der Substanz deutlich für die Formel I. spricht.

Das oben erwähnte Acetylirungsproduct der Substanz ist nicht einheitlich. Es ist begreiflich, dass hier verschiedene Acetylirungsstufen auftreten, und sucht man durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid bis zur Letzten zu gelangen, so tritt theilweise Reduction ein und das Product enthält stets etwas Hexacetyldiamidotetroxybenzol beigemengt.

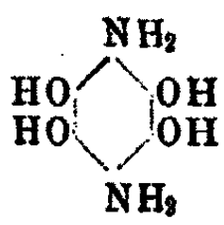
Die zu Anfang entstehenden bräunlichen Krystalle lösen sich jedoch mit Leichtigkeit in Alkalilauge, und nach einiger Zeit krystallisiren die charakteristischen röthlichen Nadeln des Diacetyldiamidodioxychinonsalzes aus.

Durch diese Ueberführung ist der Körper genügend als Diamidodioxychinon charakterisirt, und es muss ihm die Formel I. ertheilt werden.

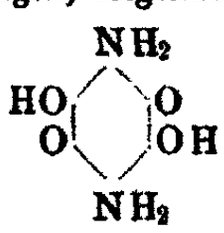
Durch Kochen mit verdünnten Säuren geht letzterer Körper, wie bereits Hr. Kehrmann beobachtete, unter Abspaltung von Ammoniak in Tetroxychinon übergeführt, während das Diimidodioxychinon unter gleichen Bedingungen Rhodizonsäure bildet.

II. Dichinoylimid.

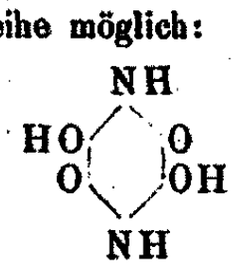
Das vorhin beschriebene Diamidodioxychinon bildet ein Glied einer Reihe von stickstoffhaltigen Chinonen, welche sich ebenso vom Diamidotetroxybenzol ableiten lassen, wie die entsprechenden stickstofffreien Körper vom Hexaoxybenzol. Es ist hier, abgesehen von isomeren Verbindungen, folgende Reihe möglich:



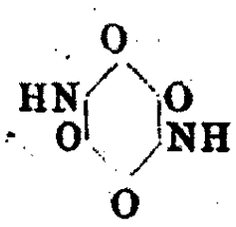
Diamidotetroxybenzol.



Diamidodioxychinon.



Diimidodioxychinon.



Diimidodichinoyl.

Von diesen Körpern fehlte bis jetzt nur noch der Letztere, und wir vermutheten denselben in einem Nebenproduct, welches schon vor längerer Zeit bei der Darstellung des Trichinoyls aus Diamidotetroxybenzol beobachtet worden war.

Trägt man zur Darstellung des Trichinoyls salzsaures Diamidotetroxybenzol in gewöhnliche concentrirte Salpetersäure ein, so entsteht zunächst ein durch die Oxydationsproducte dieser Base verunreinigtes Product, welches eine bräunliche oder graue Farbe besitzt. Erst wenn man unter mässigem Wasserzusatz einige Zeit stehen lässt wird dasselbe farblos.

Verarbeitet man das rohe Trichinoyl auf Rhodizonsäure, indem man es mit concentrirter Schwefligsäurelösung digerirt, so bleibt stets ein farbloser Rückstand, der auch bei längerer Behandlung nicht reducirt wird.

Derselbe ist stickstoffhaltig und geht bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in Diamidotetroxybenzol über. Da es für den Körper an jedem Lösungsmittel fehlte, wurde derselbe wiederholt mit Schwefligsäurelösung ausgezogen, schliesslich mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse bestätigte die obige Vermuthung, zeigte jedoch, dass die Substanz, ganz analog dem Trichinoyl, Wasser zurückhält.

Der Körper enthält fünf Moleküle Wasser, und seine Zusammensetzung entspricht daher der Formel: $C_6H_{12}O_9N_2 = C_6O_4(NH)_2 + 5H_2O$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	28.12	27.97	—	pCt.
H	4.68	4.84	—	»
N	10.93	—	10.71	»

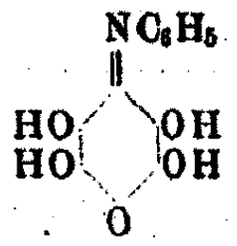
Der Körper theilt mit dem Trichinoyl, $C_6H_6 + 8H_2O$, die leichte Zersetzlichkeit. Durch Kochen mit Wasser wird es unter Gasentwicklung und theilweiser Reduction verändert.

III. Anilide der Oxychinone.

Verschiedene Versuche, die oben beschriebenen Körper durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Hexaoxybenzol darzustellen, führten stets nur zu den Ammoniaksalzen des Tetroxychinons. Anders verläuft der Process, wenn statt des Ammoniaks Anilin angewendet wird.

Löst man Hexaoxybenzol in verdünntem Alkohol, fügt Anilin hinzu und setzt die Flüssigkeit der Luft aus, so scheiden sich bald kleine goldglänzende Blättchen ab, welche im durchfallenden Licht prachtvoll carminroth erscheinen. Die Substanz ist in allen indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich und kann nicht umkrystallisirt werden. Alkalien lösen sie unter Zersetzung.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Monanilid des Tetraoxychinons:



vorliegt.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	58.29	58.71	58.64	—	pCt.
H	3.64	4.20	4.10	—	»
N	5.67	—	—	5.45	»

Wir haben versucht, diesen Körper durch directe Einwirkung von Anilin auf Tetraoxychinon darzustellen, erhielten dabei jedoch eine Substanz von anderen Eigenschaften und anderer Zusammensetzung.

Der so entstehende Körper bildet rothe Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer. Die Analyse zeigte, dass hier ein Derivat der um zwei Wasserstoffe ärmeren Rhodizonsäure vorlag.

Es waren zwei Moleküle Anilin, jedoch nur unter Austritt eines Wassermoleküls, in Reaction getreten und die Zusammensetzung des Körpers entsprach derjenigen eines Anilids der Rhodizonsäure, $C_6(OH)_2O_3NC_6H_5$, welchem noch ein Anilinmolekül angelagert war, mithin der Formel: $C_{18}H_{14}N_3O_5$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	64.23	63.47	—	pCt.
H	4.17	4.44	—	»
N	8.28	—	8.59	»

Die Rhodizonsäure selbst scheint mit Anilin nur Salze zu bilden. Versetzt man eine Lösung von rhodizonsaurem Natrium in verdünnter Salzsäure mit Anilin, so entsteht ein aus feinen rothen Nadeln bestehender Niederschlag.

Die Analyse zeigte, dass hier das Anilinsalz, $C_6H_2O_6(C_6H_5NH_2)_2$, vorlag.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	60.67	60.93	—	pCt.
H	4.49	4.57	—	»
N	7.86	—	7.66	»

Es scheint demnach, als ob die Anilidbildung stets nur durch Oxydation der Anilinsalze der wasserstoffreicheren Verbindung vor sich ginge.

Aus Anilin und Hexaoxybenzol entsteht das Anilid des Tetraoxychinons, aus Tetraoxychinon und Anilin das Anilid der Rhodizonsäure.

IV. Krokonaminsäure.

Wir haben uns ferner noch mit der gleichfalls hierher gehörigen Krokonaminsäure etwas eingehender beschäftigt. Diese Verbindung wurde von Nietzki und Benckiser[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf das Anilid der Krokonsäure erhalten.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Bruttoformel $C_5H_3O_4N$ und es war noch immer die Frage offen, ob ihre Constitution dem Ausdruck $C_5(HO)_2O_2 . NH$ oder $C_5 . OH . NH_2 . O_3$ entspricht.

Eine Säure von letzterer Constitution musste unter allen Umständen einbasisch sein, während die erstere zweibasische Salze bilden konnte.

Im Ganzen ist die erstere Formel die wahrscheinlichere, da sich Chinon- und Ketonsauerstoff im Allgemeinen leichter substituiren lässt, als die Hydroxylgruppe. Es waren jedoch bisher nur einbasische Salze der Säure bekannt, welche aus dem Ammoniaksalz erhalten waren. Da überschüssige Alkalien die Säure leicht zersetzen, so war die Darstellung zweibasischer Salze mit einigen Schwierigkeiten verknüpft.

Bei der Darstellung des früher beschriebenen schön rothen Ammoniaksalzes hatten wir stets das Auftreten gelber, zarter Blättchen beobachtet, welche sich durch Schlämmen von den schwereren rothen Prismen trennen lassen. Krystallisirt man Letztere unter Zusatz von Ammoniak um, so treten stets wieder die Blättchen auf, ohne dass es gelingt, dieselben frei von der ersten Form zu erhalten. Die sorgfältig abgeschlämmten und durch Auslesen von den rothen Prismen befreiten Blättchen wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit Chlorbaryum versetzt.

Es fielen schwerlösliche gelbe Blättchen eines Baryumsalzes aus.

Die Analyse dieses bei 120° getrockneten Körpers führte zu der Formel: $C_5HNO_4Ba + 4H_2O$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	17.24	17.64	—	—	—	pCt.
H	2.58	2.79	—	—	—	»
N	4.02	—	4.20	—	—	»
Ba	39.36	—	—	39.70	39.60	»

Es liegt hier demnach ein zweibasisches Salz der Krokonaminsäure vor; daraus ergiebt sich mit Sicherheit, dass Letztere zwei Hydroxylgruppen enthält und daher der Formel:

$$C_5(OH)_2 . O_2 . NH$$

entsprechend constituirt ist. Die Imidgruppe vertritt hier also ein Chinon- oder Ketonsauerstoffatom der Krokonsäure.

Basel. Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte XIX, 272.

340. F. Foerster: Beitrag zur Kenntniss der Tautomerie der Thioharnstoffe.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Lab. No. DCCXV.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Gelegentlich einer Abhandlung über das Diisobutylen sagt Butlerow[1]), er halte es für möglich, dass es Substanzen gäbe, welche zwar physikalisch einheitlich wären, deren Lösung sich aber in chemischer Beziehung verhielte, als ob sie in jedem Augenblicke verschiedene Isomere enthalte. Diese würden alsdann sich in fortdauernder Concurrenz befinden, so dass eine chemische Untersuchung über die Constitution der Substanz zu einem Resultat nie führen könne, da ja ihre Umsetzungen sich je nach Art des Reagenzes bald in dem Sinne der einen bald dem der anderen Atomgruppirung vollziehen würden. Butlerow betont es; dass seine Ansichten auf den mechanischen Anschauungsweisen basieren, wie sie Williamson, Clausius und Pfaundler in die Chemie eingeführt haben, und wie sie durch das Studium der chemischen Massenwirkung mehr und mehr zur Anerkennung gelangt sind. Butlerow's Voraussage ist eingetroffen. Hat doch v. Baeyer am Isatin, Indoxyl, Phloroglucin und Succinylbernsteinsäureester gezeigt, dass, wolle man allen Reactionen dieser Körper gerecht werden, man neben den normalen noch Pseudoformen annehmen müsse, welche sich zu einander wie zwei Isomere verhielten, obgleich man in festem Zustande von ihnen nur eine Form kenne. Sehr bald zeigte sich durch die Untersuchungen einer Reihe anderer Chemiker, dass ein Anfangs so frappirendes Verhalten durchaus nicht vereinzelt dastände, dass es nicht einmal neu sei, man bisher nur nicht verstanden hatte es richtig zu deuten. Schon sehr bald konnte C. Laar[2]) eine grosse Reihe solcher von ihm »tautomer« genannter Körper aufzählen und classificiren. Als Erklärung der Tautomerie giebt er die grosse Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms an, welches jede irgendwo unter den sich bewegenden Atomen entstehende Affinitätslücke sofort auszufüllen strebe.

Die Tautomerie ist auch gar nicht etwas so ganz Absonderliches, sondern ihr Vorhandensein müsste, wenn sie noch nicht beobachtet wäre, sicher gemuthmaasst werden, wie es ja von Butlerow geschehen ist. Erinnert man sich nur daran, dass, während eine Reihe isomerer Körper nicht direct in einander überführbar ist, andere, wie die Benzol- und Naphtalindisulfosäuren, die Cyanursäureäther, Ammoniumcyanat und -rhodanat, durch Steigerung der Temperatur

[1]) Ann. Chem. Pharm. 189, 76.

[2]) Diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730.

in isomeren Formen übergeführt werden können und schliesslich relativ geringe physikalische oder chemische Aenderungen die Ueberführbarkeit mehrerer Isomerer, wie der Krotonsäuren, der Maleïn- und Fumarsäure, in einander herbeizuführen vermögen, so sieht man schon ein allmähliches Zusammenrücken der Grenzen der Existenzfähigkeit für den einen oder anderen Gleichgewichtszustand. Die Anzahl der Existenzbedingungen für den einen von zwei isomeren Gleichgewichtszuständen in fester Form wird ausserordentlich klein bei den von Hantzsch[1]) entdeckten verschiedenen isomeren Formen der Derivate des Succinylbernsteinsäureesters, von denen die eine im starren Zustande stets nur in labilem Gleichgewicht existiren kann. Dass hier nichts derartiges, was man physikalische Metamerie nennt, vorliegt, ergiebt sich daraus, dass die beiden isomeren Formen wirklich einem verschiedenen chemischen Verhalten entsprechen, welches sie in Lösungen kund geben. Die Eigenschaft nun, dass beide Isomere nur in der Lösung vorkommen, für den festen Zustand aber nur eine Form gefunden ist, vielleicht auch nur gefunden werden kann, ist die Tautomerie. Hantzsch nennt jenes Verhalten »Desmetropie«, womit er bezeichnen will, dass der Bindungswechsel wirklich eingetreten ist. Letzterer tritt, glaube ich, auch bei den tautomeren Körpern wirklich ein, nur tritt er da nicht, wie bei den desmotropen Körpern in zwei festen Formen in Erscheinung. Man wird jedenfalls zugeben, dass Tautomerie eine besondere Art der Isomerie ist, sie unterscheidet sich von dem, was die Chemiker speciell Isomerie nennen, nur quantitativ in Bezug auf die Intensität der Kräfte, welche den einen oder anderen Gleichgewichtszustand stabil halten.

Ich bin auf diese längst bekannten Dinge hier zurückgekommen, da ich finde, dass die sich aus ihnen ergebenden Anschauungen noch nicht in der ganzen ihnen gebührenden Bedeutung anerkannt sind, und ich überzeugt bin, dass dieselben auch auf anderen Gebieten fruchtbar sein könnten. Denn bei näherer Betrachtung der als tautomer allgemein anerkannten Körper findet man auffallende Analogien mit Körpern, deren Constitution zu ermitteln, schon lange ein vergebliches Bemühen der Chemiker ist. Dies ist, um die wichtigsten solcher Körper herauszugreifen, bei den um die Cyansäure sich gruppirenden Substanzen der Fall, deren vollständige Analogie mit dem Isatin und Karbostyril auf den ersten Blick auffällt. Erkennt man dieselben, so wird man mit Butlerow eingestehen müssen, dass, wenigstens auf rein chemischem Wege, die Constitution solcher Körper nicht zu ermitteln sein wird, und dass es wohl der Erforschung des Zusammenhanges der physikalischen Eigenschaften mit der chemischen Constitution vorbehalten bleiben wird, die Lösung solcher Fragen herbei-

[1]) Diese Berichte XX, 2801.

zuführen. Bis dahin wird man sich begnügen müssen, die Fälle aufzusuchen, in welchen der als tautomer erkannte Körper in dem einen, in welchem er in dem anderen Sinne reagirt. Thut man dies doch schon lange z. B. beim Isatin, warum nicht bei ganz analogen Körpern.

Das Gebiet, auf das ich die eben mitgetheilten Gedanken speciell in Anwendung gebracht habe, ist das der Thioharnstoffe und ihrer nahen Verwandten, der Thiamide und Thiurethane. Die Ansicht von der symmetrischen Constitution dieser Körper erlitt eine Erschütterung, als es sich zeigte, dass durch Addition von Alkylhaloïden zu diesen Körpern Producte entstehen, in denen die hinzutretenden Gruppen am Schwefel haften, wodurch für den Thioharnstoff etwa die Formel $C{=}\begin{matrix}NH_2\\NH\\SH\end{matrix}$ wahrscheinlich wird. A. Bernthsen und G. Friese[1]) glaubten die hierüber entstandene Streitfrage dadurch entscheiden zu können, dass sie vollkommen substituirte Thioharnstoffe und Dithiurethane darstellten und, wenn dies nach Methoden geschähe, welche denen zur Darstellung der nicht vollkommen substituirten entsprechenden Körper angewandten analog wären, auch jene mit diesen eine analoge Constitution besässen. Sie glauben daher, aus der Bildungsweise des Tetraphenylthioharnstoffs und des Diäthylphenyldithiurethans, denen unzweifelhaft die Formeln:

$$CS\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad CS\begin{matrix}NC_2H_5 \cdot C_6H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$$

zukommen, schliessen zu dürfen, dass in allen Thioharnstoffen und Thiurethanen ein an Kohlenstoff doppelt gebundenes Schwefelatom vorhanden sei.

Dass dieser Schluss durchaus unzulässig ist, hat schon W. Will betont. Man kann doch, wenn man sieht, dass es nur ein freies Wasserstoffatom ist, welches ein Reagieren nach zwei verschiedenen Richtungen veranlasst, nicht gerade diesen Wasserstoff durch Einsetzung von Radikalen beseitigen. Dann hat man ja etwas ganz Anderes vor sich als das ist, von dem man etwas beweisen will.

Darum kann für mich das Vorhandensein jener vollkommen substituirten Harnstoffe und Urethane nur die Möglichkeit einer analogen Gleichgewichtslage auch in den Molekülen nicht vollkommen substi-

---

[1]) Diese Berichte XV, 563.

tuirter Thioharnstoffe und Dithiurethane involviren. Aber hiermit gleichberechtigt scheint mir der Schluss, dass, wenn ein Körper

$$C\begin{cases} NC_2H_5 . C_6H_5 \\ -SC_2H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases}$$

vorhanden ist, wie ihn Bernthsen in der That dargestellt hat, auch die Grundform $NH : C<^{NN_2}_{SH}$ unter den Molekülen aller nicht vollkommen substituirten Thioharnstoffe möglich ist. Ich glaube daher, dass unter den Molekülen der Thioharnstoffe stets in irgend einem Verhältniss Moleküle der Grundform $S : C<^{NH_2}_{NH_2}$ neben solchen der $HN : C<^{NH_2}_{SH}$ existiren. Die Thioharnstoffe werden dann je nach der Art der auf sie einwirkenden Körper ausschliesslich in dem einen oder anderen Sinne reagiren, ganz gleichgültig, welcher Reaction sie ihre Entstehung verdanken. Denn sei selbst nach Art der Bildung, z. B. für den Diphenylthioharnstoff, nur die symmetrische Form denkbar, so wird man doch, angesichts des von W. Will [1]) beobachteten leichten Uebergangs eines doppelt gebundenen Schwefelatomes in ein einfach gebundenes unter dem Einfluss der Methylgruppe, die Möglichkeit zugeben, dass Aehnliches erst recht, sei es in demselben Molekül, sei es von einem Molekül zum andern, unter dem Einflusse des so beweglichen Wasserstoffes vorkommen kann. Alsdann wird man auch nicht anstehen, dieselbe Möglichkeit bei den Thiamiden und Thiurethanen zuzugeben, welche sich ja in allen Stücken den Thioharnstoffen analog verhalten.

Die Untersuchung, welche die eben mitgetheilten Gedanken bei mir wach rief, habe ich auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. W. Will angestellt. Ich habe die Versuche, welche derselbe [2]) durch Einwirkung von Alkyl- und Alkylenhaloïden auf Diphenylthioharnstoff machte, und welche seitdem von verschiedenen Forschern [3]) auch in anderen Reihen angestellt wurden, in der Anisylreihe wiederholt und nach einigen Richtungen ausgedehnt und will im Folgenden darüber kurz berichten.

Einwirkung von Methyljodid auf Dianisylthioharnstoff.

Der Dianisylthioharnstoff wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Mühlhäuser [4]) dargestellt; es erschien zweckmässig, die bei der

---

[1]) Diese Berichte XV, 346.

[2]) Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

[3]) B. Bellschowsky, diese Berichte XV, 1309; C. Reimarus, diese Berichte XX, 1348; Ferd. Evers, diese Berichte XXI, 962.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 207, 241.

Reaction angewandte Menge an Alkohol nicht geringer als 250 ccm auf 30 g Anisidin zu nehmen. Mit Jodmethyl reagirt der Harnstoff schon in der Kälte, leichter im Rohr bei 100°. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit Soda gefällt und der entstandene Körper aus Alkohol krystallisirt. Der Körper ist:

Anisylimidoanisylcarbamiuthiomethyl,

$$C_7H_7ON : C < \begin{matrix} NHC_7H_7O \\ SCH_3 \end{matrix}.$$

Es ist eine in kleinen weissen Prismen krystallisirende Base, die bei 87° schmilzt, in heissem Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist, weniger von kaltem Alkohol und fast gar nicht von Wasser aufgenommen wird und Lakmus nur schwach bläut.

Analyse:

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_2S$	Gefunden
C_{16}	63.58	63.88 pCt.
H_{18}	5.97	6.36 »

In Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure ist der Körper leicht löslich, weniger leicht in Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure, noch schwerer in Jodwasserstoffsäure. Das Chlorhydrat stellt weisse Blättchen dar, deren Lösung beim Stehen oder Erwärmen mit Silbernitrat neben Chlorsilber auch Silbermerkaptid abscheidet.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
Cl	10.49	10.54 pCt.

Das Platinsalz $[C_{16}H_{18}N_2O_2S, HCl]_2PtCl_4$ fällt als flockiger Niederschlag, der sich in der Lösung bald zu kleinen, kurzen Prismen prägt, und ist in Alkohol leichter löslich als in Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.16	19.26 pCt.

Das Goldsalz ist amorph und schmilzt beim Kochen unter Wasser.

Dass in dem Körper die Methylgruppe am Schwefel haftet und eine Imidgruppe an den Kohlenstoff gebunden sei, konnte ich ebenso nachweisen, wie es Will und Rathke an dem analogen Körper der Phenylreihe gethan haben.

Verhalten der Base bei höherer Temperatur.

Bei der Destillation der Base entweicht zunächst Methylmerkaptan, das sich leicht erkennen lässt, und dann geht unter geringer Zersetzung ein dickes Oel über, in welchem sich dem Salmiak ähnliche Krystallaggregate bilden. Diese bestehen aus wohl ausgebildeten Prismen, die einen eigenthümlich basischen Geruch haben und bei 56° schmelzen. Zur Analyse war ihre Menge zu gering; ich kochte daher das rohe Destillationsproduct mit verdünnter Salzsäure und

erhielt Krystalle, die mit Ausnahme des Schmelzpunkts (184°), der 10 Grade zu hoch lag, die Eigenschaften des auch von Mühlhäuser dargestellten Dianisylharnstoffes zeigten; eine Analyse benahm den letzten Zweifel.

Es war also das hoch siedende Reactionsproduct Carbodianisylimid gewesen, die Reaction nach den Gleichungen:

$$1)\quad C_7H_7ON:C\begin{cases}NHC_7H_7O\\SCH_3\end{cases} = C\begin{cases}NC_7H_7O\\NC_7H_7O\end{cases} + CH_3SH,$$

$$2)\quad C\begin{cases}NC_7N_7O\\NC_7H_7O\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}NHC_7H_7O\\NHC_7H_7O\end{cases}$$

verlaufen.

Verhalten der Base gegen Kali, Ammoniak und Amine.

Alkali zersetzt die Base schon in der Kälte, schneller beim Kochen nach der Gleichung:

$$C_7H_7ON:C<\begin{matrix}NHC_7H_7O\\SCH_3\end{matrix} + H_2O = CO<\begin{matrix}NHC_7H_7O\\NHC_7H_7O\end{matrix} + CH_3SH.$$

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Aethylbase der Phenylreihe erhielt Rathke[1]) unter Abspaltung von Mercaptan-Diphenylguanidin:

$$C_6H_5N:C<\begin{matrix}NHC_6H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + NH_3 = C_6H_5N:C<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5SH.$$

Ich möchte mich der Auffassung Rathke's anschliessen, dass die Guanidine Tautomerie zeigen, so dass man bei der obigen Reaction eine vollkommene Umlagerung nicht annehmen braucht, weil das resultirende Guanidin mit dem sonst für symmetrisch gehaltenen identisch ist.

Ich hoffte durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak resp. Anisidin auf meine Base zu dem noch nicht bekannten Di- resp. Trianisylguanidin zu gelangen. Ich erhielt auch auf der einen Seite Mercaptan, und auf der anderen Basen, die ich nicht krystallisiren konnte. Dass in ihnen aber die erwarteten Körper vorlagen, ergab die Analyse ihrer Platinsalze.

Platinsalz des Dianisylguanidins: $C_7H_7ON:C<\begin{matrix}NHC_7H_7O\\NH_2\end{matrix}$

Ber. für $[C_{15}H_{17}N_3O_2, HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	20.45	19.99 pCt.

Platinsalz des Trianisylguanidins: $C_7H_7ON:C<\begin{matrix}NHC_7H_7O\\NHC_7H_7O\end{matrix}$

Ber. für $[C_{22}H_{23}N_3O_4, HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	16.72	16.58 pCt.

[1]) Diese Berichte XIV, 1778.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Base.

Bei 3—4stündiger Digestion bei 160° reagiert Schwefelkohlenstoff auf die Base nach der Gleichung:

$$C_7H_7ON:C<\begin{matrix}NHC_7H_7O\\SCH_3\end{matrix} + CS_2 = S:C<\begin{matrix}NHC_7H_7O\\SCH_3\end{matrix} + C_7H_7ONCS.$$

Der entstandene Anisyldithiocarbaminsäuremethyläther läset sich vom Anisylsenföl nur sehr schwer, durch Destillation des Reactionsproductes mit Wasserdampf und Zusatz von etwas Alkohol zu dem Rückstande, trennen, da er sich dabei zum Theil zersetzt, zum Theil mit übergeht. Die Ausbeute ist daher minimal.

Ber. für $C_9H_{11}NOS_2$		Gefunden
S	30.04	29.50 pCt.

Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper in Methylmercaptan und Anisylsenföl; in ganz verdünntem Alkali ist er löslich und wird von Salzsäure aus der Lösung wieder gefällt; concentrirteres Alkali zersetzt den Körper.

Auch gegen verdünnte Salzsäure verhält sich die Methylbase bei höherer Temperatur wie die analoge Base in der Phenylreihe; doch gelang es mir nicht, den Anisylthiocarbaminsäureäther zu krystallisiren.

Einwirkung von Aethyljodid auf Dianisylthioharnstoff.

Aethyljodid wirkt dem Methyljodid analog. Der Anisylimidoanisylcarbaminthiosäureäthyläther schmilzt bei 82.5° und ist sonst dem Methyläther ganz ähnlich.

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_2S$		Gefunden
N	88.6	8.89 pCt.

Das Jodhydrat krystallisirt in grossen glänzenden Rhomboëdern.

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_2S, HJ$		Gefunden
J	28.60	28.77 pCt.

Ich beobachtete hier wie in der Methylreihe, dass das durch Addition von Jodäthyl zu Dianisylthioharnstoff entstandene Jodhydrat erheblich schwerer löslich sei als das durch Lösen der Base in Jodwasserstoffsäure erhaltene. Die Vermuthung, dass in den rohen Additionsproducten der von Will sowohl wie von Bernthsen angenommene Körper

$$C_2H_5S\overset{J}{>}C<\begin{matrix}NHC_7H_7O\\NHC_7H_7O\end{matrix}$$

vorliege, welcher erst durch Alkali in das Jodhydrat umgewandelt würde, erwies sich als irrig, als ich das in der Kälte erhaltene und aus kaltem Alkohol umkrystallisirte reine Additionsproduct mit dem

aus der Base erhaltenen Jodhydrat verglich. Beide sind identisch, in Aether gleich unlöslich und schmelzen bei 162—163° unter Zersetzung.

Auch das Platinsalz der Aethylbase gleicht dem der Methylbase.

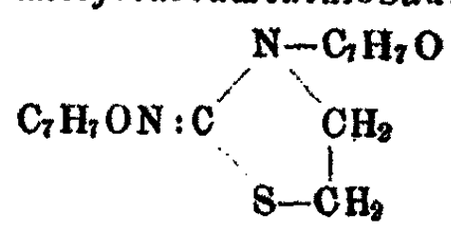
Ber. für $[C_{17}H_{20}N_2O_2S, HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	18.68	18.66 pCt.

Anisylimidoanisylcarbaminthiosäurepropyläther.

Propylchlorid wirkt auf Dianisylthioharnstoff erheblich träger als Aethyl- oder Methyljodid. Das Reactionsprodukt ist in Wasser fast unlöslich; man versetzt daher zur Gewinnung der Base seine alkoholische Lösung mit alkoholischem Ammoniak und wäscht die ausgeschiedene Masse zur Entfernung des Salmiaks mit Wasser. Die Base krystallisirt in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 58°. Sie sowohl wie ihr Platinsalz sind den betreffenden Methyl- und Aethylverbindungen ganz ähnlich.

Ber. für $[C_{18}H_{22}N_2O_2S, HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	18.19	18.40 pCt.

Anisylimidoanisylcarbaminthiosäureäthylenäther,



wird erhalten, wenn man Dianisylthioharnstoff mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Aethylenbromid 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. (Ausbeute 60 pCt. des angewandten Harnstoffes.) Der Körper bildet weisse Prismen vom Schmp. 128°, die in Benzol und heissem Alkohol sehr leicht, in Ligroïn weniger und in Wasser gar nicht löslich sind.

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2S$		Gefunden
C_{17}	64.97	65.38 pCt.
H_{18}	5.73	5.80 »
N_2	8.92	8.94 »

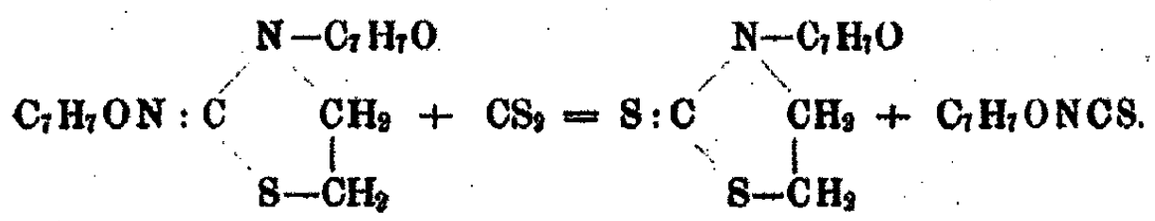
Das Chlorid und Sulfat sind in Wasser leicht löslich, Bromid und Jodid sind schwerer löslich. Die Base giebt ein schwer lösliches Prikrat.

Das Platinsalz $[C_{17}H_{18}N_2O_2S, HCl]_2PtCl_4$ ist nur in trockenem Zustande bei 100° beständig. Ebenso verhalten sich die Platinsalze anderer Aethylenbasen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.76	18.74 pCt.

Anisylthiocarbaminsäureäthylenäther.

Die Aethylenbase giebt, wenn man sie 5 Stunden mit der Hälfte ihres Gewichts Schwefelkohlenstoff bei 200° digerirt, ein schön krystallisirtes Product, das man nur vom beigemengten Senföl durch Waschen zu befreien und aus Alkohol umzukrystallisiren braucht, um es rein zu erhalten.



	Ber. für $C_{10}H_{11}NOS_2$	Gefunden
C_{10}	53.34	53.12 pCt.
H_{11}	4.88	5.22 »

Der Körper reagiert neutral, er bildet harte Prismen, die bei 136° schmelzen; aus Benzol, worin er leicht löslich ist, erhält man ihn in grossen durchsichtigen Krystallen; in heissem Alkohol und in Aether ist der Körper ziemlich leicht löslich.

Herrn Dr. Fock bin ich für die Liebenswürdigkeit, die Messung der aus Benzol erhaltenen Krystalle übernommen zu haben, zu grossem Dank verpflichtet.

Die Messung ergab:

»rhombisch

$$a : b : c = 0.8441 : 1 : 0.3120.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\}\ \infty P,\quad r = \bar{P}\infty\ (101),\quad o = \{121\}\ 2\breve{P}2.$$

Kleine glänzende Krystalle von 1—2 mm Grösse und prismatischem Habitus. Die Domenflächen erscheinen stets geknickt und geben regelmässig 2 um etwa ½—1° auseinander liegende Bilder, so dass die Annahme, die Krystalle seien Zwillinge, nahe liegt, doch giebt die optische Untersuchung hierfür keinen Anhalt.

Die Krystalle waren stets nur an einem Ende ausgebildet.

		Beobachtet	Berechnet
m : m	= 110 : $1\bar{1}0$	= 80° 20′	—
r : r	= 101 : $\bar{1}01$	= 40° 34′	—
m : r	= 110 : 101	= 74° 43′	74° 38′
r : o	= 101 : 121	= 30° 27′	30° 21′
o : o	= 121 : $\bar{1}21$	= 34° 57′	34° 49′
o : o	= 121 : $\bar{1}\bar{2}1$	= 72° 6′	71° 54′
o : m	= 121 : 110	= 56° 18′	56° 19′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Feste Mittellinie = Axe b.

Durch die Prismenflächen gesehen tritt eine Axe aus und zwar scheinbar ca. 20° geneigt gegen die zugehörigen Normalen.«

Zum Vergleich wurde auch eine Messung an den ebenfalls aus Benzol erhaltenen Krystallen des Phenyldithiocarbonaminsäureäthylenäthers vorgenommen:

»rhombisch, hemimorph

$$a : b : c = 0.8770 : 1 : 0.6517.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \infty \bar{P} \infty \{100\},\ b = \infty \breve{P} \infty \{010\},\ r = \bar{P} \infty (101),$$

$$q = 2 \breve{P} \infty \{021\},\ m = \infty P \{110\} \text{ und } n = \infty \breve{P} 2 \{120\}.$$

Kleine glänzende Krystalle von 1—2 mm Grösse, anscheinend Tetraëder, gebildet von den zum oberen Pol gehörigen Flächen des Makrodomas r und den zum unteren Pol gehörigen Flächen des Brachydomas q. Die Pinakoïde sowie die Prismenflächen treten meist nur ganz untergeordnet auf. Die Domenflächen r und q sind häufig gekrümmt, so dass ihre Winkel bei der Messung recht verschiedene Werthe ergeben:

		Beobachtet	Berechnet
m : m	= 110 : $1\bar{1}0$ =	82° 30′	—
r : r	= 101 : $\bar{1}01$ =	73° 14′	—
n : n	= 120 : $\bar{1}20$ =	59° 21′	59° 22′
q : q	= $02\bar{1}$: $0\bar{2}\bar{1}$ =	104° 15′	105° —
m : r	= 110 : 101 =	63° 22′	63° 2′
n : r	= 120 : 101 =	72° 40′	72° 18′
r : q	= 101 : $02\bar{1}$ =	119° 17′	119° 16′
m : q	= 110 : $02\bar{1}$ =	58° 26′	58° 28′
n : q	= 120 : $02\bar{1}$ =	46° 30′	46° 58′

Spaltbar ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoïd b und dem Orthopinakoïd a.

Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht durchführbar.«

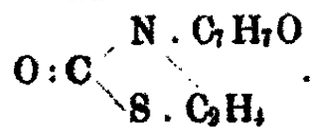
Durch Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Silbernitrat lässt sich in dem Körper nur schwer ein S durch O ersetzen, indem der Monothiocarbaminsäureäther entsteht. Dabei tritt aber Oxydation ein (es bildet sich Schwefelsäure); daher ist die Reaction glatter bei Anwendung von Chromsäuremischung.

Der Dithiocarbaminsäureäthylenäther bildet mit Jodmethyl eine krystallinische Verbindung, die sich in Wasser, Alkohol und Benzol nicht aber in Aether löst. Bei 100° zersetzt sie sich in ihre Bestandtheile; schnell im Capillarrohr erhitzt, schmilzt sie bei etwa 141°.

Ber. für $C_{10}H_{11}NOS_2, CH_3J$		Gefunden
J	34.60	34.77 pCt.
S	17.44	18.08 »

Mit Silberoxyd giebt der Körper unter Mercaptanabspaltung den Monothiocarbaminsäureäther (s. u.); mit Anisidin digerirt, giebt er Mercaptan und das Jodhydrat der Aethylenbase (Schmp. 128°). Dies beweist wohl zur Genüge, dass der Körper nicht, wie es Rathke[1]) für den entsprechenden Phenylkörper annimmt, eine Sulfinverbindung ist, sondern ihm eine der jenem von Will gegebenen analoge Formel zukommt:

Anisylthiocarbaminsäureäthylenäther,



Derselbe entsteht aus dem vorhergehenden nach der von Evers[2]) aufgefundenen Reaction, wenn man den Dithiocarbaminsäureäther mit Alkohol und Monochloressigsäure 5 Stunden kocht. Beim Erkalten krystallisiren glänzende Blättchen des bei 116° schmelzenden Aethers.

Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2S$		Gefunden
C_{10}	57.42	57.71 pCt.
H_{11}	5.26	5.36 »
N	6.70	6.86 »

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht schon in der Kälte löslich, in Wasser aber unlöslich; man krystallisirt ihn daher am besten aus ganz verdünntem Alkohol um.

Den Körper aus der Aethylenbase durch Erhitzen derselben mit Salzsäure auf 200° zu erhalten, gelang nicht.

Dianisylsulfhydantoïn.

Dianisylthioharnstoff in schmelzende Monochloressigsäure eingetragen, verbindet sich mit ihr, indem Ströme von Salzsäure entweichen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3110.

[2]) Diese Berichte XXI, 976.

Nach dem Umkrystallisiren der Schmelze aus Eisessig erhält man das Dianisylsulfhydantoïn,

$$C_7H_7ON : C\begin{matrix}\diagup NC_7H_7O \\ S.CH_2.CO\end{matrix},$$

im Zustande der Reinheit.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3S$		Gefunden
N	8.53	8.70 pCt.

Der Körper stellt hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 190° dar, die in Wasser und kaltem Alkohol gar nicht, in heissem Alkohol schwer, in Eisessig und Benzol leicht löslich sind.

Einwirkung von Alkyl- und Alkylenhaloïden auf gemischte Thioharnstoffe.

Dieselbe kann nach zwei Richtungen verlaufen:

$$1)\quad CS\begin{matrix}\diagup NHR \\ \diagdown NHR_1\end{matrix} + XJ = NR:C<\begin{matrix}NHR_1 \\ SX\end{matrix}, HJ,$$

$$2)\quad CS\begin{matrix}\diagup NHR \\ \diagdown NHR_1\end{matrix} + XJ = NR_1:C<\begin{matrix}NHR \\ SX\end{matrix}, HJ.$$

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob beide Isomeren zugleich oder eines, und dann welches von beiden entstände. Die Constitution der gebildeten Basen musste sich ergeben, wenn man sie mit Schwefelkohlenstoff digerirte. Ich untersuchte in dieser Hinsicht zunächst den

Anisylphenylthioharnstoff,

$$CS<\begin{matrix}NHC_7H_7O \\ NHC_6H_5\end{matrix}.$$

Derselbe entsteht durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Anisidin. Er krystallisirt in weissen oft sternförmig gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 127°, die auch aus Anisylsenföl und Anilin sich bilden.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2OS$		Gefunden
C	65.11	64.80 pCt.
H	5.42	5.66 »

Durch Digestion mit Aethylenbromid erhält man aus diesem Harnstoff ein Harz, aus dem nur schwer Krystalle einer bei 143° schmelzenden Base zu gewinnen sind. Das Platinsalz der Base ergab:

Ber. für $[C_{16}H_{16}N_2OS, HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	19.90	19.80 pCt.

Durch Digestion mit dem halben Gewicht Schwefelkohlenstoff bei 200° entsteht Phenylsenföl und Anisyldithocarbaminsäureäthylenäther, die Base hat also die Constitution:

$$C_6H_5N:C\begin{cases}N.C_7H_7O\\S.C_2H_4\end{cases}.$$

Dies ergiebt sich auch aus ihrer Synthese; denn das Jodhydrat dieses Körpers wird erhalten, wenn man Anilin auf das Additionsproduct von Jodmethyl und Anisyldithiocarbaminsäureäthylenäther einwirken lässt:

$$\begin{matrix}J\\CH_3S\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}N.C_7H_7O\\S.C_2H_4\end{matrix} + C_6H_7N = C_6H_5N:C\begin{cases}N.C_7H_7O\\S.C_2H_4\end{cases}, HJ + CH_3SH.$$

Neben jenen Krystallen vom Schmelzpunkt 143° erhielt ich noch solche, die von ihnen verschieden waren und bei circa 80° schmelzen, deren Menge aber zu einer Untersuchung zu gering war.

Besser krystallisirte Producte hoffte ich zu erhalten aus

α-Naphthylphenylthioharnstoff,

$$CS\begin{cases}NHC_{10}H_9\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

Derselbe wurde zuerst von A. W. Hofmann [1]) dargestellt aus Naphtylamin und Phenylsenföl, gleichzeitig erhielt ihn V. Hall [2]) aus Naphtylsenföl und Anilin. Der Körper ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 162—163°.

Aus dem Reactionsproduct mit Aethylenbromid lassen sich zwei Basen isoliren, von denen die eine in Alkohol schwerer lösliche, in Nadeln krystallisirt und bei 184.5° schmilzt, die andere, leichter lösliche, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 129—130° vorstellt. Sie erwiesen sich als isomere Basen von der Zusammensetzung: $C_{19}H_{16}N_2S$.

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2S$	Gefunden für die bei 184.5° schmelzende Base
N	9.21	9.22 pCt.

Platinsalz der bei 184.5° schmelzenden Base:

	Ber. für $[C_{19}H_{16}N_2S, HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	19.10	19.03 pCt.

Platinsalz der bei 129—130° schmelzenden Base:

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.10	19.25 pCt.

[1]) Jahresber. der Chemie 1858, 350.

[2]) Chem. Gazz. 1858, 477.

Die bei 184.5° schmelzende Base giebt mit Schwefelkohlenstoff Phenylsenföl und α-Naphtyldithiocarbaminsäureäthylenäther. Auch lässt sie ich aus dem Additionsproduct des letzteren mit Jodmethyl durch Einwirkung von Anilin erhalten; ihre Constitution entspricht also der Formel:

$$C_6H_5N:C\begin{matrix}N.C_{10}H_7\\S.C_2H_4\end{matrix}.$$

Die bei 129—130° schmelzenden Krystalle erwiesen sich als nicht rein, da sie mit Schwefelkohlenstoff die Umsetzungsproducte beider von der Theorie angezeigten Basen gaben. Durch Einwirkung von α-Naphtylamin auf das Additionsproduct von Jodmethyl und Phenyldithiocarbaminsäureäthylenäther erhielt ich eine bei 131° schmelzende Base. Erst nach häufigem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt bei 134.5° constant. Es ist daher nicht zu bezweifeln, dass die Base

$$C_6H_5N:C\begin{matrix}N.C_6H_5\\S.C_2H_4\end{matrix}$$

der integrirende Bestandtheil der niedriger schmelzenden Fraction war. Eine Umlagerung unter dem Einflusse des Schwefelkohlenstoffs ist nicht anzunehmen, da die synthetisch gewonnene Base glatt durch jenes Reagenz in Naphtylsenföl und Phenyldithiocarbaminsäureäthylenäther zerfiel.

Durch die Einwirkung von Jodmethyl konnten aus beiden eben besprochenen Harnstoffen nur je eine Base erhalten werden.

Die aus Phenylanisylthioharnstoff entstehende Base schmilzt bei 80° und krystallisirt in langen, weissen, seidegläuzenden Nadeln.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2OS$		Gefunden
N	10.29	10.17 pCt.

Mit Schwefelkohlenstoff giebt sie Phenylsenföl, ihre Constitution also ist:

$$C_6H_5N:C<\begin{matrix}NHC_7H_7O\\SCH_3\end{matrix}.$$

Die aus α-Naphtylphenylthioharnstoff entstehende Base schmilzt bei 96° und krystallisirt in kleinen weissen Nadeln. Schwefelkohlenstoff spaltet hier im Gegensatz zu der vorher beschriebenen Base die an Kohlenstoff reichere Gruppe, die Naphtylgruppe, ab, also kommt der Base die Formel $C_{10}H_7N:C<\begin{matrix}NHC_6H_5\\SCH_3\end{matrix}$ zu.

Ich halte es nach diesen Erfahrungen für wahrscheinlich, dass unter den Molekülen ungleich substituirter Thioharnstoffe Gleichgewichtszustände der 3 Arten:

$$S:C\begin{matrix}NHR\\NHR_1\end{matrix},\ NR_1:C<\begin{matrix}NHR\\SH\end{matrix},\ NR:C<\begin{matrix}NHR_1\\SH\end{matrix}$$

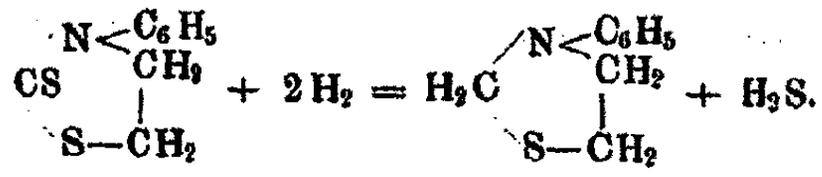
vorkommen.

N-Phenyltrihydrothiazol.

Ein Blick auf die Formeln der aus Aethylenbromid und Thioharnstoffen entstehenden Körper und ihrer Derivate zeigt, dass in ihnen ein Ring vorkomme, welcher kein anderer ist als der Thiazolring, von dem Hantzsch[1]) und seine Mitarbeiter jüngst eine Reihe von Abkömmlingen erhalten haben. Schon ehe die diesbezüglichen Arbeiten erschienen, ging ich mit der Absicht um, aus den oben genannten Körpern solche darzustellen, in denen der Thiazolkern deutlicher hervortrete; doch konnte ich erst ganz am Schluss meiner Arbeit dieser Absicht nähertreten, so dass die in Hinsicht auf diese interessanten Beziehungen gemachten Erfahrungen aus Mangel an Zeit und Material sich nur in engen Grenzen halten.

Will giebt an, dass er durch Reduction von Phenyldithioarbaminsäureäthylenäther mit Zinn und Salzsäure eine ölige Base erhalten habe, die er nicht weiter untersuchte. Ich habe diesen Versuch wiederholt. In Bezug auf jenen Aethylenäther kann ich noch angeben, dass man alsbald ein krystallisirtes Reactionsproduct erhält, wenn man den Phenylamidophenylthiocarbaminsäureäthylenäther mit nicht mehr als der Hälfte seines Gewichtes an Schwefelkohlenstoff digerirt. Es ist bemerkenswerth, dass, während in der Anisidinreihe der analoge Process fast quantitativ verläuft, in der Phenylreihe stets ein gewisser Procentsatz der Aethylenbase unangegriffen bleibt, gleichgültig, ob man 3.5 oder 7 Stunden digerirt. Aehnliches hat Bernthsen[2]) bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Tetraphenylguanidin beobachtet. Den Schmelzpunkt des Phenyldithiocarbaminäthylens fand ich constant bei 128°.

Wird dasselbe in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so tritt eine regelmässige Schwefelwasserstoffentwickelung ein, die erst nach Tagen ihr Ende erreicht. Nach dem Ausfällen des Zinns, Eindampfen der Lösung, Fällen mit Alkali und Ausschütteln mit Aether erhielt ich ein Oel, dessen Geruch schwach an den des Coniins erinnert; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Dies Oel ist eine Base, die mir deshalb von Interesse schien, weil ich ihrer Entstehung nach in ihr das *N*-Phenyltrihydrothiazol vermuthete, welches zum *N*-Phenylpiperidin sich verhält, wie das Thiophen zum Benzol:



[1]) Diese Berichte XX, 3118; XXI, 938.
[2]) Diese Berichte XV, 368.

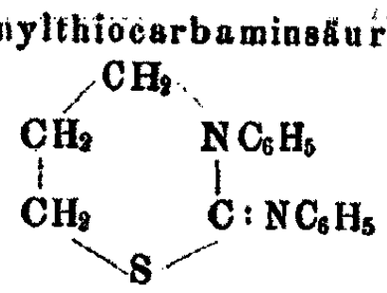
Dies scheint auch aus der Analyse des Platinsalzes hervorzugehen:

Ber. für $(C_9H_{11}NS, HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C_{18}	29.20	28.54 pCt.
H_{24}	3.25	3.63 »
Pt	26.22	26.47 »

Weiter vermochte ich die Base nicht zu untersuchen.

Schliesslich versuchte ich noch Ringe hervorzubringen, welche ein Kohlenstoffatom mehr resp. weniger hätten, als die Thiazole. Dies gelingt auch leicht durch Einwirkung von Trimethylenbromid resp. Methylenjodid auf die Thioharnstoffe. Die Reaction verläuft im Wesentlichen wie beim Aethylenbromid.

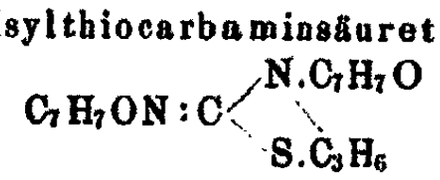
Phenylimidophenylthiocarbaminsäuretrimethylenäther,



Der Körper bildet weisse seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 123°, die sich in Allem der Aethylenbase analog verhalten.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2S$		Gefunden
N	10.44	10.57 pCt.

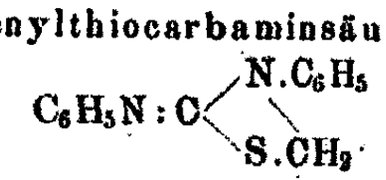
Anisylimidoanisylthiocarbaminsäuretrimethylenäther,



Der Körper ist schwer krystallisirbar; bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man ihn in kugeligen Aggregaten, die aus wohlausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 113 — 114° bestehen.

Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2S$		Gefunden
N	8.54	8.51 pCt.

Phenylimidophenylthiocarbaminsäuremethylenäther,



Diese Base ist in Alkohol ausserordentlich leicht löslich; man fällt sie am besten durch Wasser aus der alkoholischen Lösung. Es erscheinen dann lange dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 68°.

Das Platinsalz $[C_{14}H_{12}N_2S, HCl]_2PtCl_4$ fällt als krystallinischer Niederschlag aus.

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.87	21.91 pCt.

Auf diese Körper hoffe ich bei Gelegenheit zurückzukommen. Zum Schluss möchte ich noch eine Bemerkung in Betreff der Nomenclatur machen. Beilstein nennt die Derivate des *o*-Anisidins Anisylverbindungen und die des *p*-Anisidins Anisidinverbindungen. Jüngst haben H. Goldschmidt und N. Polonowska [1]) über das Anisamin, das nächste höhere Homologe des *p*-Anisidins gearbeitet. Sie geben der Gruppe:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2NH- & (1) \\ OCH_3 & (4) \end{matrix}$$

ebenfalls den Namen Anisylgruppe; es wäre vielleicht angebracht, um Verwechselungen vorzubeugen, dieser Gruppe einen anderen Namen, etwa »Anisidylgruppe«, zu geben.

Berlin, den 8. Mai 1888.

[1]) Diese Berichte XX, 2407.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Juni 1888, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 11. Juni 1888.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 3. Juni 1888.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren

Bardy, Charles, Paris;
Schmidt, Gerhard, Anklam;
Koetzle, Arthur, Würzburg;
Gans, Paul, } Strassburg i./E;
Kochs, Ewald, }
Canellopoulos, N., } Zürich;
Rütschi, Alfred, }
Hubacher, Carl, }
Tissot, Georges, } Genève;
Bechtel, Emil, }
Terrisse, Henry, }
Schmidt, Friedrich, } Basel;
Ruppert, Fritz, }
Rosemann, Hans, }
Pollini, Bernhard, }
Rösel, Richard, }
Schmidt, Ludwig, }
Dietze, August, }
Speyer, W., }
Brandhorst, J., } Hannover;
Schiff, Salky, }
Harris, Edward P. jun., } Göttingen;
Oelkers, Dr. Ludwig, }
Lomis, Horatio, Leipzig;
Voltmer, Ludwig, } Berlin;
Zinkeisen, William, }

Blasius, Dr. Eugen,
Tingle, J. Biserop,
Schoder, R.,
Metzeler, Karl,
Hori, E.,
} München;

Arbenz, Karl,
Kaiser, Josef,
} Genève;

Schneider, Dr. E. A., St. Francisco, Cal., U. S. A.;

Wiedemann, Dr. J.,
Mai, Dr. Jul., Bismarckplatz 7,
} Heidelberg;

Vosswinckel, Dr. H., Berlin;

Thillot, Albert, St. Petersburg;

König, Karl,
Schmidt, Christoph,
Schoeller, August,
} Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Drory, Alexander, Gitschinerstr. 19, Berlin (durch E. Heim und C. Friedheim);

Schneider, Bernhard Frhr. v., Lützowstr. 104, Berlin (durch H. Landolt und W. Marckwald);

Feld, W., techn. Hochschule, Charlottenburg (durch O. N. Witt und G. v. Knorre);

Pfister, Rudolf, stud. chem., Oberstrass, Zürich (durch K. Heumann und G. Lunge);

Holtzapfel, Walter, Stumpfebiel 15, Göttingen (durch V. Meyer und L. Gattermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

585. Winkler, Clemens, Praktische Uebungen in der Maassanalyse. Freiberg 1888.

396. Ladenburg, A., Handwörterbuch der Chemie. 28. Lfrg. (Kohlenstoff-Lactonsäuren) Breslau 1888.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 3. Juni 1888.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, M. Dennstedt, S. Gabriel, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will.

1. Die für den Jahrgang 1888 vom Secretariate angeordnete Erhöhung der Auflage der »Berichte« auf 3800 Exemplare wird nachträglich genehmigt.

2. Der Vorstand erklärt sich mit dem von dem Redacteur für die Herstellung des Registers vom Jahrgang 1887 der »Berichte« angewiesenen Honorar einverstanden.

3. Es wird beschlossen, das General-Register über die zweite Decade der »Berichte« in einer Auflage von 2500 Exemplaren drucken zu lassen.

4. Der Vorstand genehmigt den zwischen der Redaction und der Commissions-Buchhandlung R. Friedländer & Sohn vereinbarten auf die Drucklegung des obigen General-Registers bezüglichen Vertrag und ermächtigt den Redacteur, denselben zu vollziehen.

5. Zur Honorirung besonderer Dienstleistungen, deren die Redaction zur Bewältigung des einlaufenden Materials von Zeit zu Zeit bedarf, wird der Redaction für das Jahr 1888 eine Summe von sechshundert Mark zur Verfügung gestellt.

6. Für die Wittwe des früheren Patentberichterstatters der Gesellschaft wird die nachgesuchte einmalige Unterstützung bewilligt.

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

Mittheilungen.

341. Rudolph Fittig: Ueber die Oxydation ungesättigter Säuren.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Will).

Durch die Bemerkungen des Hrn. A. Saytzeff (diese Berichte XXI, 1648) scheint mir der Vorwurf gemacht werden zu sollen, dass ich in ein von ihm occupirtes Arbeitsgebiet eingegriffen habe. Dieser Vorwurf ist durchaus ungerechtfertigt. Wie Hr. v. Regel (diese Berichte XX, 414) mitgetheilt hat, sind seine Versuche über die Oxydation der beiden Hydropiperinsäuren im hiesigen Institut auf meine Anregung ausgeführt worden, lange bevor Hr. Saytzeff irgend etwas über die Oxydation der Oelsäure publicirt hatte. Hr. v. Regel hat damals durch viele Versuche ermittelt, unter welchen Bedingungen allein glatte Resultate zu erzielen waren und diese Bedingungen sind dann bei allen unseren späteren Versuchen stricte eingehalten worden. Dass die bei den Hydropiperinsäuren gewonnenen glatten Resultate die Veranlassung zu einem allgemeinen Studium der ungesättigten Säuren wurden, wird wohl Jeder natürlich finden, der weiss, wie eingehend ich mich seit länger als einem Jahrzehend mit diesen Körpern beschäftige.

Als darauf die Versuche von Saytzeff über die Oelsäure und kurze Zeit später die von Bauer und Hazura (Wien. Monatsh. 7, 216; 8, 156; 8, 260; 9, 157) über die Hanfölsäure, Leinölsäure und ähnliche wenig scharf definirbare Körper erschienen, hatte ich um so weniger Veranlassung, meine und meiner Schüler Untersuchungen abzubrechen, da mein Plan ein ganz anderer als der der genannten Herren war. Ich wollte allgemein gültige Gesetzmässigkeiten auffinden und studirte deshalb eine Anzahl einfacherer Säuren von bekannter, aber verschiedener Constitution, während Hr. Saytzeff, wie in dem Schlusssatz seiner Arbeit Journ. f. prakt. Chem. 33, 318 in unzweideutiger Weise ausgesprochen ist, nur die Beziehungen zwischen Oelsäure und Elaïdinsäure ermitteln und Hr. Hazura die Natur der trocknenden Oele feststellen wollte.

Meine Versuche sind demnach absolut unabhängig von denen der genannten Herren ausgeführt und letztere haben nichts zur Erkennung der von mir dargelegten Gesetzmässigkeiten beigetragen.

Wenn Hr. Saytzeff sich dadurch verletzt fühlt, dass seine Versuche mit keinem Worte von mir erwähnt sind, so bemerke ich, dass

in der vorherigen Mittheilung v. Regel bereits auf meinen ausdrücklichen Wunsch die Arbeiten von Saytzeff citirt sind, eine abermalige Erwähnung also wohl überflüssig war.

Hr. Saytzeff sagt dann weiter: »Die factischen Data unserer Arbeiten führen zu denselben Gesetzmässigkeiten, zu denen auch R. Fittig in seiner oben erwähnten Mittheilung gelangt ist«. Soll das etwa heissen, dass Hr. Saytzeff dieselben Gesetzmässigkeiten, die ich entwickelt habe, bereits früher erkannt habe, so ist das entschieden unrichtig, denn abgesehen davon, dass wohl Niemand, auch Hr. Saytzeff nicht, glauben wird, dass man überhaupt aus Versuchen über die Oelsäure, Elaïdinsäure und Leinölsäure zu gültigen Schlussfolgerungen auf das Verhalten der ungesättigten Säuren im Allgemeinen gelangen kann, zeigt auch die letzte Publication des Hrn. Saytzeff im Aprilheft 1888 des Journ. f. prakt. Chem. klar, dass ihm die Beziehungen, welche ich entwickelt habe, noch unbekannt waren, denn er giebt der Oelsäure die Formel $CH_3(CH_2)_{13}CH:CH.CH_2COOH$. Aus einer Säure von dieser Constitution aber müsste ein Oxylacton und keine beständige Dioxystearinsäure erhalten werden. Die Bildung eines neutralen Oxylactons der Stearinsäure hat Saytzeff aber niemals beobachtet. Ich halte es für möglich, dass der im Journ. f. prakt. Chem. 38, 313 beschriebene Körper, dessen Analyse zu keiner bestimmten Formel führte, ein solches Oxylacton ist, aber Alles, was Hr. Saytzeff über den Körper anführt, und namentlich die Analysen der Salze sprechen eher dagegen. Vielleicht gelingt es Hrn. Saytzeff nach meinen Darlegungen nunmehr auch, solche Oxylactone aufzufinden und überhaupt etwas mehr Klarheit in seine Resultate zu bringen. Er würde dann eher in der Lage sein, Formeln für die Oelsäure, Elaïdinsäure und die sogenannte feste Oelsäure aufzustellen, als im Augenblick.

Die fernere Bemerkung von Hrn. Saytzeff, dass die von mir entwickelten Gesetzmässigkeiten dadurch, dass Hr. Bulitsch die Diallyloxalsäure mit verdünnter Salpetersäure oxydirt habe, eine weit allgemeinere Geltung erhalten hätten, ist ganz unverständlich, — auch dann, wenn man die für jeden mit den Lactonen bekannten Chemiker sehr unwahrscheinliche Annahme machen wollte, dass der gelbe Syrup, den Hr. Bulitsch erhielt, wirklich das ist, wofür er ihn ausgiebt — denn aus einer vereinzelten Thatsache lassen sich niemals allgemeine Gesetzmässigkeiten ableiten. Hr. Saytzeff möge doch einmal die Zimmtsäure mit verdünnter Salpetersäure oxydiren und versuchen, sie so glatt in Phenylglycerinsäure überzuführen.

Die Bemerkungen des Hrn. Saytzeff sind also in jeder Beziehung ungerechtfertigt und ebenso sein Verlangen, dass ich meine Versuche auf aromatische Säuren beschränken solle. Ich erkläre indess ausdrücklich, dass ich, getreu dem von mir stets befolgten Princip, das

Arbeitsgebiet des Hrn. Saytzeff, welches im Journ. f. prakt. Chem. 33, 318 klar bezeichnet ist, nicht berühren werde. Ich würde das übrigens auch schon deshalb nicht gethan haben, weil Oelsäure, Leinölsäure, Ricinusölsäure u. dergl. für meine Zwecke keine geeigneten Versuchsobjecte sind.

Strassburg, den 1. Juni 1888.

---

342. Hermann Kopp: Zur Kenntniss der Molecular-gewichts-Wärmen starrer Verbindungen.

(Eingegangen am 4. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor neun Jahren hatte ich in einer Besprechung der Anhaltspunkte für Atomgewichts-Feststellungen (diese Berichte XII, 868 ff.) bei der Erörterung, was hierfür das Dulong-Petit'sche, das Neumann'sche und das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem leisten, daran zu erinnern, dass einzelne Elemente (namentlich C, B, Si) Ausnahmen von dem ersten, viele Verbindungen Ausnahmen von den beiden letzteren Theoremen abgeben, wenn man die specifischen Wärmen so in Betracht nimmt, wie sie den betreffenden Körpern in der starren Aggregatform für eine von der gewöhnlichen nur wenig abweichende Temperatur zukommen. — Für das — allgemein genommen — Das aussprechende Neumann'sche Theorem, dass für Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung die Formelgewichts-Wärmen (F. G.-W. = F. G. × sp. W.) annähernd gleich seien, sind die Ausnahmen in der That zahlreich und beträchtlich. Während es z. B. zutrifft für eine grössere Anzahl von Verbindungen X_2O_3 (wo X ein mit dem Dulong-Petit'schen Theorem in Einklang stehendes Element bedeutet): für Fe_2O_3, $FeTiO_3$, $AsKO_3$ u. a. (F.G.-W. = 25 ungefähr), stehen — verglichen mit diesen Verbindungen und unter einander — im Widerspruche zu ihm die Carbonate XCO_3 (20 ungefähr) und B_2O_3 (16.6); während es zutrifft für viele Verbindungen XCl_2, XBr_2, XJ_2 (F.G.-W. = 18.5-19.5 etwa), ist Dies nicht der Fall für Verbindungen XO_2 (14.4 ungefähr) und noch weniger für SiO_2 (11.3). — Was eben angeführt wurde, lässt auch ersehen, wie oft das für einzelne Gruppen von Verbindungen zutreffende Garnier-Cannizzaro'sche Theorem sich nicht bestätigt findet: für eine Verbindung, in deren Formel n elementare Atome stehen, sei $\frac{\text{F.G.-W.}}{n}$ = der Atomgewichts-Wärme der dem Dulong-Petit'schen Gesetz folgenden Elemente, ungefähr 6.4.

Im Zusammenhang mit der Darlegung meiner Ansichten über die Beziehungen zwischen den Formelgewichts-Wärmen starrer Verbindungen und den Atomgewichts-Wärmen der in denselben enthaltenen Elemente, und nach der Erinnerung daran, dass auch für solche Elemente wie C, B, Si das Dulong-Petit'sche Theorem sich als gültig erweist, wenn man für sie diejenigen specif. Wärmen in Betracht nimmt, welche als annähernd constante ihnen bei höheren Temperaturen zukommen, äusserte ich damals (a. a. O. S. 896): »Die Vermuthung liegt nahe, dass es ebenso wie für einige Elemente, welche bei niedrigen Temperaturen sich bezüglich ihrer Atomgewichts-Wärmen dem Dulong-Petit'schen Theorem nicht fügen, aber Dies doch bei angemessen erhöhten Temperaturen thun, auch für Verbindungen sein möge, für welche bei niedrigen Temperaturen das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem nicht zutrifft und die da bei Vergleichung mit anderen atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen das Neumann'sche Theorem nicht bestätigen; solche Verbindungen, Elemente der vorbezeichneten Art enthaltend, bekämen erst bei angemessen höheren Temperaturen ihre constanten specifischen und die entsprechenden Formelgewichts-Wärmen und würden dann die bisher vermisste Unterordnung unter die genannten Theoreme ergeben.«

Bis vor Kurzem kannte ich keine für eine starre Verbindung ausgeführte Experimentaluntersuchung, welche die Zulässigkeit dieser Vermuthung zu prüfen gestatte. Jetzt (Compt. rend. v. 7. Mai d. J.; CVI, p. 1344 ss.) hat Pionchon eine Untersuchung der specifischen Wärme des Quarzes bei verschiedenen Temperaturen veröffentlicht; er hat dieselbe bei bis gegen 400° steigender Temperatur beträchtlich wachsend gefunden. Bisher war die mittlere specifische Wärme des Quarzes zwischen gewöhnlicher Temperatur und nahezu 100° von Neumann = 0.1883, von Regnault = 0.1913, von mir zwischen etwa 20° und 52° = 0.186 bestimmt; Pionchon leitet sie aus seinen Bestimmungen (mit Zuziehung der Regnault'schen) = 0.1737 bei 0° und 0.2786 bei 350° ab und für höhere Temperaturen noch grösser, aber für etwa 400° bis zu 1200° constant = 0.305.

Pionchon ist auf die Beziehung dieser constanten specifischen Wärme des Quarzes zu dem Formelgewicht der Kieselsäure nicht eingegangen, aber was sich hierfür ergiebt, scheint mir doch Beachtung zu verdienen. Die constante Formelgewichts-Wärme für SiO_2, nach seiner Bestimmung $60 \times 0.305 = 18.3$, ist sehr annähernd dieselbe wie die der Verbindungen XCl_2, XBr_2, XJ_2 nach den Bestimmungen der denselben zwischen niedrigen Temperaturen zukommenden mittleren specifischen Wärmen, fällt namentlich zusammen mit den Formelgewichts-Wärmen atomistisch analog zusammengesetzter Metallchloride (nach den Bestimmungen verschiedener Beobachter ist die F.G.-W.

f. $BaCl_2$ 18.6-18.8, f. $CaCl_2$ 18.2, f. $HgCl_2$ 17.3-18.7, f. $MgCl_2$ 18.2-18.5, f. $PbCl_2$ 18.5-19.2, f. $SrCl_2$ 19.0). Mit dieser constanten Formelgewichts-Wärme ordnet sich den letzteren Verbindungen gegenüber die Kieselsäure SiO_2 dem Neumann'schen Theorem unter, und auch dem Garnier-Cannizzaro'schen Theorem: $\frac{18.3}{3} = 6.1$.

Heidelberg, 2. Juni 1888.

---

343. Fr. Rüdorff: Zur Constitution der Lösungen. II.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im 1. Heft dieser Berichte (1888, S. 4) habe ich einige Diffusionsversuche mit Lösungen von Doppelsalzen mitgetheilt, aus welchen hervorgeht, dass die Ansicht »Doppelsalze existiren in Lösungen nicht«, in vielen Fällen nicht zutreffend ist, sondern dass gewisse Doppelsalze als moleculare Verbindungen diffundiren, während andere in ihre Einzelsalze zerlegt in der Lösung zur Diffusion gelangen. Hiernach zerfallen also die früher erwähnten Salze in 2 Gruppen, von denen die der einen Gruppe unzersetzt, die der andren in die Einzelsalze zerlegt in der Lösung enthalten sind.

Eine fortgesetzte Untersuchung, welche Doppelsalze der einen oder andern Gruppe angehören, dürfte nicht ohne Interesse sein, zumal wie ich später berichten werde, die Glieder der beiden Gruppen auch in anderer Beziehung, z. B. in Bezug auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes ihrer Lösungen sich als verschieden zeigen.

6. Was zunächst diejenigen Doppelsalze betrifft, welche durch ihre Diffusionsverhältnisse zeigen, dass sie durch Auflösen in die Einzelsalze zerlegt werden, so haben sich die bisherigen Versuche auf Lösungen von einer bestimmten Concentration beschränkt. Es liegt aber die Frage nahe, ob der Grad der Zersetzung der Doppelsalze nicht mit der Concentration der Lösungen im Zusammenhange steht, ob etwa die Grösse der Zersetzung mit zunehmender Concentration abnimmt. Versuche, welche zur Entscheidung dieser Frage angestellt werden, bieten nicht geringe Schwierigkeiten. In der früheren Mittheilung habe ich gezeigt, dass einmal die aus den Diffusionsversuchen zu schliessende Grösse der Zersetzung der Doppelsalze mit der Zeitdauer der Versuche abnimmt. Ich habe bereits die Gründe für diese allerdings nur scheinbare Verschiedenheit in der Grösse der Zersetzung angegeben. Dann aber ergaben die Versuche mit verschie-

denen Membranen unter sonst gleichen Versuchsbedingungen unter einander sehr abweichende Resultate. Nur das eine ging als sicheres Resultat aus diesen Versuchen hervor, dass die Bestandtheile einiger Doppelsalze sich in ihrer Lösung in verbundenem, anderer in unverbundenem Zustande befinden.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob die der einen Gruppe angehörigen Doppelsalze in ihren Lösungen vollständig in ihre Bestandtheile zersetzt sind oder ob etwa mit zunehmender Concentration der Grad der Zersetzung abnimmt, war es nöthig, zunächst möglichst gleichmässige Membranen in Anwendung zu bringen. Es wurden deshalb die Versuche mit Blinddarmhaut angestellt, welche in früheren Versuchen die übereinstimmendsten Resultate ergeben hatte. Die einzelnen Stücke wurden sorgfältig ausgewählt und durch die auf S. 7 der vorigen Mittheilung angegebenen Probe auf ihre Gleichmässigkeit untersucht. Sodann waren die Zeitdauer der Diffusion und die sonstigen Versuchsbedingungen bei den Lösungen desselben Salzes dieselben. Endlich wurden mit derselben Lösung 4 Versuche gleichzeitig nebeneinander in 4 Diffusionsapparaten angestellt, um den aus je 4 Versuchen sich ergebenden Mittelwerth der weiteren Betrachtung zu Grunde legen zu können. Wie früher wurden 100 ccm Lösung gegen 600 ccm Wasser der Diffusion unterworfen.

Mit Lösungen des Doppelsalzes Kaliumkupfersulfat wurden mehrere Versuchsreihen angestellt und ich theile hier die Resultate einer derselben ausführlich mit.

Die Dauer der Versuche betrug 3 Stunden. Je 100 ccm des Diffusats wurden der Analyse unterworfen und in denselben das Verhältniss zwischen Kupfer und Kalium festgestellt. Das Kupfer wurde durch Elektrolyse, das Kalium als Sulfat in der von Kupfer befreiten Lösung bestimmt.

Das Diffusat bei 4 nebeneinander angestellten Versuchen enthielt auf 100 Theile Kupfer

bei 6 procentigen Lösungen d. h. Lösungen, welche 6 Theile krystallisirtes Salz auf 100 Wasser enthielten:

279.8 284.3 296.1 287.9 im Mittel 287.0 Kalium

bei 10 procentigen Lösungen:

286.8 276.4 277.2 255.5 im Mittel 273.9 Kalium

bei gesättigten Lösungen (13.5 procentig):

287.8 289.5 268.6 277.2 im Mittel 280.8 Kalium.

Wenn auch die Resultate der 4 zusammengehörigen Versuche etwas von einander abweichen, so geht aus denselben doch unzweifelhaft hervor, dass der Grad der Zersetzung des Doppelsalzes von der Concentration unabhängig ist, dass in diesen 3 Lösungen von ver-

schiedener Concentration das Doppelsalz in gleichem Maasse zersetzt ist.

7. Da aber bei der Diffusion von Lösungen durch eine Membran die Concentration der Innenflüssigkeit nicht allein dadurch geändert wird, dass gewisse Mengen des Salzes in die Aussenflüssigkeit übertreten, sondern auch durch Eindringen des Wassers aus der Aussenflüssigkeit, so kann von einer Diffusion einer gesättigten Lösung nur im ersten Moment die Rede sein. Nach kürzester Zeit ist die Innenflüssigkeit als gesättigte Lösung nicht mehr zu betrachten und es diffundirt sehr bald eine sich von dem Punkte der Sättigung stets mehr entfernende Lösung. Um nun aber eine Lösung der Diffusion zu unterwerfen, welche für die Dauer des Versuchs dem Punkte der Sättigung möglichst nahe kommt, brachte ich auf das Diaphragma gröblich gepulvertes Salz in einer Schicht von etwa 4 cm Höhe und übergoss dieses mit 100 ccm der gesättigten Lösung. Ich hoffte dadurch eine stets gesättigte Lösung zu erhalten, oder wenn dieses auch nicht vollständig zu erreichen war, doch eine Lösung zu erzielen, welche wenigstens aus Theilen gesättigter und fast gesättigter Lösung besteht. Sollten die Bestandtheile des Doppelsalzes von der gesättigten Lösung in molecularer Verbindung enthalten sein, so liess sich erwarten, dass das Verhältniss zwischen den beiden Bestandtheilen im Diffusat, wenn auch nicht dasselbe wie im krystallisirten Salz, doch eine von den in obigen Versuchen merklich abweichendes sein würde. Die Versuche haben meine Vermuthung durchweg bestätigt.

In 4 Versuchen mit gesättigter Lösung und Salz auf dem Diaphragma enthielt das Diffusat auf 100 Kupfer:

189.7 187.7 192.3 166.2 im Mitttel 183.9 Kalium.

Im krystallisirten Salz sind auf 100 Kupfer 122.4 Kalium enthalten.

In einer andern Versuchsreihe erhielt ich mit Lösungen desselben Doppelsalzes bei 3 Stunden Versuchsdauer auf 100 Kupfer im Mittel aus 4 Versuchen:

bei 6 procentigen Lösungen	262.0	Kalium
» 10 » »	276.0	»
» gesättigten Lösungen	262.4	»
» » » mit Salz	164.6	»

Bei einer Versuchsdauer von 2 Stunden enthielt das Diffusat auf 100 Kupfer im Mittel aus 4 Versuchen:

bei 6 procentigen Lösungen	385.4	Kalium
» 10 » »	339.6	»
» gesättigten Lösungen	388.5	»
» » » mit Salz	203.0	»

Bei Versuchen mit Lösungen von Ammoniummagnesiumsulfat erhielt ich als Mittel aus 4 Versuchen auf 100 Magnesium:

bei 10 procentigen Lösungen	424	Ammonium
» 20 » »	482	»
» gesättigten Lösungen (29 procentig)	468	»
» » » mit Salz	377	»

Bei Versuchen mit Lösungen von Kaliumchromalaun als Mittel aus 4 Versuchen auf 100 Chrom:

bei gesättigten Lösungen	286.0	Kalium
» » » mit Salz	148.1	»

Ganz ähnliche Resultate ergaben sich bei Versuchen mit Lösungen von Ammoniummangansulfat und Ammoniumkupferchlorid.

Ich habe nicht unterlassen, ähnliche Versuche mit Hülfe der von Graham angewendeten Methode der freien Diffusion mit Lösungen von Kaliumkupfersulfat anzustellen. Es wurden jedesmal 4 Apparate neben einander aufgestellt. Die Diffusionszellen von etwa 60 ccm Inhalt wurden mit den Lösungen gefüllt und standen in etwa 500 ccm Wasser, welches 1 cm über den Rand der Zelle ragte. In der letzten Versuchsreihe waren die Zellen mit gepulvertem Salz und gesättigter Lösung bis zum Rande gefüllt. Die Versuchsdauer betrug 3 Tage.

Die Aussenflüssigkeit enthielt auf 100 Kupfer:

bei 10 procentigen Lösungen	192.0	Kalium
» gesättigten Lösungen	192.4	»
» » » mit Salz	151.2	»

In den Zellen mit festem Salz hatte sich dieses im Laufe des Versuchs merklich vermindert, so dass wohl nur auf kurze Zeit eine Diffusion völlig gesättigter Lösung in das umgebende Wasser stattgefunden hat.

Wenn es auch nicht gelungen ist (und meiner Meinung nach auch wohl schwerlich gelingen dürfte), eine während der Versuchsdauer völlig gesättigte Lösung gegen reines Wasser stundenlang diffundiren zu lassen, so machen die obigen Versuche es doch in hohem Grade wahrscheinlich, dass der Grad der Zersetzung, welche Doppelsalze beim Auflösen erleiden, von der Concentration der Lösung unabhängig ist, dass aber in der völlig gesättigten Lösung die hier in Betracht gezogenen Doppelsalze im unzersetzten Zustande enthalten sind. Es dürfte durch diese Versuche der Beweis dafür geliefert sein, dass die Bestandtheile der Doppelsalze bei zunehmender Concentration der Lösung erst kurz vor der Krystallisation sich zu einer molecularen Verbindung vereinigen.

Charlottenburg, im Mai 1888.

344. J. Mathëus: Ueber ein neues Chinolinchinolin.

[Aus dem chem.-techn. Laboratorium der Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 6. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Anschliessend an meine Arbeit über einige Azofarbstoffe der Oxychinoline [1]) folgt hier die Beschreibung des dort am Schlusse erwähnten Chinons. Um das zu dessen Darstellung nöthige Amidooxychinolin auf einfacherem Wege zu erhalten, ging ich von der Nitrosoverbindung aus und stellte nebenbei auch die betreffende Nitroverbindung des Paraoxychinolins dar.

Orthonitrosoparaoxychinolin,

$$\begin{matrix} 1)\ ON \\ 2)\ HO \end{matrix} \Big\rangle C_9H_5N.$$

Paraoxychinolin (1 Mol.) wurde in verdünnter Salzsäure (2 Mol.) gelöst und der gekühlten Lösung Natriumnitrit (1 Mol.) in kleinen Portionen zugegeben. Die entstandene grüne Flüssigkeit wurde alsdann einige Zeit stehen gelassen und dann das gebildete Nitrosooxychinolin durch Ammoniak vorsichtig aus der salzsauren Lösung als gelbes Pulver gefällt, abfiltrirt und auf Tontellern getrocknet. Aus heissem absolutem Alkohol oder besser aus heissem Eisessig krystallisirt die Verbindung in schönen, goldgelben Nädelchen aus; in Aether ist sie schwer löslich und in Wasser gar nicht. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure geben mit ihr schwach gelbgefärbte Lösungen; mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme behandelt, entsteht schwach braune Lösung, aus der nach einiger Zeit ein Brei von kleinen rothen Kryställchen erhalten wurde, die die Nitroverbindung bilden. Mit verdünnter Natronlauge und mit Sodalösung entsteht grüne Lösung, aus der das Natriumsalz in kleinen grünen Nadeln erhalten wurde. Mengt man die freie Verbindung mit Zinnchlorür und übergiesst das Gemenge mit concentrirter Salzsäure, so entsteht eine helle, klare Lösung, aus der nach kurzer Zeit das Reductionsproduct als Zinndoppelsalz in glänzenden Blättchen sich abscheidet. Das von der überschüssigen Salzsäure befreite Salz wird in Wasser gelöst und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem rothgefärbten Filtrat wird durch vorsichtigen Zusatz von fester Soda ein dicker Brei von weissen Nädelchen erhalten; diese wurden als dasselbe Amidoparaoxychinolin erkannt, das durch Reduction des Parabenzolsulfosäureazoparaoxychinolins schon von mir dargestellt war. Einen Schmelzpunkt besitzt die neue Nitrosoverbindung nicht. Durch das

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1642.

Verhalten, mit Alkalien grüngefärbte Salze zu bilden, wird die Orthostellung der Nitrosogruppe zum Hydroxyl erkannt, und ergiebt sich dies auch für die in diesen Berichten XXI, 1642 beschriebenen Azofarbstoffe und das Amidoparaoxychinolin.

Da die Ausbeute an Nitrosooxychinolin aus Oxychinolin fast quantitativ ist und bei der Reduction auch sehr gute Ausbeute an Amidooxychinolin giebt, und ferner die bei der Reduction des betreffenden Azofarbstoffes sich bildende Sulfanilsäure wegfällt, ist wohl dies der einfachere Weg, durch die Amidoverbindung zum Chinon des Chinolins zu gelangen.

Orthonitroparaoxychinolin,

$$\begin{matrix} 1)\ O_2N \\ 2)\ HO \end{matrix} \Big\rangle C_9H_5N.$$

Die oben erwähnte Nitrosoverbindung wurde mit nicht zu stark verdünnter Salpetersäure in der Wärme behandelt. Es entstand eine braunrothe Lösung, die sehr schnell in reichlicher Menge einen rothen Krystallbrei abscheidet. Die neue Nitroverbindung wurde abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt; sie ist dimorph und wird aus verdünnter wässeriger Lösung als feine, zu Büschel gruppirte Nädelchen von schwachgelber Farbe, aus concentrirter Lösung als rothbraune rhombische Blättchen erhalten. In kaltem Wasser löst sich die Nitroverbindung nur schwer, in heissem absolutem Alkohol leicht, in Aether und Chloroform gar nicht. In verdünnten Säuren löst sich die Verbindung beim Erwärmen leicht, und wurde aus concentrirter Lösung das salzsaure Salz als feine weisse Nädelchen erhalten, die sich leicht in kaltem Wasser lösen. Mit Alkalien bildet das Nitrooxychinolin leicht Salze und wurde das Kalisalz als prächtig orangegefärbte Nädelchen, das Natriumsalz als breite gelbbraun gefärbte Nadeln aus wässeriger Lösung erhalten. Die bei 100° getrocknete Substanz hat ihren Schmelzpunkt bei 134° C. und lieferten 0.263 g bei 13° C. und 752 mm B. 33 ccm Stickstoff, also:

	Berechnet	Gefunden
N	14.73	14.67 pCt.

Chinolinchinon.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde sowohl aus Parabenzolsulfosäureazoparaoxychinolin, als auch aus Orthonitrosoparaoxychinolin erhaltenes Orthoamidoparaoxychinolin verarbeitet, und zwar mit gleich gutem Erfolge. Die salzsaure Lösung des Amidooxykörpers wurde etwas eingedampft, erkalten lassen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nun wurde Eisenchloridlösung in kleinem Ueberschuss auf einmal zugegeben. Nach dieser Oxydation färbt sich die rothe

Flüssigkeit sofort dunkel und scheidet einen rothbraun gefärbten Krystallbrei ab, der aus dem schwefelsauren Chinon des Chinolins besteht. Die Krystalle wurden abfiltrirt und auf Thontellern getrocknet. Um sie zu reinigen und umzukrystallisiren, wurden sie mit heissem Wasser übergossen und mit Chlorbaryum behandelt; während Baryumsulfat sich abscheidet, geht das Chinon als salzsaures Salz in Lösung und krystallisirt nach dem Einengen der Lösung in langen rothgelben Nadeln aus. Setzt man der warmen salzsauren Lösung verdünnte Schwefelsäure zu, so scheidet sich sehr schnell das schwefelsaure Salz in gelben, rhombischen Blättchen aus. Bei der Einwirkung verdünnter Natronlauge oder Sodalösung tritt sofort Braunfärbung und Zersetzung ein. Mit Ammoniak entsteht eine grüne Lösung, die sich rasch von oben tiefblau färbt.

Eine Analyse des salzsauren Salzes ergab folgendes Resultat:

0.5636 g der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben 36 ccm Stickstoff bei 14° C. und 741 mm B. also:

	Berechnet	Gefunden
N	7.14	7.32 pCt.

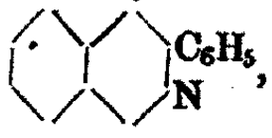
Nimmt man die Oxydation in der Hitze und mit einem Ueberschuss von Eisenchlorid vor, so entsteht eine tiefdunkle Lösung, aus der sich rasch olivengrüne, kleine Blättchen abscheiden, die sich ähnlich der in der Kälte erhaltenen Verbindung verhalten.

---

345. Eug. Bamberger und Rud. Müller: Zur Kenntniss des Phtalimids.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

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

Phtalimid ist vor längerer Zeit von S. Gabriel [1]) der Reduction unterworfen worden; indem er es in Dampfform, gemengt mit Wasserstoff, über ein stark erhitztes Gemisch von Zinkstaub und Zinkspähnen leitete, erhielt er eine krystallisirte Base der Formel $C_{15}H_{11}N$, welche später [2]) — gelegentlich der Versuche zur Synthese von Isochinolinderivaten — als 3 Phenylisochinolin,  , erkannt wurde.

[1]) Diese Berichte XIII, 1685.

[2]) Gabriel, diese Berichte XVIII, 3478.

Der im Verhältniss zur Constitution des Phtalimids complex erscheinende Bau des Phenylisochinolins und die experimentellen Bedingungen seines Entstehens lassen dasselbe als das Product eines durch die hohe Temperatur bedingten, tieferen Zersetzungsprocesses erscheinen.

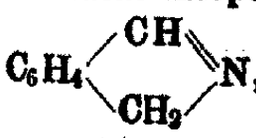
Wir bemühten uns, durch Anwendung eines weniger destructiv wirkenden Agens die primären Reductionsproducte des Phtalimids zu fixiren.

Natrium und Amylalkohol lieferte uns ein Gemenge zweier Basen, von denen die eine sicher, die andere höchst wahrscheinlich noch die acht Kohlenstoffatome des Ausgangskörpers besitzt. Ihre sehr verschiedene Basicität lieferte das geeignete Mittel zur Trennung; die stärker basische — der Formel $C_8H_{11}N$ entsprechend zusammengesetzt — ist primär und gehört ihren Reactionen nach der aliphatischen Reihe an; die zweite, deren Zusammensetzung wegen Substanzmangel leider nicht festgestellt werden konnte, ist wahrscheinlich secundär und dürfte das zunächst gebildete Umwandlungsproduct des Phtalimids darstellen, in welchem die ringförmige Atomanordnung des letzteren noch erhalten ist.

Die Base $C_8H_{11}N$ zeigte sich identisch mit einer kürzlich von H. Strassmann [1]) unter dem Namen *o*-Xylylamin beschriebenen, welche ihrer Entstehung gemäss durch die Formel $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2 . NH_2\\CH_3\end{smallmatrix}$ wiederzugeben ist und — unter Benutzung der von dem Einen [2]) von uns unlängst vorgeschlagenen Nomenclatur — als *o*-Tolubenzylamin zu bezeichnen wäre; Strassmann erhielt sie nach der eleganten Methode Gabriels aus *o*-Xylylbromid und Phtalimidkalium.

Die Wirkung des Natriums auf Phtalimid ist also eine ringsprengende, wie es folgendes Schema zeigt:

$$\underset{\text{Phtalimid.}}{C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH} \rightarrow \underset{(?)}{C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>NH} \rightarrow \underset{o\text{-Tolubenzylamin.}}{C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2 . NH_2\\CH_3\end{smallmatrix}}$$

Der als Zwischenkörper angenommene, mit einem Fragezeichen versehene Körper, welcher als Dihydroderivat eines isomeren Indols,  , betrachtet werden kann, liegt wahrscheinlich in der zweiten, schwächeren Base vor, welche das *o*-Tolubenzylamin begleitet. Dieselbe ist nicht wie dieses im Stande, sich mit Kohlensäure und Essigsäure zu verbinden, löst sich aber in verdünnten Mineralsäuren auf und wird durch Alkalien als intensiv, zugleich nach Chinolin und

[1]) Diese Berichte XXI, 577.

[2]) Bamberger, diese Berichte XX, 1703, 1710.

Coniin riechendes Oel wieder abgeschieden; sie ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und wird durch salpetrige Säure in ein gelbes öliges Nitrosoproduct übergeführt, welches die Liebermann'sche Reaction der Nitrosamine in ausgezeichneter Weise besitzt.

Diese Eigenschaften und die Entstehungsweise lassen uns in ihr die Zwischenstufe vermuthen, welche das Phtalimid beim Uebergang in o-Tolubenzylamin zu passiren hat.

Die beiden Basen entstehen nur in äusserst geringer Menge; die Ausbeute dürfte wenig mehr als ein halbes Procent betragen. Gleichzeitig entstehende, nicht basische Producte haben wir nicht untersucht.

Die Entstehung von *o*-Tolubenzylamin ist für die Constitutionsformel des Phtalimids ohne Bedeutung; sie ist mit der symmetrischen wie mit der unsymmetrischen gleich gut vereinbar.

o-Tolubenzylamin $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . NH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$

Je 6 g Phtalimid wurden in 150 g Amylalkohol gelöst und mit 12 g Natrium in der früher in den Untersuchungen über Hydronaphtylamine beschriebenen Weise behandelt; die Flüssigkeit macht eine eigenthümliche Reihe von Farbenwandlungen durch: von Gelb durch Purpurroth zum Fleischroth; zum Schluss wird sie wieder Gelb; in Folge des bei der Reaction gebildeten Wassers trübt sie sich. Auch hier entweichen Ströme von Ammoniak, welche wohl zum Theil auf eine Spaltung des Imids in Phtalsäure und Ammoniak zurückzuführen sind. Die Isolirung der Basen erfolgte in bekannter Weise. Man erhält dieselben nach dem Abdestilliren des Aethers als dunkelbraunes, höchst unangenehm riechendes Oel, welches durch Behandeln mit Kohlensäure in ätherischer Lösung in seine Gemengtheile zerlegt wurde. *o*-Tolubenzylamin scheidet sich dabei als zäher, nach einiger Zeit zu einem Nadelbrei erstarrender Syrup in Form des Carbonats ab, die zweite Base verbleibt als solche im Aether; man giesst die Lösung von dem schweren Syrup ab, dessen Erstarren man nicht erst abwartet, wäscht denselben mit Aether, löst ihn in sehr verdünnter Essigsäure, schüttelt, um Spuren der schwächeren Base zu entfernen, mit Aether aus und fällt das *o*-Tolubenzylamin als gelbbraunes Oel durch Natronlauge.

Es destillirt unter einem Druck von 718 mm bei 201°; Strassmann giebt 202° an, ohne die Höhe des Barometerstandes mitzutheilen. Bei 105 mm Druck beobachteten wir den Siedepunkt 125°.

Es geht als farbloses, wasserhelles, benzylaminartig riechendes Oel über, das — auf einem Uhrglas ausgebreitet — in kurzer Zeit zu schönen glasglänzenden Nadeln des kohlensauren Salzes erstarrt. In kaltem Wasser ist es wenig, leichter in heissem löslich. Es zeigt die Carbylaminreaction. Die Analyse der freien Base, welche von

Strassmann nicht ausgeführt wurde, ergab zur Formel $C_8H_{11}N$ stimmende Werthe:

0.1844 g gaben 0.4891 g Kohlensäure und 0.1568 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{11}N$	Gefunden
C	79.34	79.7 pCt.
H	9.1	9.4 »

Das salzsaure Salz — in Wasser sehr leicht löslich — krystallisirt in glasglänzenden, langen Nadeln.

Das Pikrat scheidet sich auf Zusatz von Pikrinsäurelösung zur Lösung der Base als gelbe Trübung ab, welche nach kurzer Zeit zu stark glänzenden, netzartig verzweigten Nadeln erstarrt — in derselben Weise wie wir dies bei einem von Hrn. Strassmann freundlichst überlassenen Präparat beobachteten; das Salz zersetzt sich zwischen 205 und 220° unter Schwarzfärbung ohne zu schmelzen. Strassmann bemerkt, dass es sich »über 170°« zersetze, ohne zu schmelzen.

Zur weiteren Identificirung haben wir auch das sulfocarbaminsaure Salz dargestellt, welches sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur ätherischen Lösung der Base als Brei weisser kleiner Nädelchen ausscheidet; es zeigte den Schmelzpunkt 114°; ein mit Strassmann'scher Substanz von uns in gleicher Weise dargestelltes Präparat schmolz bei 114—115°.

Das Sulfocarbaminat liefert beim Kochen der alkoholischen Lösung unter Schwefelwasserstoffentwicklung den entsprechenden, in weissen Nadeln krystallisirenden Thioharnstoff, der bei 148° schmilzt.

Base $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NH$ (?)

Die zweite, schwächere Base war im ätherischen Filtrat des kohlensauren *o*-Tolubenzylamins aufzusuchen; sie hinterblieb nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als braunes, widerlich riechendes Oel, welches, nachdem es zur Entfernung noch beigemengten Tolubenzylamins mit stark verdünnter Essigsäure behandelt war, durch Fractioniren im Vacuum gereinigt wurde.

Es geht als wasserhelles, sehr charakteristisch nach Chinolin und zugleich etwas nach Coniin riechendes Liquidum über, welches leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die Fichtenspahnreaction zeigt es nicht. Das salzsaure Salz krystallisirt in silberweissen Blättern, welche in kaltem Wasser sehr viel schwieriger löslich sind, als in heissem; starke Salzsäure fällt es aus wässeriger Lösung in glänzenden Blättchen.

Das Chloroplatinat scheidet sich zunächst als gelbes Oel ab, das nach kurzem Stehen zu orangegelben, glänzenden Nadeln erstarrt; es ist in kaltem Wasser ziemlich schwierig, sehr leicht in heissem löslich;

durch Verdunstung erhält man es in kurzen, dicken, glasglänzenden Prismen.

Natriumnitrit, zur sauren Lösung der Base gesetzt, scheidet ein Nitrosoderivat als gelbes Oel ab, welches die Liebermann'sche Reaction giebt.

Wir verfügten leider über so wenig Substanz, dass wir weder eine Analyse, noch eine auch nur annähernd genaue Siedepunktsbestimmung vornehmen konnten. Vielleicht genügen aber die obigen Angaben, um die Base später im gegebenen Falle identificiren zu können.

---

346. Eug. Bamberger und M. Althausse: Ueber α-Tetrahydronaphtylamin.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.)

[V. Mittheilung über Hydronaphtylamine.]

Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der vorhergehenden Abhandlung[1]) ist der Nachweis geliefert worden, dass der aromatische Typus des α-Naphtylamins in Folge der Aufnahme von vier Wasserstoffatomen keine wesentliche Aenderung erleidet; ein Vergleich der hydrirten Base und ihrer Derivate mit den entsprechenden Muttersubstanzen lässt einen Einfluss des Hydrirungsprocesses höchstens in den physikalischen Constanten erkennen.

Auch das Verhalten gegen salpetrige Säure stellt das α-Tetrahydronaphtylamin in die Reihe der aromatischen Basen. Dasselbe wird unter normalen Reactionserscheinungen in ein vierfach hydrirtes Diazoderivat übergeführt, dass sich seinem ganzen Verhalten nach als Analogon gewöhnlicher Diazoverbindungen erweist, während die isomere β-Base unter den nämlichen Bedingungen durch salpetrige Säure gar keine Veränderung erleidet[2]).

Die Untersuchung des hydrirten α-Diazonaphtalins und seiner Derivate habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Bordt ausgeführt, die Resultate sollen später mitgetheilt werden. Hier mag nur das auf normalem Wege daraus zu erhaltende

α-Tetrahydronaphtol, $C_{10}H_{11}(OH)$,

Erwähnung finden, in welchem sich — wie nicht anders zu erwarten war — die chemischen Eigenschaften des gewöhnlichen Naphtols zum grössten Theil wiedererkennen lassen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1786.

[2]) Diese Berichte XXI, 1115.

Zur Darstellung desselben wird ein Molekül α-Tetrahydronaphtylamin in etwas mehr als ein Molekül stark verdünnter Schwefelsäure eingetragen und der dadurch ausgeschiedene Krystallbrei des Sulfats unter sorgfältiger Kühlung — so dass die Temperatur 2 bis 3° nicht übersteigt — tropfenweis und unter Umrühren mit der verdünnten Lösung von einem Molekül Natriumnitrit versetzt. In dem Maass, als die Diazotirung fortschreitet, lösen sich die Krystalle des schwefelsauren Salzes zu einer gelbrothen, mit etwas schwarzbraunem Harz durchsetzten Flüssigkeit auf, welche alle bekannten Reactionen aromatischer Diazosalzlösungen zeigt. Zur Umwandlung in Hydronaphtol setzt man nach halbstündigem Stehenlassen noch etwas mässig concentrirte Schwefelsäure (1 : 1) hinzu, kocht bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung und sendet einen Dampfstrom durch die Flüssigkeit, welcher das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Reactionsproduct in farblosen, schnell zu silberweissen Blättchen erstarrenden Oeltröpfchen fortführt. Das Destillat wird — ohne dass vorher filtrirt wird — bis zur Erschöpfung an gelöster Substanz, d. h. zwei- bis dreimal ausgeäthert, der Aetherrückstand in verdünnter Natronlauge gelöst und das Hydronaphtol als krystallinischer, weisser Niederschlag durch Kohlensäure wieder ausgefällt. In diesem Zustande ist es bereits chemisch rein; es zeigt den richtigen Schmelzpunkt und geht bei der Destillation vom ersten bis zum letzten Tropfen unzersetzt innerhalb eines halben Grades über.

α-Tetrahydronaphtol schmilzt bei 68.5—69° und siedet bei 264.5 bis 265° unter einem Druck von 705 mm; die überdestillirende Flüssigkeit erstarrt zu grossen, silberweissen, naphtalinähnlichen Tafeln, welche starken Phenolgeruch besitzen und sich durch den Sauerstoff der Luft bald oberflächlich rosa färben. In den organischen Solventien ist es äusserst leicht, schwieriger in heissem, noch weniger in kaltem Wasser löslich. Aus alkoholischen Lösungen scheidet es sich in der Regel als Oel ab, welches nach einiger Zeit zu grossen Krystallaggregaten erstarrt; öffnet man dieselben vorsichtig, so findet man prachtvolle Drusen-Hohlräume, welche von glänzenden, dicken, silberweissen Tafeln durchzogen sind. Hr. Professor Groth hatte die Güte, die krystallographischen Constanten des Hydronaphtols in seinem Institut bestimmen zu lassen. Die von Hrn. Jürgenson freundlichst ausgeführten Messungen ergaben folgendes

Krystallsystem, monosymmetrisch:

Rectanguläre Tafeln der Combination:

$$a = \{100\}\ \infty P \infty\,,\quad b = \{010\}\ \infty \breve{P} \infty\,,\quad c = \{001\}\ oP\,.$$

Einmal wurde eine kleine matte Fläche einer Hemipyramide beobachtet.

Gemessen:

a : b = 90° C.
a : c = 80° C.
a : o = 65½° C.

Vollkommen spaltbar nach a {100}.

Durch die Spaltungsfläche treten beide optische Axen mit kleinem Winkel aus, ihre Mittellinie ist wenig geneigt zur Normale der Platte.

Die wässrige Lösung des hydrirten α-Naphtols giebt mit Chlorkalk eine schwache, gelblichweisse Trübung, welche sich beim Kochen der Flüssigkeit zu Flocken zusammenballt, während aus nichthydrirtem α-Naphtol unter gleichen Bedingungen eine tief violette Färbung entsteht.

Eisenchlorid wirkt auf Hydronaphtol zunächst gar nicht ein; erst nach kurzem Stehen, schneller beim Erwärmen trübt sich die Lösung; beim Kochen färbt sie sich gelbroth und es scheiden sich gelblichweisse Flocken (vielleicht Dinaphtol) ab.

Die Analyse der aus Alkohol krystallisirten, exsiccatortrockenen Substanz ergab zur Formel $C_{10}H_{11}(OH)$ stimmende Werthe.

0.2244 g gaben 0.6633 g Kohlensäure und 0.166 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gefunden
C	80.81	80.62 pCt.
H	8.11	8.21 »

Constitution des α-Tetrahydronaphtylamins.

Die im Vorhergehenden gegebene Charakteristik, welche noch durch spätere Mittheilungen ergänzt werden wird, lässt im α-Tetrahydronaphtylamin die wesentlichen Eigenschaften des gewöhnlichen α-Naphtylamins wiedererkennen. Der Grund dieser Thatsache ist in der eigenthümlichen Vertheilung der additionell eingeführten Wasserstoffatome gefunden worden. Während dieselben beim Eintritt in das Molekül des β-Naphtylamins[1]) den amidhaltigen Ring aufsuchen, bevorzugen sie in der α-Reihe den anderen.

Wir haben zunächst durch die Wirkungsart des Broms festgestellt, dass α-Tetrahydronaphtylamin nicht partiell hydrirt ist, mit anderen Worten, dass die vier fraglichen Wasserstoffatome nur einem seiner beiden Ringe angehören, indem wir uns dabei auf die kürzlich von Bamberger und Lodter[2]) über das Verhalten partiell hydrirter Substanzen mitgetheilte Unterstützung stützten; wir haben dann in zweiter Linie — durch Erforschung der Oxydationsproducte — ermittelt, welcher der beiden Ringe des Naphtylaminmoleküls, der stickstofffreie oder der stickstoffhaltige, der Träger der zugeführten Wasserstoffatome ist.

[1]) Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 1121.
[2]) Diese Berichte XXI, 836.

Das Verhalten gegen Brom

ist in der α- und β-Reihe wesentlich verschieden. Während β-Tetrahydronaphtylamin von demselben nicht oder doch nur sehr wenig angegriffen wird, wirkt das Halogen auf die α-Base sehr energisch ein. Auch hier wurde mit dem schön krystallisirenden Acetylderivat operirt. Lässt man zu einer Cloroformlösung, welche 0.5 g desselben enthält, 0.42 g Brom — ebenfalls mit Chloroform verdünnt — unter sorgfältiger Kühlung und Umrühren hinzutropfen, so verschwindet die Farbe desselben momentan. Die angegebenen Zahlen entsprechen dem Verhältniss gleicher Moleküle; weitere Brommengen werden nicht absorbirt. Obwohl ein Abrauchen von Bromwasserstoffsäure nicht bemerkbar ist, zeigt doch die Prüfung der vollkommen farblosen Chloroformlösung, welcher durch Schütteln mit verdünnter Soda reichliche Quantitäten Bromwasserstoff entzogen werden können, dass das Brom substituirend eingetreten ist. Zum Schluss wird die Lösung mit alkalischem Wasser durchgeschüttelt, die Chloroformschicht abgehoben und verdunstet. Es hinterbleiben wasserhelle, glasglänzende, stark lichtbrechende Prismen, welche in Alkohol leicht, in Benzol etwas schwerer löslich sind und bei 181° schmelzen.

Die Analyse führte zur Formel eines einfach gebromten Tetrahydroacetnaphtalids.

0.2710 g gaben 0.1887 g Bromsilber entsprechend 0.08029 g Brom.

Ber. für $C_{12}H_{14}NOBr$		Gefunden
Br	29.7	29.6 pCt.

Der brombaltige Körper ist also ein Substitutionsproduct; dass keine Addition stattgefunden, zeigt auch die Behandlung mit alkoholischem Kali, durch welches keine Bromwasserstoffsäure eliminirbar ist.

Diese Thatsache führt zu dem Schluss, dass alle vier Wasserstoffatome einem der beiden Benzolkerne der hydrirten Base angehören; dass dieser eine der stickstofffreie ist, geht eindeutig aus dem

Verhalten bei der Oxydation

hervor.

12 g salzsaures Salz werden in etwa 300 g Wasser gelöst, mit 18 g Soda versetzt und die Flüssigkeit, welche die Base in Oeltropfen suspendirt enthält, unter Kühlung mit kaltem Wasser, so dass die Temperatur nicht über 8—10° steigt, mit einer 4procentigen Permanganatlösung versetzt — derart, dass neues Oxydationsmittel erst folgt, wenn das frühere verbraucht ist.

Die violette Farbe verschwindet anfangs momentan, später langsamer. Sobald sich dieselbe nach ein- bis zweistündigem Stehen nicht mehr ändert, ist der Process als beendet anzusehen. Man verbraucht

unter den angegebenen Bedingungen etwa 60—65 g Permanganat. Während der Reaction wird Ammoniak entbunden, beim Erwärmen der Flüssigkeit nach Beendigung der Operation leicht nachweisbar.

Zur Isolirung der Oxydationsproducte verfährt man in folgender Weise: nachdem der Braunstein durch Aufkochen der Flüssigkeit zusammengeballt ist, wird er auf einem Colirtuch gesammelt und durch vier- bis fünfmalige Extraction mit siedendem Wasser von den ihm hartnäckig anhaftenden Salzen befreit; die vereinigten Filtrate werden mit Salzsäure neutralisirt und unter Zusatz von Thierkohle, welche der braunen Lösung die färbende Materie fast vollständig entzieht, stark eingeengt. Nachdem die filtrirte Flüssigkeit alkalisch gemacht und zur Wiedergewinnung der der Oxydation entgangenen Hydrobase ausgeäthert ist, wird sie angesäuert und so oft mit Aether erschöpft, bis derselbe nichts mehr aufnimmt; da derselbe die zu isolirende Säure schwieriger löst als Wasser, so muss die Extraction sehr oft — bei den von uns innegehaltenen Concentrations- und Mengenverhältnissen etwa 30 Mal — wiederholt werden. Der Aether nimmt von den beiden bei der Oxydation gebildeten Säuren die eine vollständig, die andere nur in äusserst winzigen Mengen auf, so dass auf diesem Wege eine fast quantitative Trennung derselben erreicht werden kann. Der Aetherrückstand bildet einen gelb, bisweilen braun gefärbten Krystallkuchen, aus glänzenden, feinen Nadeln bestehend, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle — man muss dieselbe längere Zeit einwirken lassen — chemisch rein erhalten werden können. Man gewinnt auf diese Weise glasglänzende, wasserhelle Prismen, welche häufig — den Blattadern nicht unähnlich — auf einem längeren Stiele nach verschiedenen Richtungen aufgewachsen sind; bisweilen werden auch halb durchsichtige Blättchen oder Tafeln erhalten, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung in ein Aggregat feiner Nadeln auflösen lassen. In kaltem Wasser sind sie schwierig, in heissem leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 149—149.5°, der Erstarrungspunkt bei 144°.

Die Substanz ist eine starke Säure und zwar — wie die Untersuchung ihrer Salze ergab — zweibasisch. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{10}O_4$.

0.1832 g (bei 100° getrocknet) gaben 0.3286 g Kohlensäure und 0.1137 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}H_4$	Gefunden
C	49.31	48.92 pCt.
H	6.85	6.89 »

Das Silbersalz wird durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des beim Verdunsten in glänzenden langen Nadeln krystallisirenden Ammoniumsalzes als weisser, lichtbeständiger, wasserfreier Niederschlag erhalten, der aus Wasser, worin er sehr schwer löslich ist, beim

Verdunsten in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirt. Die Zusammensetzung desselben beweist, dass die Säure zweibasisch ist.

0.1314 g (bei 100° getrocknet) gaben 0.0946 g Kohlensäure und 0.0274 g Wasser und 0.0787 g Silber[1]).

Ber. für $C_4H_8O_2<^{COOAg}_{COOAg}$		Gefunden
C	20.00	19.63 pCt.
H	2.22	2.31 »
Ag	60.00	60.04 »

Sehr charakteristisch ist das Kupfersalz der Säure. Es fällt beim Versetzen einer neutralen Salzlösung mit Kupfersulfat als blaugrüner, völlig homogener Niederschlag aus; nach ein- bis zweitägigem Stehen bemerkt man in demselben tief himmelblaue, körnige, schwere Kryställchen, besonders deutlich beim Umschütteln, wobei sich die letzteren in Folge ihres grösseren specifischen Gewichts zuerst in der Mitte des Bodens ansammeln. Nach weiteren drei bis vier Tagen hat sich der gesammte blaugrüne Niederschlag in diese himmelblauen Krystallkörner umgewandelt. Zum Zweck der Analyse wurden sie zwischen Filtrirpapier lufttrocken gepresst. Beim Erhitzen nehmen sie wieder die ursprüngliche, blaugrüne Farbe an unter gleichzeitigem Verlust von zwei Molekülen Krystallwasser.

0.2774 g verloren, auf 120° erhitzt, 0.0409 g Wasser.

Ber. für $C_6H_8O_4Cu + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	14.79	14.74 pCt.

Das entwässerte Salz besass den der Formel $C_6H_8O_4Cu$ entsprechenden Metallgehalt.

0.12 g gaben 0.046 g Kupferoxyd entsprechend 0.03673 g.

Ber. für $C_6H_8O_4Cu$		Gefunden
Cu	30.57	30.6 pCt.

Zusammensetzung der Säure und ihrer Salze, Schmelzpunkt, Krystallhabitus, Löslichkeit und die eigenthümliche, durch Aufnahme zweier Moleküle Krystallwasser bedingte Farbenänderung des Kupfersalzes beweisen, dass die durch Oxydation von α-Tetrahydronaphtylamin erhaltene Säure normale Adipinsäure,

$$\begin{matrix} CH_2 . CH_2 . COOH \\ CH_2 . CH_2 . COOH \end{matrix},$$

ist, welche besonders durch die neuerdings ausgeführte Untersuchung von Dieterle und Hell[2]) eine so scharfe Charakteristik erfahren hat,

---

[1]) Durch Zurückwägen des Schiffchens bestimmt.

[2]) Diese Berichte XVII, 2221.

dass der Identitätsnachweis mit voller Sicherheit erbracht werden konnte[1]).

Wir haben eine längere Versuchsreihe angestellt, in welchen Concentrations- und Mengenverhältnisse des Oxydationsmittels in mannigfacher Weise variirt wurden, um eine möglichst ergiebige Ausbeute an Adipinsäure zu erzielen, ohne dieselbe jedoch über 15 bis 18 pCt. der Menge des verwendeten Hydronaphtylaminsalzes steigern zu können. Als günstigste Verhältnisse ergaben sich 50—56 g Kaliumpermanganat auf 12 g salzsaure Base. Da die Bereitung der letzteren eine einfache und wenig kostspielige Operation ist, dürfte dieselbe künftighin die empfehlenswertheste[2]) Quelle zur Darstellung der Adipinsäure sein — um so mehr, als man die Säure nach dieser Methode ohne Mühe chemisch rein erhält. Das einzige Bedenken liegt in der etwas zeitraubenden und unbequemen Aetherextraction; man wird dieselbe aber leicht umgehen können, wenn man die Adipinsäure in Form des Calciumsalzes von der gleichzeitig gebildeten und später zu erwähnenden Oxalsäure trennt. Der Weg, den man einzuschlagen hätte, ist vorgezeichnet: man säuert das nach vorangegangener Neutralisation eingeengte Braunsteinfiltrat mit Essigsäure an, fällt die Oxalsäure mittelst Calciumacetat, concentrirt und scheidet die Adipinsäure durch Zusatz von Salzsäure ab; der geringe in Lösung verbleibende Rest kann der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden.

Wir haben nachgeforscht, ob sich in den durch Aether extrahirbaren Oxydationsproducten des hydrirten α-Naphtylamins Begleiter der Adipinsäure auffinden lassen. Die vom Aether aufgenommene Krystallmasse wurde deshalb einer systematisch fortgesetzten fractionirten Krystallisation unterworfen, ohne dass es gelungen wäre — abgesehen von Spuren Oxalsäure — eine zweite Säure zu isoliren; die letzte, nur wenige Cubikcentimeter betragende Mutterlauge, welche nach Abscheidung von vier Krystallanschüssen reiner Adipinsäure hinterblieb, enthielt zwar eine Säure, welche bei der Resorcinschmelze deutliche Fluoresceïnreaction gab; ob dieselbe aber Phtalsäure war, gestatteten die Spuren, die überhaupt gebildet waren, nicht zu entscheiden. Sicher ist, dass letztere, wenn überhaupt, dann nur in verschwindendem Maasse entsteht. Möglich auch, dass diese eventuell gebildete Phtalsäure auf einen geringen Gehalt des verwendeten Tetra-

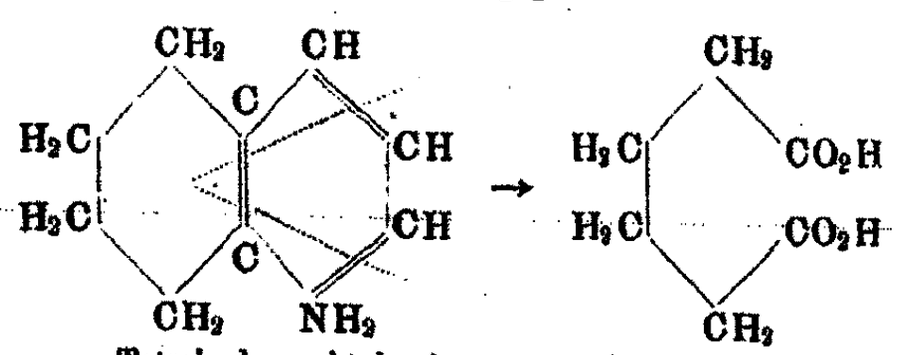
---

[1]) Nach einer von Hrn. Prof. Groth auf meine Bitte vorgenommenen Untersuchung gehören die Krystalle der Adipinsäure dem asymmetrischen System an; ich bin im Begriff, flächenreichere Krystalle zur Bestimmung des Axenverhältnisses zu ziehen.

[2]) Ich kenne zwar die Adipinsäuredarstellung aus Fetten mittelst Salpetersäure nicht aus eigener Erfahrung; nach der Beschreibung zu urtheilen scheint aber obige Methode den Vorzug zu verdienen.

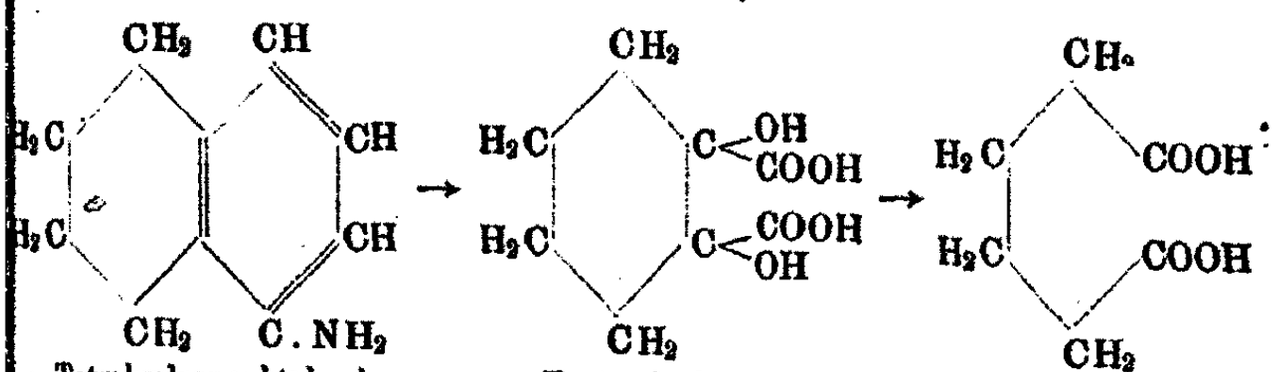
hydronaphtylamins an gewöhnlichem α-Naphtylamin zurückzuführen ist, da wir für Oxydationszwecke nur einmal fractionirtes Material zu benutzen pflegten.

Der Abbau des hydrirten α-Naphtylamins zu Adipinsäure ist ein strenger Beweis, dass die durch das Natrium eingeführten Wasserstoffatome sich an den stickstofffreien Benzolkern des Naphtylaminmoleküls angelagert haben. Der Oxydationsprocess, welcher summarisch in folgendem Schema wiedergegeben ist:



α-Tetrahydronaphtylamin → Adipinsäure

ist vielleicht — unter der Annahme intermediär entstehender Tartrophtalsäure — in zwei Phasen aufzulösen [1]):



α-Tetrahydronaphtylamin → Tartrophtalsäure → Adipinsäure.

Die Adipinsäure ist bisher noch nicht aus Körpern erhalten worden, welche sicher als Benzolderivate erkannt sind.

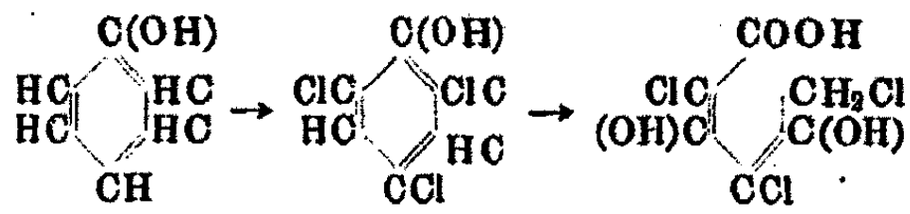
Eine Sprengung des aromatischen Ringes unter Verlust von einem oder zwei Kohlenstoffatomen, welche zur Bildung von fünf- und viergliedrigen offenen Ketten führt, ist mehrfach verwirklicht worden; sie liegt z. B. in dem Abbaudes Phenols zu Trichlorphenomalsäure und demjenigen des Brenzcatechins zu Carboxytartronsäure vor; noch andere hierher gehörige Fälle hat kürzlich Hantzsch [2]) citirt.

---

[1]) Diese Vermuthung soll später einer experimentellen Prüfung unterzogen werden. Ich habe versucht, die Tartrophtalsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Adipinsäure überzuführen, habe dabei jedoch nur Oxalsäure erhalten. Der Versuch ist nur mit sehr geringen Substanzen ausgeführt worden. Tartrophtalsäure ist gegen Permanganat ziemlich beständig und wird davon erst bei längerem Erwärmen angegriffen. Bamberger.

[2]) Diese Berichte XX, 2780.

Eine Sprengung des Benzolringes ohne gleichzeitige Kohlenstoffeinbusse ist dagegen nur einmal ausgeführt worden: von Hantzsch[1]), welcher durch Einwirkung von Chlor auf Phenol eine von ihm als Trichlordioxyamenylcarbonsäure bezeichnete Säure erhielt, deren Bildung er durch folgende Bilderreihe veranschaulicht:



Ohne die sinnreiche Interpretation der ringsprengenden Wirkung des Chlors anzweifeln zu wollen — sie scheint mir im Gegentheil sehr viel für sich zu haben — scheint mir doch der Constitutionsbeweis des als Trichlordioxyamenylcarbonsäure COOH. CCl:C(OH). CCl:C(OH). CH_2Cl angesprochenen Körpers nicht mit demjenigen Grade der Sicherheit erbracht zu sein, welcher für eine so wichtige Frage wünschenswerth wäre, wie es die ohne Kohlenstoffverlust sich vollziehende Auflösung des Benzolringes ist. So führt Hantzsch z. B. als einziges Argument dafür, dass der fragliche Körper eine echte Säure und kein stark saures Phenol ist, die Aetherificirbarkeit desselben mittels Salzsäure in methylalkoholischer Lösung an, während doch auch manche Phenole[2]) oder — vorsichtiger gesagt — manche Körper, die keine echten Säuren sind, unter solchen Bedingungen ihren Wasserstoff gegen Alkyle auszutauschen im Stande sind.

Man wird es also nicht für überflüssig halten, die Adipinsäurebildung aus einem Naphtalinabkömmling als zweites Beispiel der ohne Kohlenstoffentziehung erfolgenden Sprengung des Benzolringes der Hantzsch'schen Beobachtung über die Einwirkung des Chlors auf Phenol an die Seite zu stellen, da hier ein sicherer Nachweis dieser Ringsprengung vorliegt — in demselben Maasse sicher, als es die Constitutionsformel der Adipinsäure ist, an deren Richtigkeit nach der Wislicenus'schen Synthese aus β-Jodpropionsäure wohl nicht gezweifelt werden darf.

In der Auflösung des Benzolringes zu einer offenen, sechsgliedrigen Kette wird man auch den ersten analytischen Nachweis für die Thatsache erblicken, dass das Benzolmolekül ein ringförmig geschlossenes System von sechs miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen darstellt; denn die bisherigen sehr zahlreichen Beweise waren

---

[1]) Diese Berichte XX, 2785.

[2]) z. B. Phloroglucin, welches durch Einleiten von Salzsäure in seine alkoholische Lösung in den Diäthyläther übergeführt wird (Will und Albrecht, diese Berichte XVII, 2107); ferner β-Naphtol, das mittels Schwefelsäure und Alkohol quantitativ ätherificirt wird.

entweder direct synthetische — wie die Mesitylenbildung aus Aceton und viele andere unter gleichem Gesichtspunkt zu betrachtende Processe — oder aber indirecte — wie der Symmetrienachweis der sechs Benzolwasserstoffatome, welcher erst in zweiter Linie zu der Annahme eines sechsgliedrigen Ringsystems geführt hat.

Die Bildung der Adipinsäure aus dem hydrirten Naphtalinmolekül ist für die Theorie des Benzols auch in anderer Beziehung von Bedeutung: sie ist eine sichere Gewähr, dass das sechsfach hydrirte Benzol in der That identisch mit Hexamethylen ist und ergänzt so — auf analytischem Wege — jene synthetischen Processe der Succinylobernsteinsäure — und Phloroglucintricarbonsäurebildung, welche v. Baeyer als Beweismittel für die Thatsache der Identität jener beiden Kohlenwasserstoffe zu verwerthen gewusst hat.

Adipinsäure ist nicht die einzige Säure, welche aus dem Zerstörungsprocess des α-Tetrahydronaphtylamins hervorgeht. Zur Isolirung der anderen wurde die mit Aether erschöpfend behandelte Flüssigkeit neutralisirt, eingeengt und mit Kupfersulfat versetzt, welches aus verdünnter Lösung allmählich, aus concentrirter sofort einen blaugrünen, krystallinischen Niederschlag abscheidet. Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff u. s. w. werden zwei durch verschiedene Löslichkeit in Wasser unterschiedene, schön krystallisirende Substanzen isolirt; die schwerer lösliche erwies sich als saures Kaliumoxalat, die leichter lösliche, welche wasserhaltig bei 101.5°, wasserfrei bei 189.5° schmilzt, als Oxalsäure [1]). Letztere wurde analysirt:

0.5139 g verloren über Schwefelsäure 0.147 g Wasser.

Ber. für $(COOH)_2 + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	28.57	28.6 pCt.

0.207 g entwässerte Substanz gaben 0.1984 g Kohlensäure und 0.0413 g Wasser.

Ber. für $(COOH)_2$		Gefunden
C	26.66	26.14 pCt.
H	2.22	2.21 »

Die Oxalsäure bildet sich in etwa gleicher Menge wie Adipinsäure; die bisher ausgeführten, variirenden Versuche haben an dieser Thatsache nichts wesentliches ändern können.

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit darf wohl auf die merkwürdige Thatsache hingewiesen werden, dass in keinem der gebräuchlicheren Lehrbücher, welche mir gerade zur Hand sind, (Richter, Fittig, Beilstein, Kolbe, Roscoe-Schorlemmer) der Schmelzpunkt der Oxalsäure, der genau bei 101.5° liegt, angegeben ist. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt bei 189.5°, also noch höher, als ihn Staub und Smith (diese Berichte XVII, 1742) angegeben haben, welche 186—187° beobachteten.

Nachdem das verschiedene Verhalten der beiden vierfach hydrirten Naphtylamine auf die verschiedene Vertheilung der additionellen Wasserstoffatome zurückgeführt war, drängte sich die Frage auf, ob der Grad von Festigkeit, mit welcher dieselben den Kohlenstoffatomen anhaften, in beiden Reihen nicht ebenso ungleich sei, wie ihr Einfluss auf die chemische Signatur der isomeren Basen.

In der That zeigte sich bei Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Rud. Müller ausgeführt habe, dass die glatte Entfernung der durch das Natrium zugeführten Wasserstoffatome — der umgekehrte Process der Hydrirung — in der β-Reihe nicht ausführbar ist, während die Rückbildung des α-Naphtylamins aus seinem Hydroderivat keinen Schwierigkeiten begegnet. Man erhält das erstere allerdings nicht als solches, sondern in Form des bekannten, amorphen Oxydationsproductes, des Naphtameïns, welches sich so leicht aus der genannten Base bildet.

Man kann die Wegoxydation der addirten Wasserstoffatome sehr hübsch beobachten, wenn man zwei Lösungen, welche die salzsauren Salze des hydrirten und des nicht hydrirten α-Naphtylamins enthalten, gleichzeitig mit Platinchlorid versetzt und erwärmt; die letztere scheidet sofort Naphtaméin aus, die erstere bleibt zunächst klar, trübt sich aber bald und nach einiger Zeit ist auch hier ein schwarzvioletter Niederschlag abgeschieden, welcher durch Chloroform in metallisches Platin und in Naphtaméin geschieden werden kann, dessen Eigenschaften mit denjenigen des aus nicht hydrirter Base erhaltenen Körpers übereinstimmten.

Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei Anwendung von Eisenchlorid.

Auch Oxalsäure scheint als oxydirendes Agens die vier Wasserstoffatome entfernen zu können; wenigstens tritt beim Kochen der wässrigen Lösung von oxalsaurem Tetrahydronaphtylamin unter Oelabscheidung der intensive Geruch des Naphtylamins auf und die entweichenden Wasserdämpfe reduciren ammoniakalische Silberlösung.

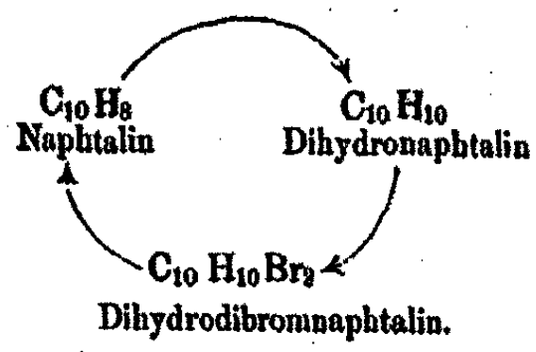
Wir haben die Erscheinung nicht näher verfolgt.

Uebrigens tritt auch beim andauernden Kochen der wässrigen Lösung anderer α-Tetrahydronaphtylaminsalze der Geruch des α-Naphtylamins auf.

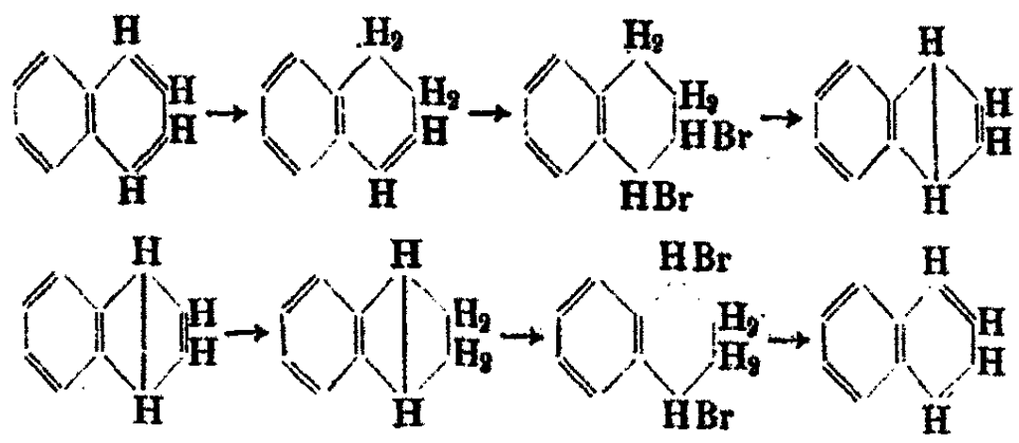
Im Anschluss an die im Vorhergehenden enthaltenen Worte über die Constitution des Benzols sei es mir gestattet, einige vor etwa einem Jahre andeutungsweis gemachte Bemerkungen [1]) weiter aus-

[1]) Diese Berichte XX, 1706.

zuführen. Ich habe damals in Gemeinschaft mit W. Lodter eine Reactionsreihe durchgeführt, welche einen Kreisprocess darstellt, dessen Anfangs- und Endglied Naphtalin ist:



Welcher Art die Bindungsform auch sei, die man in dem als Anfangsglied betrachteten Naphtalin annimmt — in dem als Endglied wiedererhaltenen müsste sie eine andere sein, vorausgesetzt, dass die Loslösung der zwei Moleküle Bromwasserstoff schrittweis vor sich geht, d. h. so, dass erst das eine und dann das andere entfernt wird; z. B. [1]):



Nun hat sich aber die Reaction der Bromwasserstoffabspaltung trotz zahlreicher Bemühungen nicht in zwei Phasen auflösen lassen; selbst als man mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis in der Kälte operirte, wurde der einen Hälfte des verwendeten Dihydronaphtalindibromids sämmtlicher Bromwasserstoff entzogen, während die andere unverändert blieb.

Diese Thatsache weist — mit demjenigen Grade von Sicherheit, der negativen Resultaten überhaupt eigen ist — darauf hin, dass gleichzeitig beide Moleküle der Säure austreten und damit gleichzeitig vier Valenzen disponibel werden, welche sich nun in jeder beliebigen Weise gegenseitig absättigen können. Es scheint mir deshalb unberechtigt, von der Thatsache der chemischen und physikalischen Identität jener beiden, in dem Kreisprocess als Anfangs- und Endglied betrachteten Naphtaline einen Rückschluss auf die Bindungsverhältnisse

[1]) Man kann obiger Bilderreihe natürlich auch ein anderes Benzolschema z. B. das von Claus zu Grunde legen.

der Kohlenstoffatome zu ziehen und etwa zu folgern, dass während der Reaction ein Bindungswechsel eintreten müsse.

Die Verhältnisse liegen hier genau so, wie sie v. Baeyer[1]) beim Dibromid der Dihydroterephtalsäure beobachtet hat und ich glaube, dass auch die Reactionserscheinungen in der Naphtalinreihe zu einem Verzicht auf ein bestimmtes Schema für die Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen in dem genannten Kohlenwasserstoff führen.

---

347. J. Volhard: Ueber die Darstellung gebromter Säuren.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Im letzten Heft dieser Berichte bespricht Hr. Hell[2]) meine Veröffentlichung über Darstellung α-bromirter Säuren[3]). Ich kann nicht umhin anzuerkennen, dass Hr. Hell in einem Punkt sich mit Recht beschwert, nämlich über meine Bemerkung, man habe damals die Eigenschaft des Phosphors, als Bromüberträger zu wirken, noch nicht gekannt[4]), denn gerade diese Eigenschaft haben Gantter und Hell[5]) in ihrer Arbeit über die Bromkorksäuren besprochen und zu erklären versucht.

Diese Arbeit war mir bekannt als ich meine Versuche begann; sie ist mir dann aus dem Gedächtniss gekommen, und als ich zwei Jahre später für die Veröffentlichung meiner Arbeit die Literatur durchsah, ist sie mir leider entgangen, weil sie im Register des Bandes XV der Berichte unter dem Namen Hell durch ein Versehen nicht aufgeführt wird und natürlich eben so wenig unter Bernsteinsäure zu finden ist. Da aber die erste Mittheilung von Hell ausgegangen war, und in derselben auf eine demnächstige Publication über die Bromirung der Bernsteinsäure und ihrer Homologen verwiesen wird[6]), so hatte ich diese unter Bernsteinsäure und Hell statt unter Korksäure und Gantter gesucht. Uebrigens hätte die Berücksichtigung dieser Abhandlung auf die Veröffentlichung meiner Arbeit keinen weiteren Einfluss äussern können, als dass ich die von Hrn. Hell beanstandete Bemerkung weggelassen hätte, denn die weiteren An-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 119.
[2]) Diese Berichte XXI, 1726.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 242, 141.
[4]) a. a. O. 144.
[5]) Diese Berichte XV, 142.
[6]) Diese Berichte XIV, 892.

sprüche des Hrn. Hell betreffs meines Verfahrens zur Darstellung bromirter Säuren muss ich als unberechtigt zurückweisen.

Wenn Hr. Hell behauptet, mein Verfahren sei das schon vor längerer Zeit von ihm ausgearbeitete und unterscheide sich von diesem nur dadurch, dass ich die Materialien in einem etwas anderen als dem von ihm vorgeschlagenen Verhältniss anwende, so entspricht das dem Sachverhalt durchaus nicht.

Früher wurde die zu bromirende Säure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr auf hohe Temperatur erhitzt; Hr. Hell hat beobachtet, dass durch die Gegenwart von Phosphorbromiden die Bromirung ganz wesentlich erleichtert wird, so dass es genügt, die Röhren im Wasserbad zu erhitzen. Die Einführung des Phosphors zum Zweck der Bromirung, dies soll in keiner Weise bestritten werden, verdankt man also Hrn. Hell. Ein brauchbares Darstellungsverfahren hat derselbe jedoch nicht angegeben: er hat nicht versucht, das zugeschmolzene Rohr zu beseitigen, er hat nicht die Bedingungen ermittelt, unter welchen die Reaction glatt und sicher verläuft, auch nicht die Gewichtsverhältnisse festgestellt, welche die beste Ausbeute liefern, kurz er hat alles das nicht oder nicht mit Erfolg gethan, was das Ausarbeiten eines Verfahrens ausmacht. Und eben was Hr. Hell unterlassen hat, habe ich gethan, weil ich für synthetische Versuche grössere Mengen bromirter Säuren benöthigte, ein für deren Darstellung geeignetes Verfahren aber nicht vorlag. Dass ich sodann mein Verfahren veröffentlichte, kann mir wohl nicht zum Vorwurf gereichen, nachdem zwischen der letzten diesbezüglichen Veröffentlichung des Hrn. Hell und der meinigen ein Zeitraum von 5 Jahren liegt.

Man vergleiche mein Verfahren mit dem des Hrn. Hell. Dieser bewirkt die Bromirung im zugeschmolzenen Rohr, ich im offenen Gefäss. Hr. Hell legt diesem Unterschied zwar kein Gewicht bei, denn er thut desselben in seiner Reclamation gar keine Erwähnung; es bedarf aber wohl keiner weiteren Ausführung, dass eine von Gasentwicklung begleitete Reaction, welche durch Erhitzen in geschlossenen Glasgefässen bewirkt werden muss, sich nur zu Arbeiten im kleinsten Maassstab eignet.

Hr. Hell erhält mit seinem Verfahren Mischungen von Mono- und Dibromsubstitutionsproducten mit unveränderter Säure und Anhydrid, welche präparativ bei der Bernsteinsäure gar nicht, bei der Korksäure sehr schwierig zu verarbeiten sind; im letzteren Fall entstehen noch weitere Nebenproducte, welche Gantter und Hell nicht zu entwirren vermochten. Auch mit den Fettsäuren giebt die Bromirung nach Hell, wie sie von Roser[1]) und Bischoff[2]) vorgenommen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 220, 273.
[2]) ibid. 214, 55.

wurde, Gemenge, aus denen reine Substanzen nur mit grossen Verlusten durch oft wiederholtes Fractioniren abzuscheiden sind.

Die Bromirung nach meinem Verfahren dagegen giebt bei Bernsteinsäure, wie Hell selbst neuerdings bestätigt, nur das einfach gebromte Product, und zwar, wie ich seither wiederholt bestätigt fand, die nahezu theoretische Ausbeute; auch die fetten Säuren werden danach mit fast theoretischer Ausbeute in Monobromderivate übergeführt, welche in dieser Weise sehr leicht in vollkommen reinem Zustand erhalten werden und dann zum Theil wesentlich andere Eigenschaften zeigen, als die nach dem früheren Verfahren dargestellten unreinen Verbindungen.

Das sind denn doch ziemlich erhebliche Unterschiede zwischen zwei Verfahren: das eine zum Arbeiten mit irgend grösseren Mengen nicht brauchbar und schwierig zu trennende Gemische liefernd, während das andere beliebige Mengen in Arbeit zu nehmen gestattet und reine Producte in nahezu theoretischer Ausbeute giebt.

Wenn ich gleichwohl mein Verfahren mit den Worten einführte, es sei mir gelungen, das Hell'sche Verfahren durch kleine Modificationen zu verbessern, so darf man daraus entnehmen, dass ich dem Verdienst des Hrn. Hell in weitestgehender Weise Anerkennung zu zollen bestrebt war.

---

348. P. Boessneck: Ueber die Doppelverbindungen des Acetons mit den Sulfiten aromatischer Amine.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Die Doppelverbindungen der Aldehyde mit den Sulfiten der Alkalien sind bekanntlich von Bertagnini, die entsprechenden Derivate des Acetons von Limpricht entdeckt und beschrieben worden. Wie ich aus der mir zugänglichen Literatur ersehe, sind Versuche, den Doppelverbindungen der Aldehyde und des Acetons mit den Alkalisulfiten entsprechende Körper mittelst aromatischer Amine darzustellen, nur von Schiff angestellt worden[1]). Während die Aldehyde mit Leichtigkeit die gesuchten Körper lieferten, blieben die mit Aceton angestellten Versuche fast erfolglos: »Unter Anwendung der ätherischen Lösungen wurde die Verbindung von Anilinsulfit mit Aceton in concentrisch gruppirten, glänzenden Nadeln erhalten, welche indessen nur so lange unzersetzt bleiben, als sie sich in mit schwefliger Säure gesättigtem Aether befinden. Auf eine Lage Fliesspapier gelegt, ver-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 140, 133; 144, 47.

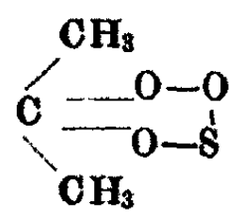
flüchtigt sich die Verbindung im Verlaufe von 24 Stunden etc.; die Acetonverbindung des Anilinsulfits scheint hiernach im unveränderten Zustande die Zusammensetzung

$$C_6H_7N . H_2SO_3 . C_3H_6O$$

zu besitzen.«

Es ist mir nicht gelungen, einen Körper von der Formel $C_6H_7N . H_2SO_3 . C_3H_6O$ zu erhalten, dagegen bildet sich mit der grössten Leichtigkeit die Verbindung $C_6H_7N . SO_2 . C_3H_6O$; diese sowie die anderen unten beschriebenen, analog zusammengesetzten Körper sind nicht nur recht beständig, sondern sie besitzen auch ein ganz ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Leitet man einen Strom von schwefliger Säure in Aceton, so wird das Gas unter starkem Erwärmen der Flüssigkeit vollständig verschluckt. Die Absorption lässt erst dann an Lebhaftigkeit nach, wenn etwa 1 Molekül Schwefligsäure auf 1 Molekül Aceton aufgenommen worden ist. Das resultirende Product scheint eine wirkliche chemische Verbindung zu sein, denn der Körper sinkt beim Eingiessen in Wasser unter und vermischt sich mit diesem erst bei heftigem Schütteln oder Erwärmen. Diese Flüssigkeit, der man wohl die Formel



ertheilen könnte, haucht beim Stehen an der Luft beständig schweflige Säure aus, beim Erwärmen zerfällt sie in ihre Bestandtheile. Mittelst dieses Körpers sind die zu beschreibenden Doppelverbindungen erhalten worden.

Aceton-Anilinsulfit: $CO(CH_3)_2 . SO_2 . C_6H_5NH_2$.

Versetzt man nach Schiff mit schwefliger Säure gesättigten Aether mit Anilin, so scheiden sich feine Blättchen von Anilinsulfit aus; fügt man zu deren Lösung einen Tropfen Aceton, so erstarrt die ganze Masse unter Erwärmen zu einem Krystallbrei des Acetonanilinsulfits, welcher aus winzigen, zu Rosetten gruppirten Nädelchen besteht, die, bei Anwendung wasserfreier Materialien, die von Schiff angegebene Constitution natürlich nicht besitzen können. Dagegen zeigt der Körper, auf diese Weise bereitet, die von Schiff angegebenen Eigenschaften: Beim Liegen an der Luft zwischen Fliesspapier verflüssigt er sich. Diese Erscheinung ist auf eine Beimengung von Anilinsulfit zurückzuführen, wodurch sich auch der von Schiff gefundene zu niedrige Gehalt an schwefliger Säure (26.1 pCt. statt 29.7 pCt.) erklärt.

Eine bessere Methode zur Darstellung der Doppelverbindung ist die folgende:

Fügt man zu dem mit schwefliger Säure gesättigten Aceton Anilin, so verwandelt sich schon der erste Tropfen unter Zischen in Krystalle, durch Zugabe von mehr Anilin gesteht die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die sich ausscheidenden weissen Blättchen werden abgesogen, mit Aceton gewaschen und im Exsiccator getrocknet, sie stellen die Verbindung

$$C_6H_5NH_2 . SO_2 . CO(CH_3)_2$$

dar.

In besser ausgebildeten Krystallen erhält man den Körper, wenn man das mit schwefliger Säure gesättigte Aceton mit etwa dem $1^1/_2$fachen Volumen Weingeist verdünnt und erst dann das Anilin hinzufügt. Die Mischung bleibt eine Zeit lang klar, beim Stehen scheidet sich die Doppelverbindung Aceton-Anilinsulfit in prächtigen, centimeterlangen, farblosen, zu Rosetten gruppirten Nadeln aus.

Analyse:

	Berechnet für $CO(CH_3)_2SO_2 . C_6H_5NH_2$	Gefunden
SO_2	29.75	30.87 pCt.
		29.31 »

Diese Verbindung ist in Aceton unlöslich, aus absolutem Alkohol kann sie umkrystallisirt werden; Wasser nimmt sie schon in der Kälte ausserordentlich reichlich auf, sie entspricht also ganz den Doppelverbindungen des Acetons mit den Sulfiten der Alkalien. In reinem Zustand ist diese wie die folgenden Verbindungen recht beständig, obgleich ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure wahrzunehmen ist. Besonders grosse Krystalle halten sich lange Zeit an der Luft, ohne eine sehr deutliche Veränderung zu zeigen. Im verschlossenen Gefäss aufbewahrt, sind sie nach Monaten unverändert.

Das Acetonanilinsulfit zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Entweichen von schwefliger Säure, durch Alkalien und Säuren tritt natürlich ebenfalls eine vollständige Zersetzung in die Constituenten ein. Ebenso zerfällt die Verbindung beim trocknen Erhitzen in ihre Bestandtheile, die sich jedoch an den kälteren Theilen des Gefässes wiederum zur ursprünglichen Substanz vereinigen.

Die Fähigkeit des Acetons, derartige Additionsproducte zu bilden, ist durch Anwendung verschiedener, zufällig sich in meinem Besitz befindlicher Basen, erprobt worden.

Aceton-Dimethylanilinsulfit: $CO(CH_3)_2 . SO_2 . C_6H_5N(CH_3)_2$.

Bringt man in mit schwefliger Säure gesättigtes Aceton Dimethylanilin, so nimmt die Flüssigkeit die Farbe des Kaliumbichromates an. Nachdem die Mischung einige Stunden der Ruhe überlassen worden

ist, findet man sie vollständig mit Krystalltafeln durchsetzt, dieselben werden abgesaugt und mit Aceton gewaschen, bis die Flüssigkeit farblos abläuft; dann werden sie im Exsiccator getrocknet und stellen wunderschöne, atlasglänzende Blättchen dar, unlöslich in Aceton, leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Analyse:

	Berechnet für $CO(CH_3)_2 . SO_2 . C_6H_5N(CH_3)_2$	Gefunden
SO_2	26.33	26.0 pCt.

Aceton-Monoäthylanilinsulfit:

$$CO(CH_3)_2 . SO_2 . C_6H_5NH . C_2H_5.$$

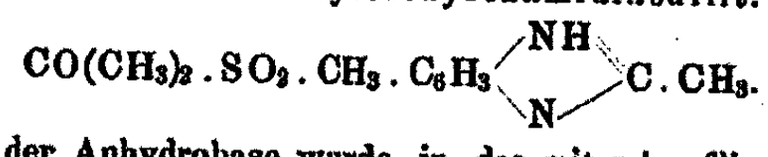
Dieser Körper zeichnet sich unter den analog zusammengesetzten Verbindungen durch die grösste Krystallisationsfähigkeit aus. Die aus schwefliger Säure, Aceton und Monoäthylanilin bestehende Mischung scheidet bei ruhigem Stehen erst nach Tagen Krystalle aus, die beim Verbleiben in der Flüssigkeit im Vergleich zu deren Volumen zu einer ausserordentlichen Grösse anwachsen.

Analyse:

	Berechnet für $CO(CH_3)_2SO_2 . C_6H_5NH . C_2H_5$	Gefunden
SO_2	26.34	25.64 pCt.
		25.91 »

Schliesslich wurde auch eine Anhydrobase zur Darstellung der Doppelverbindung verwandt.

Aceton-Aethenyltoluylenamidinsulfit:



1.5 g der Anhydrobase wurde in das mit schwefliger Säure gesättigte Aceton eingetragen, unter Zischen löste sich die Base auf, nach wenigen Minuten jedoch schon schied sich die gewünschte Doppelverbindung in glänzenden rhombischen Krystallen aus und zwar wurden 2.6 g des Körpers, das ist die theoretisch berechnete Menge, erhalten. Die an der Luft getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse:

	Berechnet für $CO(CH_3)_2 . SO_2 . C_9H_{10}N_2$	Gefunden
SO_2	23.8	22.6 pCt.

Wie aus weiteren nur qualitativ verfolgten Versuchen hervorgeht, scheinen Doppelverbindungen der beschriebenen Art, von aromatischen Basen ausgehend, mit der grössten Leichtigkeit zu entstehen, sie enthalten, nach den Analysen der besser untersuchten Körper zu schliessen, 1 Molekül der Base verbunden mit je einem Molekül schwefliger Säure mit Aceton.

Bei dieser Gelegenheit soll eine Bemerkung über das Anilinsulfit Platz finden. Dieses Salz ist zuerst von Hofmann, später von Schiff dargestellt und beschrieben worden. Im Beilstein, organ. Chemie, wird es als $2C_6H_7N . SO_2$ (?) aufgeführt. Schiff erhielt es als gelbe Krystallmasse beim Ueberleiten von schwefliger Säure über trocknes Anilin. Das Anilinsulfit kann in ganz prachtvollen, grossen, gelblichen Krystallen erhalten werden, wenn man seine Löslichkeit in Wasser durch Zusatz eines anderen Sulfits verringert. Uebergiesst man z. B. gleiche Theile Potasche und Anilin mit Wasser und bringt die Basen durch Einleiten von schwefliger Säure und Erwärmen der Masse in Lösung, so krystallisirt das Anilinsulfit beim Erkalten in ganz wunderschön ausgebildeten Krystalltafeln aus. Sobald man die Krystalle aus der Lösung entfernt, geben sie schweflige Säure ab, trotzdem enthalten sie, rasch im Exsiccator getrocknet, noch immer gegen 32 pCt. schweflige Säure, so dass dem Anilinsulfit sicher die Formel $C_6H_5NH_2 . SO_2$ zuzuschreiben ist.

Auch die Sulfite anderer Basen werden sich auf diese Weise leicht erhalten lassen.

Leipzig-Lindenau, 9. Juni 1888.

---

349. Th. Salzer: Ueber das Verhalten einiger Säuren gegen Chromsäure und Permanganat.

(Eingegangen am 6. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Den Angaben der Lehrbücher zufolge wird sowohl Citronensäure wie Weinsäure durch Chromsäure leicht oxydirt; bei gewöhnlicher Temperatur verhalten sich jedoch beide Säuren in dieser Hinsicht so verschieden, dass man darauf den Nachweis kleiner Mengen Weinsäure neben Citronensäure gründen kann.

Ich theile diese kleine gelegentliche Beobachtung der Gesellschaft nur mit im Hinblick auf die weitgehenden Folgerungen, welche A. Baeyer in seiner grossen Arbeit über die Constitution des Benzols [1]) aus dem Verhalten der Körper gegen gewisse Oxydationsmittel gezogen hat.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 103.

Färbt man eine Citronensäurelösung durch Zusatz von einem Tropfen Kaliumchromatlösung schwach weingelb, so bleibt die Farbe selbst nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Tage lang unverändert. Eine Weinsäurelösung wird unter gleichen Verhältnissen besonders nach Zusatz von Schwefelsäure, je nachdem sie mehr oder weniger concentrirt ist, rascher oder langsamer entfärbt (d. h. die gelbe Färbung der Chromsäurelösung geht in die weniger sichtbare violette Färbung der Chromoxydsalzlösung über).

Dehnt man die Beobachtungszeit auf einige Stunden aus, so kann man durch diesen Versuch die An- oder Abwesenheit von ½ pCt. Weinsäure in Citronensäure zweifellos nachweisen.

Ich hatte noch einige andere Säuren unter ähnlichen Verhältnissen auf ihr Verhalten gegen Chromsäure untersucht und gefunden, dass Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure ohne Wirkung blieben, dass Milchsäure (chemisch rein?) ähnlich wie Weinsäure reagirte, dass Tannin und Pyrogallussäure augenblicklich dunkle Färbung hervorriefen und dass endlich Phenol und Salicylsäure eine orangerothe nicht verschwindende Färbung verursachten.

In Erinnerung dieser Beobachtungen schien es mir nun auffallend, dass nach Baeyer's Angabe (l. c. S. 149) Weinsäure gleich der Citronensäure die so ausserordentlich empfindliche alkalische Permanganatlösung nur sehr langsam angreifen soll. Nach meinen Versuchen verhalten sich denn auch diesem Reagens gegenüber beide Säuren ebenso verschieden wie der Chromsäure gegenüber: 0.5 g Soda in 20 ccm Wasser gelöst, mit 0.1 g Citronensäure und einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 500) versetzt, blieben ebenso lange gefärbt wie ohne Säurezusatz. (Wesentlich stärkere Sodalösung ohne Säure entfärbt sich rasch.) Wurde jedoch unter ganz gleichen Verhältnissen 0.1 g Weinsäure zugefügt, so war alsbald Farbenveränderung wahrnehmbar und nach 5—10 Minuten die Farbe des Permanganats verschwunden.

Worms, den 3. Juni 1888.

350. Hermann Thoms: Weitere Mittheilungen über die Bestandtheile der Kalmuswurzel.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Bestandtheile der Kalmuswurzel sind in letzterer Zeit mehrfach Mittheilungen in die Oeffentlichkeit gedrungen. Seitdem Aug. Faust [1]) eine Untersuchung des der Kalmuswurzel eigenthümlichen Bitterstoffes, des Acorins, vorgenommen, hat Verfasser dieses eine Neubearbeitung der bisher nicht gelösten Frage nach der Zusammensetzung des Acorins und seiner Spaltungsproducte für angezeigt gehalten und unter Leitung des Prof. Dr. Reichardt in Jena eine diesbezügliche Arbeit beendet [2]). Hierauf erschien von A. Geuther eine Kritik [3]), welche diese Resultate als unrichtige bezeichnet und die durchaus abweichenden Ergebnisse seiner eigenen Untersuchung veröffentlicht.

Während Faust einen stickstoffhaltigen, alkalisch reagirenden Bitterstoff unter Händen hatte, welcher bei der Einwirkung verdünnter Säuren in der Wärme neben einem harzartigen Körper Zucker abspaltet, ist es mir möglich gewesen, den stickstoffhaltigen Körper, ursprünglich als Calamin bezeichnet, abzuscheiden und ein stickstofffreies, neutral reagirendes Acorin darzustellen, welches beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien ätherisches Oel und einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper liefert, welchen ich mit Zustimmung Reichardt's nach Analogie vieler ähnlicher Zersetzungen von bitter schmeckenden Körpern des Pflanzenreichs für Zucker annahm, ohne weitere Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen. Geuther findet nun, dass der Bitterstoff der Kalmuswurzel stickstoffhaltig ist, eine stark saure Reaction zeigt und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien Zucker nicht abspaltet.

Aus diesen widersprechenden Angaben geht nun zunächst hervor, dass die als Acorin bezeichneten Körper der einzelnen Forscher unzweifelhaft von einander verschieden gewesen sein müssen, und dass diese Verschiedenheit in den Darstellungsmethoden begründet ist. Der nachfolgende Bericht über die Ergebnisse meiner neu vorgenommenen Untersuchung, welche in ausführlicherer Weise in der Pharm. Centralhalle veröffentlicht werden wird, lässt es begreiflich erscheinen, wie so abweichende Resultate erhalten werden konnten, und führt, wie ich

---

[1]) Archiv Pharm. 132, 214.
[2]) Ebendaselbst 224, 465.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 240, 92.

glaube, die Frage nach dem Acorin, sowie anderen Bestandtheilen der Kalmuswurzel um vieles ihrer Lösung näher.

Bei der Darstellung des Acorins verfährt Geuther nach der von mir angegebenen Methode [1]), schüttelt jedoch den von der Knochenkohlebehandlung erhaltenen alkoholischen Auszug nach Abdestilliren des Alkohols nicht sogleich mit Aether aus, sondern leitet, weil es ihm zweifelhaft erschien, dass auf die von mir angewandte Art und Weise ein von ätherischem Oel freier Rückstand zu erhalten war, über denselben zweimal 10 Stunden Wasserdämpfe. Erst nach dieser Zeit zeigte sich im Destillat kein ätherisches Oel mehr. Dieses Verfahren Geuther's erschien mir in hohem Grade geeignet, weitgehende Zersetzungen zu bewirken, und ich gab dieser Vermuthung in einer vorläufigen Erklärung [2]) Ausdruck. Wie sehr meine damaligen Bedenken gerechtfertigt waren, werden die nachfolgenden Mittheilungen ergeben.

Zunächst lag mir daran, die Möglichkeit, dass ätherisches Oel den Bitterstoff verunreinigt, völlig auszuschliessen. Zu dem Zwecke brachte ich den von Dragendorff vorgeschlagenen Gang der Analyse von Pflanzentheilen mit einigen Modificationen in Anwendung. Es wurden $2^1/_2$ kg einer grobgepulverten, kräftig nach Kalmusöl riechenden, nicht mundirten Kalmuswurzel (im October 1887 von Gehe & Co. in Dresden bezogen) mit Petroleumäther erschöpft. Als solcher kam ein selbstgereinigtes Präparat in Anwendung, welches, nacheinander mit concentrirter Schwefelsäure, Natronlauge und destillirtem Wasser gewaschen, schliesslich aus dem Wasserbade rectificirt wurde, indem nur die bis 55° C. destillirenden Antheile zur Extraction des Kalmusrhizoms benutzt wurden. Dieselbe wurde in einer geschlossenen Flasche in der Weise vorgenommen, dass der Petroleumäther etwa eine Hand hoch das Wurzelpulver bedeckte. Nachdem häufig umgeschüttelt, wurde die Mischung nach achttägiger Maceration bei Zimmertemperatur in einen spitzen Colirbeutel von Flanell gegeben und stark ausgepresst, das restirende Kalmuspulver von neuem mit Petroleumäther überschichtet und diese Operation dreimal wiederholt, so dass nach der letzten Extraction das vom Petroleumäther durch Pressen und nachfolgendes Austrocknen an der Luft befreite Wurzelpulver den charakteristischen Kalmusgeruch vollständig verloren, jedoch noch einen bitteren Geschmack behalten hatte. Das Pulver wurde dann sogleich mit absolutem Alkohol übergossen. Wie eine Untersuchung des Petroleumätherauszuges bewies, war in denselben nicht nur ätherisches Oel übergegangen, sondern auch Antheile des Bitterstoffes, Harzes und Stickstoffkörpers.

---

[1]) Archiv Pharm. 224, 465.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 241, 257.

Die Alkoholbehandlung der entölten Kalmuswurzel wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen und solange fortgesetzt, bis neue Mengen Alkohol färbende Bestandtheile nicht mehr aufnahmen. Die jedesmalige Extraction währte etwa 14 Tage. Die vom Alkohol befreiten und stark abgepressten Wurzelrückstände wurden auf dicken Lagen Fliesspapier an der Luft getrocknet, die vereinigten alkoholischen Rückstände filtrirt und unter vermindertem Luftdruck auf dem Wasserbade abgedunstet. Beim Abdampfen scheidet sich zunächst eine zähe, klebrige Masse ab, die sich zu langen Fäden ausziehen lässt und ihren ganzen Eigenschaften nach (Reduction Fehling'scher Lösung) sich als Zuckerart erweist. Der dicke, dunkelbraun gefärbte, syrupöse Rückstand wird nebst dem ausgeschiedenen Zucker anhaltend mit kaltem destillirten Wasser extrahirt, so lange dieses noch färbende Bestandtheile aufnimmt. Es hinterbleibt ein dickflüssiges, eigenthümlich aromatisch riechendes Harz von sehr bitterem Geschmack, dessen Gewicht nach dem Austrocknen 54 g betrug = 2.16 pCt. der Wurzel.

Die wässrige Lösung repräsentirt nach der Filtration eine klare, bräunlichgelb gefärbte, bitter schmeckende Flüssigkeit von saurer Reaction. Die Lösung wird zunächst mit Bleiacetat im Ueberschuss versetzt, der Niederschlag mit destillirtem Wasser ausgewaschen, sodann noch feucht in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit ist bräunlich gefärbt; dieselbe wird auf dem Wasserbade concentrirt, indem ein kräftiger Luftstrom hindurchstreicht. Nach nochmaliger Filtration zur Trockene verdunstet hinterbleibt ein spröder, leicht zerreiblicher, braun gefärbter Körper, welcher sich nahezu vollständig in Wasser löst. Die schwach sauer reagirende Lösung färbt Ferrichlorid dunkelgrün. Bleiacetat, Cupriacetat, Leimlösung, heisse ammoniakalische Zinkacetatlösung und Chininlösung rufen Niederschläge hervor, wodurch sich die Säure als Gerbsäure erweist. Wird die Lösung derselben anhaltend mit verdünnter Salzsäure gekocht, so scheidet sich ein rother Körper ab, während das Filtrat mit Fehling'scher Lösung erhitzt diese reducirt. Die Kalmusgerbsäure zeigt demnach ein ähnliches Verhalten wie die Chinagerbsäure, indem sie wie diese bei der Spaltung einen zu den sogenannten Phlobaphenen gerechneten rothen Körper liefert, welchen man nach Analogie der für die Spaltungsproducte anderer Gerbsäuren gewählten Bezeichnung Kalmusroth nennen könnte.

Das von der Bleiacetatfällung resultirende Filtrat wird zur Ausfällung des überschüssigen Bleis mit Natriumsulfat versetzt, das Bleisulfat abfiltrirt und zum Filtrat Silbernitratlösung im Ueberschuss gegeben. Es entsteht eine reichliche Ausscheidung, doch besteht das ausgeschiedene Silbersalz zum grössten Theil aus Chlorid; eine organische Säure konnte nicht isolirt werden, weshalb sich diese Operation

der Silberfällung als überflüssig erweist. Das überschüssige Silber wird mit Chlornatrium abgeschieden, das sodann mit Schwefelsäure sauer gemachte Filtrat mit Kaliumwismuthjodidlösung versetzt, welche einen carminroth gefärbten Niederschlag erzeugt. Von diesem wird nach kurzer Zeit abfiltrirt, um die Einwirkung der freien Säure auf den noch in Lösung befindlichen Bitterstoff soviel wie möglich abzukürzen. Nicht unerwähnt darf hierbei bleiben, dass alle diese Reactionen in sehr niederer Temperatur vorzunehmen sind. Das Filtrat wird hierauf mit Natriumcarbonat neutralisirt, vom ausgeschiedenen Wismuthcarbonat abfiltrirt und nun das klare, gelbgefärbte, schwach aromatisch riechende Filtrat mit frisch ausgewaschener und ausgetrockneter Knochenkohle geschüttelt. Nach $1^1/_2$tägiger Einwirkung wird die Kohle auf das Filter gebracht, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und nach dem Abtropfen auf dicke Lagen Fliesspapier gestreut, mit Fliesspapier möglichst abgetrocknet, an trockener Luft bei Zimmertemperatur von der Feuchtigkeit vollends befreit und die so behandelte trockene Knochenkohle mit absolutem Aether übergossen. Unter häufigerem Umschütteln wird derselbe mit der Kohle einige Tage bei Zimmertemperatur in Berührung gelassen, sodann abgegossen, filtrirt und in der Weise verdunstet, dass durch die Lösung ein kräftiger, trockener und kohlensäurefreier Luftstrom geleitet wird. Es hinterbleibt so eine geringe Ausbeute (circa 1.5 g) eines honiggelben aromatisch riechenden, sehr bitter schmeckenden Balsams, in welchen bis 0.7 cm lange Krystallnadeln, welche das Licht stark brechen, eingebettet sind. Die Hoffnung, den Bitterstoff auf diese Weise in krystallinischer Form erhalten zu haben, sollte sich bei näherer Untersuchung der Krystalle als trügerisch herausstellen. Aus dem Rückstand löst 90procentiger Alkohol den Balsam heraus, während die Krystalle zurückbleiben und auf ein Filter gespült und mit verdünntem Alkohol abgewaschen sich als reiner Schwefel erweisen. Ob nun letzterer sich als solcher in der Kalmuswurzel findet, muss vorläufig unentschieden bleiben. In hohem Grade bemerkenswerth bleibt es jedoch, dass bei der vorstehenden Behandlung des alkoholischen Abdampfrückstandes mit Wasser Schwefel als solcher in Lösung gegangen sein sollte, und doch lässt die Art der angewandten Agentien nicht die Deutung zu, dass der Schwefel erst später aus Schwefelverbindungen reducirt sein sollte. Die Möglichkeit, dass aus der Knochenkohle, welche Schwefelverbindungen enthält, der Schwefel extrahirt wurde, ist ebenfalls ausgeschlossen, da beim Behandeln reiner Knochenkohle mit Aether und Verdunsten desselben eine Schwefelabscheidung nicht erfolgte.

Die wie oben angegeben von der Alkoholbehandlung restirenden, auf Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Wurzelrückstände sind vollständig geruchlos, nicht mehr bitter,

sondern haben einen faden, holzigen Geschmack. Auf blaues Lackmuspapier gebracht und mit einem Tropfen Wasser angefeuchtet bewirken sie sogleich starke Rothfärbung, haben also sauren Charakter. Geuther scheint nun ein grosses Gewicht auf die saure Reaction der Kalmuswurzel zu legen und dieselbe ausschliesslich dem Gehalt an freier Säure zuzuschreiben [1]). Diese Meinung ist jedoch irrthümlich, denn ich werde sogleich zeigen, dass die saure Reaction die Wurzel in erster Linie dem Vorhandensein sauer reagirender Salze verdankt.

100 g der mit Petroleumäther und Alkohol extrahirten trockenen Kalmuswurzel wurden zwei Tage lang bei Zimmertemperatur mit der sechsfachen Menge Wassers behandelt, dieses abgepresst und der wässrige Auszug filtrirt. Die bräunlich-gelbgefärbte, klare Flüssigkeit scheidet beim Versetzen mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols nach 24 stündigem Stehen einen flockigen, weissen Körper ab, der sich bei der Untersuchung als Pflanzenschleim erweist. Das Filtrat wurde vom Alkohol befreit und bis zur syrupösen Flüssigkeit eingedunstet. Wird diese mit dem vierfachen Volum absoluten Alkohols versetzt, so erfolgt eine reichliche Ausscheidung, die unter dem Mikroskop eine mit Krystallnadeln durchsetzte bräunlich gefärbte Masse darstellt und auf angefeuchtes Lackmuspapier gebracht auf demselben saure Reaction andeutet. Neben Sulfaten des Kaliums und Natriums bestehen die Krystalle mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem sauren Salz der Weinsäure, wenigstens sind die hierauf bezüglichen Reactionen vollständig zutreffend. In dem durch Alkohol bewirkten Niederschlag liess sich ausserdem noch Dextrin nachweisen.

Der Zucker der Kalmuswurzel.

Das Filtrat von der Knochenkohlebehandlung wurde zwecks Gewinnung und Bestimmung der in der Flüssigkeit noch vorhandenen Zuckerart zunächst auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt, so lange dieser noch lösend einwirkte. Die nach der Filtration abgedampfte alkoholische Lösung hinterlässt einen braun gefärbten, salzig schmeckenden dicken Syrup. Von dem gewogenen Rückstand wurde eine bestimmte Menge mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Säure aufgekocht und sodann nach Neutralisation der Säure mit Fehling'scher Lösung titrirt. Es wurden an Zucker, welcher von Alkohol aus $2^1/_2$ kg Kalmuswurzel aufgenommen war, insgesammt 19 g gefunden, was einem Procentgehalt von 0.76 Zucker in der Kalmuswurzel entspricht. Zwecks Untersuchung, welche Zuckerart hier vorliegt, wurde nach E. Fischer [2]) die Phenylhydrazinverbindung hergestellt und aus dem Schmelzpunkt

[1]) Ann. Chem. Pharm. 240, 103 und 241, 263.

[2]) Diese Berichte XVII, 572; XX, 821; XX, 2566; XX, 3384; XXI, 984.

des gebildeten Condensationsproductes auf die Art des Zuckers geschlossen. Der syrupöse Rückstand wurde daher in Wasser gelöst, zwecks Reinigung mit Bleiessig ausgefällt, das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, letzterer durch Einblasen eines kräftigen Luftstromes ausgetrieben und die sauer reagirende Flüssigkeit mit Natriumcarbonat genau neutralisirt. Von der zu einem dicken Syrup abgedunsteten Flüssigkeit wurde ein bestimmter Theil entnommen, welcher etwa einem Gehalt von 2.5 g Zucker entsprach, auf 25 g Flüssigkeit verdünnt und mit 40 g einer 10procentigen essigsauren Phenylhydrazinlösung etwa $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der abgeschiedene gelbe, krystallinische Körper wurde auf dem Filter mit Wasser abgewaschen und getrocknet, sodann mit absolutem Aether so lange behandelt, als dieser noch bemerkenswerthe Färbung annahm, und schliesslich der Aether mit absolutem Alkohol verdrängt. Das so erhaltene Azon erweist sich sowohl hinsichtlich seines Schmelzpunktes, welcher in zwei übereinstimmenden Versuchen bei 204—205° C. (uncorr.) gefunden wurde, als auch hinsichtlich seines Verhaltens zu Lösungsmitteln (löslich in 60procentigem Alkohol und in heissem Wasser) als Phenylglucosazon der Formel $C_{18}H_{22}N_4O_4$ und der in der Kalmuswurzel fertig gebildete Zucker daher als Dextrose von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$.

Acorin, der Bitterstoff der Kalmuswurzel.

Das durch Verdunsten der alkalisch-wässrigen Lösung über Schwefelsäure erhaltene Acorin stellt einen dicken, honiggelben (keineswegs dunkelgefärbten), durchsichtigen Balsam dar von eigenthümlich aromatischem Geruch und stark bitterem Geschmack. Der Balsam mit angefeuchtetem blauen Lackmuspapier in Berührung gebracht röthet weder dieses, noch bräunt er gelbes Curcumapapier. Auch die alkoholische Lösung bewirkt keinerlei Reaction auf Lackmuspapier. Das Kalmusbitter ist daher nicht, wie Geuther annimmt, von saurer Reaction, sondern ein neutral reagirender Körper. Eine Untersuchung auf Stickstoffgehalt ergab gleichfalls ein negatives Resultat, so dass ich meine erste Mittheilung, das Acorin ist ein stickstofffreier Körper, in vollem Umfange aufrecht erhalten muss. Geuther wies in einem angeblich nach meiner früher mitgetheilten Methode dargestellten Bitterstoff 3.2 pCt. Stickstoff nach.

Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt das Acorin ohne Rückstand zu hinterlassen.

Wie verhält sich nun dieses neutral reagirende, stickstofffreie Acorin beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien?

Schüttelt man das Acorin mit reinem destillirtem Wasser, so geht ein kleiner Theil in Lösung. Wird diese stark bitter schmeckende

nach dem Filtriren klare Lösung für sich gekocht, so macht sich keine Veränderung bemerkbar; fügt man hingegen nur einen Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelsäure hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit sogleich unter Entwicklung eines stark duftenden ätherischen Oeles. Nach der Filtration durch ein angenässtes Filter und Abstumpfen mit Natronlauge, wobei sich eine Dunklergelbfärbung der Lösung bemerkbar macht, findet beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung eine Abscheidung von Cuprooxyd statt.

Diese Reactionen bestätigen vollauf meine ersten Angaben, nach welchen das Acorin beim Erhitzen neben ätherischem Oel einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper als Spaltungsproduct liefert. Zugleich ist hiermit die Geuther'sche Ansicht widerlegt, dass das auf diese Weise abgespaltene ätherische Oel nur mechanisch dem Acorin beigemengt wäre. Andererseits erklären jedoch diese Reactionen, dass Geuther bei der 20stündigen Behandlung des jedenfalls schon sauer reagirenden Körpers mit Wasserdämpfen eine Spaltung bewirken und so das ätherische Oel abscheiden musste, wie sie fernerhin es begreiflich erscheinen lassen, dass ich meinen nach früherer Methode gewonnenen Bitterstoff, weil neutral reagirend, sehr wohl auf dem Wasserbade erwärmen konnte zwecks Befreiung anhängender Spuren ätherischen Oeles, ohne Zersetzung befürchten zu müssen. Neutral reagirender reiner Bitterstoff giebt eben selbst beim Kochen in wässeriger Lösung keine bemerkbare Zersetzung. Dies ist erst jetzt von mir in gehöriger Schärfe erkannt werden, und ich habe daher meine früheren Angaben entsprechend zu modificiren.

Ist denn nun aber der bei der Spaltung hervorgegangene, Fehling'sche Lösung reducirende Körper auch wirklich Zucker, und gestaltet sich die Zersetzung des Acorins entsprechend meinen früheren Angaben? Die Elementaranalyse ergab für den damals dargestellten Bitterstoff die Formel $C_{36}H_{60}O_6$; die Analyse des beim Kochen mit verdünnten Säuren gebildeten harzartigen Körpers zeigte einen Mehrgehalt an Sauerstoff, so dass ich den Körper als Oxydationsproduct des Acorins ansah. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Zersetzung des Acorins im Wasserstoffstrom eine solche Oxydation verhindern würde, wurde der bei der Einwirkung von Säure im Wasserstoffstrom restirende balsamartige Körper als unzersetztes Acorin von der Menge des ursprünglich angewandten in Abzug gebracht und aus der Differenz nach der bei Einwirkung von Fehling'scher Lösung abgeschiedenen Cuprooxydmenge auf Zucker berechnet. Auf diese Weise gelangte ich zu der Zersetzungsgleichung $C_{36}H_{60}O_{16} = 3\,C_{10}H_{16} + C_6H_{12}O_6$. Die Voraussetzung der Nichtoxydationsfähigkeit des Acorins im Wasserstoffstrom hat sich meinen neuen Versuchen zufolge als irrthümlich erwiesen, ja es hat sich herausgestellt, dass das Acoretin kein Oxydationsproduct, sondern eine Spaltungsproduct des

Acorins ist. Es würde somit eine viel geringere Menge Zucker in Betracht kommen, vorausgesetzt, dass der Fehling'sche Lösung reducirende Körper in der That Zucker ist. Zur Lösung dieser Frage wurde 1 g des reinen Acorins mehrere Stunden lang mit 100 g einer 1 procentigen Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt, das ätherische Oel sodann durch Destillation von $^2/_3$ der Flüssigkeit entfernt und das ausgeschiedene, dunkel gefärbte Harz auf einem vorher angenässten Filter gesammelt. Das Harz wurde nach dem Auswaschen in Alkohol gelöst, in welcher Flüssigkeit alkoholische Bleiacetatlösung keine Fällung mehr bewirkte, ein Zeichen, dass sämmtliche Schwefelsäure ausgewaschen war. Nach Verdampfen der Harzlösung hinterblieb ein dunkel gefärbter Körper, der sich fast vollständig in warmer Natronlauge löste und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausgeschieden wurde. Der Körper erwies sich somit von saurer Natur. In dem Filtrat von der Harzabscheidung, welches Fehling'sche Lösung reducirte, wurde, nachdem die Schwefelsäure durch Bleiacetat, das Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden war, mit Phenylhydrazin auf Zucker geprüft. Die Abscheidung eines Azons konnte nicht bemerkt werden, wodurch die Abwesenheit einer Zuckerart constatirt war.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass meine früher angegebene Zersetzungsgleichung den thatsächlichen Verhältnissen nicht entspricht. Das Acorin spaltet sich hingegen beim Behandeln mit verdünnten Säuren in ätherisches Oel, eine Harzsäure und einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper, dessen Identität mit Zucker durch Einwirkung von Phenylhydrazinlösung jedoch nicht festgestellt werden konnte. Die von Aug. Faust und mir angenommene Glycosidnatur des Acorins ist damit also hinfällig geworden.

Der Stickstoffbestandtheil der Kalmuswurzel.

Bei weiterer Untersuchung des sogenannten Calamins stellte sich heraus, dass dasselbe sowie Kalmusauszüge mit Alkalien erhitzt einen ammoniakalisch-heringsartigen Geruch annehmen, welcher mir die Vermuthung nahe führte, dass hier eines der Methylamine vorliege. Die mit Magnesia aus sauren Kalmusauszügen abgeschiedene Base wurde daher in verdünnte Salzsäure geleitet [1]). Nach mehrfachem Umkrystallisiren des erhaltenen Salzes aus Alkohol ergab die Analyse des Chlor- und Stickstoffgehalts, sowie des Platingehalts des Platinchloriddoppelsalzes Zahlen, welche mich veranlassten, die Base identisch mit Methylamin anzunehmen. Auf Hrn. Guthzeit's Einwände [2])

[1]) Pharm. Centralhalle 1887, 19, 231.
[2]) Pharm. Zeitung 1887, 41, 289.

hin, dass Alkohol beträchtlichere Mengen Ammoniumchlorid löse, mussten, wenn dieses in dem vorliegenden Fall Thatsache, durch eine Beimengung des Salmiaks Chlor-, Stickstoff und Platingehalt zu hoch gefunden sein. Eine kleine Menge des Salzes, welche mir noch zur Verfügung stand, wurde nach nochmaligem Austrocknen über Schwefelsäure mehrmals mit einem Alkoholäthergemisch behandelt und von dem so gereinigten Salz das Platinchloriddoppelsalz dargestellt, dasselbe bei 105° C. getrocknet und eine Platinbestimmung gemacht. Es wurden an Platin 37.75 pCt. gefunden, was nahezu mit dem Platingehalt des Trimethylaminplatinchlorids übereinstimmt (37.22 pCt.), so dass auf die Trimethylaminverbindung geschlossen werden kann. Diese Annahme gewinnt an Berechtigung und Gewissheit durch eine mir von Prof. Reichardt kürzlich gewordene Mittheilung, nach welcher Hermann Kunz[1]) in der Kalmuswurzel mit Sicherheit Cholin neuerdings nachgewiesen hat. Da das Cholin, besonders in saurer Flüssigkeit, beim Kochen sich ausserordentlich leicht in Trimethylamin und Aethylenglycol spaltet:

$$N(CH_3)_3 < \begin{matrix} OH \\ CH_2 . CH_2 . OH \end{matrix} = N(CH_3)_3 + OH . CH_2 . CH_2OH$$

so ist es erklärlich, dass bei der Destillation vorher mit Säure ausgekochter und sodann alkalisch gemachter Kalmusauszüge Trimethylamin auftritt. Andrerseits ist es aber auch wahrscheinlich gemacht, wie Geuther nach seinem Verfahren ein stickstoffhaltiges Acorin erhalten musste. Leitete Geuther 20 Stunden lang Wasserdämpfe über den sauer reagirenden Körper, so spaltete er nicht nur aus dem Acorin ätherisches Oel ab, sondern zerlegte auch die Cholinverbindung in durch Aether lösliche Trimethylaminverbindung.

Weimar, den 18. Mai 1888.

---

[1]) Die Arbeit soll in Kürze im Archiv Pharm. veröffentlicht werden.

351. Eug. Lellmann und W. Geller: Zur Kenntniss des Piperidins.

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

(Eingegangen am 12. Juni.)

I. Oxydation des Piperidins zu Pyridin durch Nitrobenzol.

Der Eine von uns hat kurz über einige Versuche berichtet, die wir mit dem Piperidin angestellt haben[1]). Es ergab sich hierbei das Resultat, dass nicht allein Halogennitrobenzole mit demselben reagirten, sondern überraschender Weise auch Brom- und Jodbenzol sich ohne besondere Schwierigkeiten mit Piperidin zu tertiärem Phenylpiperidin umsetzten. Es lag nun nahe, auch das Tetrahydrochinolin mit *p*-Chlornitrobenzol zusammenzubringen, um ein dem tertiären *p*-Nitrophenylpiperidin entsprechendes *p*-Nitrophenyltetrahydrochinolin zu erzeugen, allein die von Hrn. Reusch im hiesigen Laboratorium vorgenommenen Versuche ergaben einen wesentlichen Unterschied im Verhalten des Tetrahydrochinolins und Piperidins gegenüber dem Chlornitrobenzol insofern, als ersteres nur zu Chinolin oxydirt wurde und kein Nitrophenyltetrahydrochinolin bildete. Da nun die Oxydation des Tetrahydrochinolins auch durch Nitrobenzol mit befriedigendem Resultate ausgeführt werden konnte (wie demnächst ausführlicher berichtet werden soll), so haben wir uns der nächstliegenden Aufgabe, das Piperidin durch Nitrobenzol zu Pyridin zu oxydiren, unterzogen. Unsere Versuche ergaben, dass die Reaction, wenn auch nicht mit befriedigender Ausbeute, in der That ausgeführt werden kann und vielleicht immerhin bessere Resultate liefert, als die von Königs[2]) durch Erhitzen mit Schwefelsäure bewirkte.

Wir erhitzten je 5 g Piperidin mit 22 g Nitrobenzol auf 250 bis 260° während 4 Stunden im Rohr; niedrigere Temperaturen rufen keine Einwirkung hervor und höhere bewirken gänzliche Zersetzung unter Bildung von viel Theer und grossen Krystallen von Ammoncarbonat. Die richtig behandelten Röhren weisen einen fast schwarzen, halb flüssigen Inhalt neben nicht unerheblichen Quantitäten Wasser auf und verbreiten nach dem Oeffnen einen intensiven Pyridingeruch. Wir destillirten die mit Schwefelsäure angesäuerte Masse zur Entfernung von überschüssigem Nitrobenzol und eventuell gebildetem Azobenzol im Dampfstrome, machten sodann den Rückstand mit Natron alkalisch und destillirten weiter, indem wir die übergehenden Basen in salzsaurem Wasser auffingen. Dieses saure Destillat wurde durch Filtra-

---

[1]) Lellmann, diese Berichte XX, 680.

[2]) Diese Berichte XII, 2342.

tion über ein angefeuchtetes Filter von einigen unlöslichen braunen Tröpfchen befreit und zeigte beim Versetzen mit Alkali neben dem Geruch des Pyridins auch den des Anilins. Dass letzteres wirklich vorlag, haben wir durch die Chlorkalk- und Carbylaminreaction nachgewiesen. Dass aber auch Ammoniak gleichzeitig entstanden war, ergab sich folgendermaassen: wir dampften die salzsaure Lösung der Base zur Trockene, erhitzten den Rückstand mit Schwefelsäure auf 260°, um Anilin in Sulfanilsäure zu verwandeln, versetzten nach dem Abkühlen mit Wasser und Alkali und destillirten Pyridin und Ammoniak ab; von diesen wurde das letztere durch sein in reichlichen Quantitäten erhältliches Platindoppelsalz erkannt.

Es handelte sich mithin um Trennung des Pyridins von Anilin und Ammoniak, eine Aufgabe, die uns vermittelst salpetriger Säure leicht gelang. Bringt man die Chlorhydrate der genannten Basen in schwachsaurer Lösung mit Natriumnitrit zusammen und erhitzt mit vorgelegtem Kühler, so wird das Ammoniak zerstört, Anilin in Phenol und wenig Chlorbenzol übergeführt, während das Pyridin, zum Theil wenigstens, vermöge der Dissociirbarkeit seines Nitrites in die Vorlage übergeht. Man giebt nun am besten das Destillat zum Rückstande, macht, um das Phenol zu binden, alkalisch, destillirt wiederum und erhält im Destillat jetzt Pyridin und etwas Chlorbenzol, die sich nach dem Ansäuern durch Wasserdampf leicht trennen lassen.

Dass Pyridin wirklich entstanden war, haben wir ausser durch den Geruch der von den begleitenden Basen befreiten Verbindung noch durch den Schmelzpunkt und die Analyse des Platindoppelsalzes nachgewiesen: ersterer lag in einem Falle bei 237°, im anderen bei 239°; Königs giebt 236° an.

	Ber. für $(C_5H_5N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	34.3	34.58 pCt.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Oxydation des Piperidins in allen Fällen eine vollständige war; unveränderte Base haben wir nicht aufgefunden.

II. Ueber die Einwirkung von Chlorkalk auf Piperidin.

Im Piperidin lässt sich das mit Stickstoff verbundene Wasserstoffatom durch Einwirkung von Chlorkalk leicht durch Chlor substituiren. Wir haben Anfangs eine salzsaure Lösung von Piperidin in Anwendung gebracht und zu dieser unter Kühlung Chlorkalksolution fliessen lassen, bis die sich sogleich abscheidenden Oeltröpfchen an Quantität nicht mehr zunahmen. Später hat indessen Hr. Schwaderer im hiesigen Institute die Beobachtung gemacht, dass man eine sehr gute Ausbeute an Piperylenchlorstickstoff, $C_5H_{10}NCl$, erhält, wenn man in eine siedende alkalische Chlorkalklösung Piperidin, welches

mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, tropfen lässt und das mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtige Chlorderivat in einem vorgelegten Kühler verdichtet. Das farblose Oel wird mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum der Destillation unterworfen. Wir beobachteten bei 25 mm Druck den constanten Siedepunkt 52°, obwohl das Sieden nicht ganz ohne Zersetzung vor sich ging, denn der geringe Rückstand schied kleine farblose Nadeln aus, die sich auch nach einiger Zeit im Destillat zu bilden begannen (über diesen Vorgang wird in der nachstehenden Mittheilung näher berichtet werden), es wurde daher sogleich nach der Destillation eine Probe entnommen und nach Carius der Chlorbestimmung unterworfen:

	Ber. für $C_5H_{10}NCl$	Gefunden
Cl	29.63	29.30 pCt.

Es lag also ein monochlorirtes Piperidin vor, in welchem das Chlor nach allen bisherigen Erfahrungen über die Wirkungsweise des Chlorkalks mit dem Stickstoff verbunden sein musste. Wir haben uns indessen noch bemüht, einen Beweis hierfür zu erbringen, der allerdings nicht so scharf, wie erwünscht gewesen wäre, ausfiel.

Wir behandelten eine Lösung des Piperylenchlorstickstoffes in viel Benzol mit Aluminiumchlorid im Wasserbade, versetzten hierauf mit salzsäurehaltigem Wasser und destillirten das überschüssige Benzol ab. Nachdem wir hierauf den Rückstand mit Natronhydrat alkalisch gemacht hatten, wurde bei weiterem Erhitzen zuerst ein klares Destillat erhalten, bald aber zeigten sich in demselben winzige Oeltröpfchen, die ganz den Geruch des früher schon erwähnten und demnächst ausführlicher zu beschreibenden tertiären Phenylpiperidins besassen. Eine zur Analyse ausreichende Quantität gelang uns leider nicht zu beschaffen, wahrscheinlich, da der weitaus grösste Theil des Piperylenchlorstickstoffes die in nachstehender Notiz besprochene Zersetzung erleidet.

Bemerkt sei noch, dass der Piperylenchlorstickstoff sich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig leicht löst und bei Drucken, die zwischen 20 und 90 mm liegen, die merkwürdige Eigenschaft besitzt, seinen Siedepunkt auf je 3 mm gesteigerten Druck um annähernd einen ganzen Grad zu erhöhen. Höhere Temperaturen wurden noch nicht in Anwendung gebracht; Hr. Schwaderer wird später ausführlicher über diese Erscheinungen berichten. Das Studium der Einwirkung des Chlorkalks auf die homologen Piperidine und auf Tetrahydrochinolin wird vorbehalten.

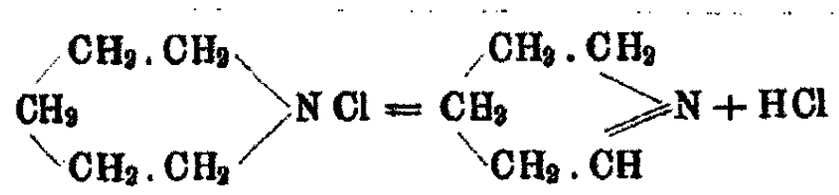
352. Eug. Lellmann: Ueber Piperylenchlorstickstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung möchte ich kurz über einige den Piperylenchlorstickstoff betreffende Beobachtungen vorläufig berichten, um Hrn. Schwaderer und mir die ungestörte Weiterarbeit zu sichern.

Es war anzunehmen, dass man durch Einwirkung von Alkalien auf den Piperylenchlorstickstoff gemäss der Umsetzung:



zu dem bis jetzt noch nicht dargestellten einfachsten Piperideïn gelangen würde. Bisher ist es allerdings nicht gelungen, diese Substanz zu fassen, die Hoffnung ist indessen noch nicht aufzugeben, da erst wenige Versuche angestellt wurden. Ich erhielt beträchtliche Mengen von Piperidin zurückgebildet, sodann eine gegen 150° siedende, gut krystallisirende Base, die sich mit Acetanhydrid stark erwärmte, also nicht das obige Piperideïn vorstellen konnte. Ausserdem scheinen Schmelzpunkt und Siedepunkt dafür zu sprechen, dass hier eine höher moleculare Substanz vorliegt.

Auch beim Zersetzen des Piperylenchlorstickstoffs durch anhaltendes Kochen mit Wasser erhält man viel Piperidin gebildet; die weiteren Producte wurden noch nicht untersucht.

Das Bestreben des Piperylenchlorstickstoffs, durch Wasserstoffaufnahme in salzsaures Piperidin überzugehen, ist so intensiv, dass derselbe concentrirte Salzsäure in der Wärme unter Entwicklung von reichlichen Mengen Chlor zerlegt; aber schon beim Aufbewahren des Chlorderivates für sich scheidet es allmählich salzsaures Piperidin in feinen weissen Nadeln ab. Letzteres wurde durch eine Chlorbestimmung sowie durch seinen Schmelzpunkt 241° als solches erkannt.

Der Uebergang von Piperylenchlorstickstoff in salzsaures Piperidin ist nur denkbar unter der Annahme, dass gleichzeitig einem anderen Molekül derselben Verbindung Wasserstoff entzogen wird, also möglicherweise:

$$C_5H_{10}NCl + C_5H_{10}NCl = C_5H_{10}NH.HCl + C_5H_8NCl.$$

Welches Schicksal etwa die vorläufig rein hypothetische Verbindung C_5H_8NCl erleiden würde, darüber liessen sich zur Zeit nur

Vermuthungen aufstellen; vielleicht geht dieselbe unter Wasserstoffaufnahme aus dem Piperylenchlorstickstoff in das Salz eines secundären Piperideïns $C_5H_8NH.HCl$ über, dessen Auftreten nach den interessanten Untersuchungen Hofmann's [1]) über das Coniïn sowie nach den Beobachtungen Ladenburg's [2]) zu erwarten stände.

---

353. G. Ciamician und G. Magnanini: Ueber die Carbonsäuren der Methylindole.

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die in dieser und in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche wurde schon im vergangenen Februar eine kurze Mittheilung der Gesellschaft vorgelegt [3]). Dieselben wurden in der Absicht angestellt, um die Anwendbarkeit einiger Reactionen des Pyrrols bei den Indolen zu prüfen. Die Uebereinstimmung des Verhaltens des Indols und des Pyrrols ist in den im Nachstehenden beschriebenen Reactionen wahrlich überraschend, und der wesentlichste Unterschied, der sich geltend macht, ist die grössere Beständigkeit der Indolderivate gegenüber den entsprechenden Pyrrolverbindungen.

Es lässt sich bekanntlich unschwer in das Pyrrol und in die c-Methylpyrrole die Carboxylgruppe durch Erhitzen der entsprechenden Kaliumverbindungen im Kohlensäurestrome einführen [4]). Diese Reaction ist auch auf die Indole übertragbar, nur mit dem Unterschiede, dass man nicht nöthig hat, die Metallverbindungen dieser Körper anzuwenden, die übrigens nur schwer gebildet werden, sondern man nur das Gemenge der Indole mit der entsprechenden Menge metallischen Natriums im Kohlensäurestrome zu erhitzen braucht.

Das Indol ist noch immer, leider, ein ziemlich schwer in grösserer Menge zu erhaltender Körper, und wir haben daher vorläufig unsere Versuche auf die beiden leichtzugänglichen Methylindole (Methylketol und Skatol) beschränkt.

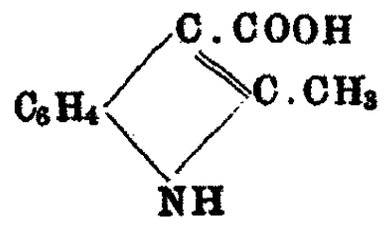
Die Reaction erfolgt offenbar in ähnlicher Weise wie bei den Synthesen der Oxynaphtoësäuren aus den Naphtolen (mit Natrium und

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 5, 109.
[2]) Diese Berichte XX, 1645.
[3]) Diese Berichte XXI, 671.
[4]) Diese Berichte XVII, 1437; XIV, 1053.

Kohlensäure), die Menge der erhaltenen Carbonsäuren entspricht jedoch nicht der von der Theorie geforderten, da immer ein Theil der Methylindole, neben unverändertem Natrium, zurückbleibt. — Die Umwandlung des Skatols in die entsprechende Carbonsäure geht glücklicherweise etwas besser als jene des Methylketols.

I. α-Methyl-β-Indolcarbonsäure (Methylketolcarbonsäure),



Man erhält die Methylketolcarbonsäure beim Erhitzen eines Gemenges aus 10 g Methylketol und 3.6 g metall. Natrium in einer kleinen, tubulirten, nach aufwärts gestellten Retorte im Metallbade, während durch die geschmolzene Masse ein langsamer Kohlensäurestrom geleitet wird. Die Reaction vollzieht sich beim Erhitzen auf 230—240° während 4—5 Stunden; zum Schlusse wurde die Temperatur bis auf 300° erhöht.

Die erkaltete feste Masse wurde zunächst mit Alkohol behandelt, um das unverändert gebliebene Natrium unschädlich zu machen, sodann in Wasser gelöst und im Dampfstrome destillirt. Die vom Methylketol auf diese Weise befreite alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Die Rohsäure ist stark gefärbt; aus 10 g Methylketol wurden auf diese Art 3 g erhalten.

Die Reinigung der Methylketolcarbonsäure ist eine mühevolle Operation, die viel Material erfordert. Man krystallisirt das Rohproduct zunächst wiederholt aus heissem Aceton, wodurch weisse Täfelchen oder Blättchen erhältlich sind, die jedoch Krystallaceton enthalten, das bei 100° entweicht. Die acetonfreie Säure ist schwach rosenroth gefärbt, sie wird in heissem mit Essigäther versetztem Benzol (in dem letzteren allein ist sie zu wenig löslich) gelöst, die Lösung längere Zeit mit Thierkohle geschüttelt und die entfärbte und zweckentsprechend eingeengte Lösung mit Petroläther gefällt. Die so erhaltene Säure wird zur Analyse noch einige Male aus wenig siedendem Essigäther umkrystallisirt.

Die Methylketolcarbonsäure stellt ein krystallinisches weisses Pulver dar, welches bei 170—172° in Methylketol und Kohlensäure zerfällt. Die Schmelztemperatur scheint keine constante zu sein und namentlich von der Art des Erhitzens abzuhängen.

Die Analyse lieferte Zahlen, die mit der Formel »$C_{10}H_9.NO_2$« übereinstimmten.

	Gefunden	Berechnet
C	68.70	68.56 pCt.
H	5.33	5.14 »

Die Methylketolcarbonsäure ist sehr wenig löslich in Wasser, wenig in Benzol, leicht in Alkohol, Essigäther und Aceton und ist fast unlöslich in Petroleumäther. — Sie ist wenig beständig und zerfällt schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zum Theil in Methylketol und Kohlensäure. Die Spaltung erfolgt ungleich rascher beim Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung.

Das Silbersalz, [$C_{10}H_8AgNO_2$], wird als weisser, krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der wässerigen Ammonsalzlösung mit Silbersalpeter gefällt.

	Gefunden	Berechnet
Ag	37.96	38.29 pCt.

Die wässerige Lösung der Methylketolcarbonsäure giebt die folgenden Reactionen.

Mit Eisenchlorid: in verdünnter Lösung erst eine braune Färbung, dann ein brauner Niederschlag, in concentrirter Lösung sofort ein brauner Niederschlag.

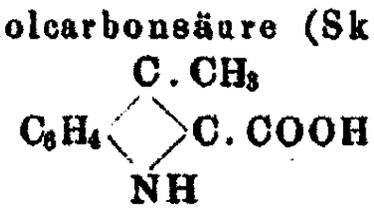
Mit Bleizucker: in concentrirter Lösung eine weisse Fällung.

Die wässerige Ammonsalzlösung giebt:

Mit Kupfervitriol: einen apfelgrünen Niederschlag.

Mit Quecksilberchlorid: eine weisse Fällung.

II. β-Methyl-α-Indolcarbonsäure (Skatolcarbonsäure),



Die Gewinnung der Skatolcarbonsäure aus Skatol geschieht nach derselben Methode wie die Darstellung der Methylketolcarbonsäure. Man wendet zweckmässig in jeder Operation 3 g Skatol und 1 g metallisches Natrium an und erhitzt im Kohlensäurestrom auf die schon angegebene Temperatur. Die vom Skatol befreite, angesäuerte Lösung des Natriumsalzes wird ausgeäthert und die Rohsäure erst aus siedendem verdünntem Weingeist, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Die noch stark gefärbte Säure wiegt aus 12 g Skatol erhalten, 3 g, daneben wurden 7.5 g Skatol zurückgewonnen. Zur weiteren Reinigung wird die Skatolcarbonsäure in heissem Benzol gelöst, die Lösung des Längeren mit Thierkohle geschüttelt und das eingeengte entfärbte Filtrat mit Petroläther gefällt. Zur Analyse wurde die Säure noch einige Male aus heissem Benzol und Petrol-

äther umkrystallisirt. Man erhält sie in Form von weissen Nädelchen oder Blättchen, die bei 165—167° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

Die Analyse ergab mit der Formel »$C_{10}H_9NO_2$« übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	68.65	68.56 pCt.
H	5.43	5.14 »

Die Skatolcarbonsäure ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, in Benzol ist sie weniger löslich und in Petroläther fast unlöslich. — Sie ist beständiger als die Methylketolcarbonsäure, so dass ihre wässrig-ammoniakalische Lösung beim Kochen nicht so leicht freies Skatol ausscheidet. — Die Skatolcarbonsäure giebt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine prachtvolle, purpurrothe Lösung, eine Reaction, die nur einigen Skatolderivaten eigen zu sein scheint. So giebt die gleiche Färbung das Skatol selbst und das Acetylketol (siehe die folgende Mittheilung), während das Methylketol (das nur eine schwach rosarothe Lösung giebt), das Acetylmethylketol, die Methylketolcarbonsäure und die aus Methylketol und Skatol erhaltenen Indolcarbonsäuren (siehe die nächste Mittheilung) diese Reaction nicht geben. — Die Skatolcarbonsäure scheint beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Iminanhydrid zu geben, das dem Imidanhydrid der α-Indolcarbonsäure (siehe die nächste Mittheilung) entsprechen würde.

Die Skatolcarbonsäure, die unlängst von W. Wislicenus und Ed. Arnold [1]) aus dem Hydrazon der Propionylameisensäure erhalten wurde, ist sicher mit der unsrigen identisch, trotz des kleinen Unterschiedes im Schmelzpunkt, den wir etwas höher gefunden haben. Dagegen zeigt unsere Säure ebenso wenig, wie die von Wislicenus und Arnold dargestellte, die von E. Salkowski [2]) an seiner aus dem Darminhalt gewonnenen Verbindung beobachteten Reactionen. Wir konnten nicht die Färbungen mit Salpetrigsäure und mit Chlorkalk an unserer Säure erhalten und die Reaction mit Eisenchlorid und Salzsäure trat viel schwieriger auf, als E. Salkowski für seine Säure angiebt. Ob diese Unterschiede durch eine Verschiedenheit der synthetischen Skatolcarbonsäure von der natürlichen bedingt sind, oder ob sie durch geringe Beimengungen fremder Stoffe, die der Salkowskischen Säure anhafteten, hervorgerufen werden, lassen wir dahingestellt.

Zum Schlusse seien noch die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Methylindolcarbonsäuren in der nachfolgenden Tabelle kurz zusammengestellt:

---

[1]) Diese Berichte XX, 3396.

[2]) Diese Berichte XIII, 189 und 2217; XVIII, Ref. 410 und 411.

	Methylketolcarbonsäure	Skatolcarbonsäure
Schmelzpunkt	Zersetzt sich gegen 170 bis 172° in Methylketol und Kohlensäure.	Schmilzt unter Zersetzung bei 165 bis 167°.
Mit Schwefelsäure . .	Giebt keine Färbung.	Giebt eine intensive purpurrothe Lösung.
	Die ammoniakalische Lösung giebt beim Kochen freies Methylketol.	Die ammoniakalische Lösung zerfällt nicht beim Kochen.

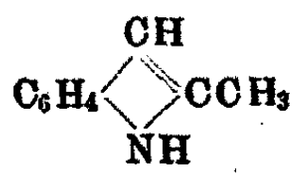
Padua, Chemisches Institut der Universität.

---

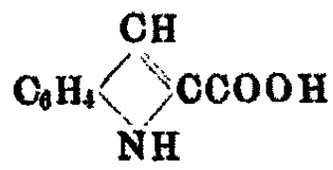
354. G. Ciamician und C. Zatti: Ueber Indolcarbonsäuren.

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Homologen des Pyrrols lassen sich bekanntlich nicht in die entsprechenden Carbonsäuren durch Oxydation mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln überführen, ein Verhalten, das sie mit den höheren Phenolen theilen. Denselben Schwierigkeiten begegnet man auch bei den Homologen des Indols, da es längst bekannt ist, dass sich z. B. das Methylketol bei Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht in die entsprechende Indolcarbonsäure, sondern in Acetyl-*o*-amidobenzoësäure[1]) verwandelt. Es schien uns daher von Wichtigkeit, die Oxydation mit schmelzendem Kali zu versuchen, da diese Reaction in der Pyrrolreihe zu dem gewünschten Resultate führt. In der That erhält man auf diese Art aus dem Methylketol und dem Skatol die entsprechende α- und β-Indolcarbonsäure:



α-Methylindol (Methylketol)



α-Indolcarbonsäure

β-Methylindol (Skatol)

β-Indolcarbonsäure

---

[1]) Jackson, diese Berichte XIV, 885.

und unsere Erwartungen sind insofern durch den Versuch übertroffen worden, indem dabei bessere Ausbeuten als bei den analogen Umwandlungen von Pyrrolkörpern erzielt wurden.

Die α-Indolcarbonsäure ist schon von E. Fischer aus dem Hydrazon des Brenztraubensäureesters erhalten worden, ihre Darstellung aus dem Methylketol dürfte jedoch vorzuziehen sein, indem dieser Körper leicht zugänglich ist und die Kalischmelze die Carbonsäure in nahezu 50procent. Ausbeute (an Rohsäure) liefert.

Die β-Indolcarbonsäure ist dagegen nicht so leicht erhältlich; ihre Darstellung ist schon wegen der bekannten Eigenschaften des Skatols, ferner der schlechteren Ausbeute und der umständlichen Reinigung eine unangenehme Operation.

I. α-Indolcarbonsäure.

Zur Gewinnung dieser Säure aus dem Methylketol wird dasselbe in der Silberschale mit der 10—15fachen Menge Aetzkali verschmolzen. Das Methylketol verbindet sich nicht sofort mit dem Kali, und um die Verflüchtigung desselben zu verhüten, hält man zu Anfang die Schale mit einem mit Wasser gefüllten Uhrglase bedeckt. Dieser einfache Kunstgriff genügt, wenn man das Aetzkali vorher sorgfältigst entwässert hat, um eine fast vollständige Condensation der sich entwickelnden Dämpfe zu bewirken; das Methylketol verwandelt sich nach und nach zuerst in eine schwarze ölige Masse (Kaliumverbindung?), die sich schliesslich unter Aufschäumen in dem überschüssigen Kali auflöst. In dieser zweiten Phase wird die Oxydation durch Umrühren der geschmolzenen Masse in der unbedeckten Schale befördert, bis die Schmelze eine fast gleichmässige Beschaffenheit angenommen hat. Es wurden jedesmal 5—10 g Methylketol verschmolzen und die vereinigten, erstarrten Schmelzen nach dem Erkalten in Wasser gelöst. Die alkalische Flüssigkeit, aus der sich zuweilen unverändertes Methylketol ausscheidet, wird mit Schwefelsäure nahezu abgesättigt und von dem sich absetzenden Kaliumsulfat abfiltrirt. Die alkalische Lauge wird nach dem Einengen und nochmaligen Filtriren schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die erhaltene Rohsäure ist noch in beträchtlicher Menge in der sauren Flüssigkeit enthalten, aus welcher man sie durch weiteres Eindampfen und zuletzt durch Ausäthern vollständig gewinnen kann. Zur Reinigung wird die Rohsäure zuerst wiederholt aus siedendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt, hierbei scheidet sie sich beim Erkalten anfangs in gelblich weissen Krusten oder als sandiges Pulver, später in Form von weissen Nadeln aus. Rascher führt die Reinigung aus Benzol zum Ziele. Man löst zu diesem Zwecke das Rohproduct in einem Ueberschusse von siedendem Benzol,

schüttelt die Lösung des Längeren mit Thierkohle und fällt das Filtrat nach dem Eineugen mit Petroläther aus. Zur Analyse wurde die Säure noch einige Male abwechselnd aus siedendem Wasser und siedendem Benzol umkrystallisirt.

Man erhält so ein fast weisses Präparat, das bei 203—204° unter vorherigem Erweichen zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Hierbei ist eine Gasentwicklung kaum bemerkbar.

Bei der Analyse wurden die folgenden Resultate erhalten:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_7NO_2$
C	67.46	67.12	67.08 pCt.
H	4.52	4.67	4.35 »

Die α-Indolcarbonsäure wurde von E. Fischer ziemlich eingehend untersucht und es erübrigt uns nur Weniges nachzutragen. Sie giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine violettrothbraune Färbung, ihre kaltgesättigte wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braune Fällung, mit Bleizucker einen nicht allzu reichlichen Niederschlag. Die neutrale Lösung des Ammonsalzes giebt mit Kupferacetat eine apfelgrüne Fällung.

Wir haben das schon von E. Fischer erhaltene Silbersalz, $C_9H_6NO_2$,

	Gefunden	Berechnet
Ag	40.07	40.29 pCt.

um daraus den Methyläther zu gewinnen, dargestellt.

Den Methylester, $C_9H_6(CH_3)NO_2$, erhält man sowohl durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl im Rohr auf 100° als auch durch Sättigen der auf 0° abgekühlten methylalkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas. Im letzteren Falle entsteht eine meist rothgefärbte Lösung, aus der mit verdünnter Sodalösung eine ebenso gefärbte Fällung gewonnen wird. Der Ester wird durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol und aus Benzol gereinigt. Er schmilzt bei 151 bis 152° und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
C	68.73	68.74	68.57 pCt.
H	5.39	5.26	5.14 »

Der Methylester krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln.

Die α-Indolcarbonsäure ist die der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure vollkommen entsprechende Carbonsäure der Indolreihe. Sie giebt wie diese durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein

Iminanhydrid,

das in dem Pyrocoll sein vollständiges Analogon hat. Das Iminanhydrid der α-Indolcarbonsäure erhält man in ähnlicher Weise wie

das Pyrocoll[1]), durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, man wendet auf 3 g Säure 15 g des Letzteren an; nach viertelstündigem Sieden destillirt man das überschüssige Anhydrid auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raume ab und erhitzt die rückständige, braungefärbte, ölige Flüssigkeit im Oelbade. Anfangs gehen noch einige Tropfen des Anhydrids über und bei etwa 190° erstarrt unter stürmischem Aufkochen das Ganze zu einer braungefärbten Krystallmasse. Man laugt mit siedendem Eisessig aus, worin das Pyrocoll der Indolreihe fast unlöslich ist, kocht nochmals mit demselben Lösungsmittel, um es von einer schwarzen Materie möglichst zu befreien, und sublimirt es wiederholt zwischen Uhrgläsern. Die so gewonnenen, prächtigen, seidenglänzenden Nadeln von gelber Farbe werden, da sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind, zur Analyse nochmals mit Eisessig gekocht, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Sie schmelzen ungefähr bei 312—315°.

Die Analyse gab mit der Formel

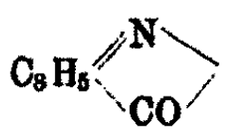
»C_9H_5NO«

übereinstimmende Zahlen:

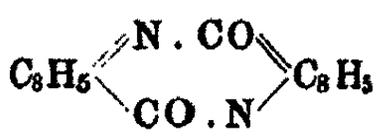
	Gefunden	Berechnet
C	75.62	75.52 pCt.
H	3.69	3.49 »

Aus 12 g Indolcarbonsäure wurden 3.7 g des rohen Anhydrides gewonnen. Die essigsauren Mutterlaugen enthalten neben unveränderter Säure (4 g) eine grünlich schwarze, amorphe Substanz, die durch Fällung der Eisessiglösung mit Wasser erhalten werden kann, und die beim Erhitzen im Röhrchen neue Mengen des Anhydrides zu geben im Stande ist.

Das Iminanhydrid der Indolcarbonsäure entsteht, wie man sieht, in derselben Weise wie das Pyrocoll, und seiner Bildung könnte, ebenso wie bei dem Letzteren, die Entstehung einer acetylirten Indolcarbonsäure vorangehen. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dem Anhydrid der Indolcarbonsäure, wie dem Pyrocoll, die doppelte Formel zukommt, dafür spricht auch die Unlöslichkeit und der hohe Schmelzpunkt des neuen Körpers. Seine Constitution wäre demnach durch eine der folgenden Formeln darzustellen:



oder



[1]) Ciamician und Silber, diese Berichte XVII, 103.

Das Iminanhydrid der α-Indolcarbonsäure wird selbst durch längeres Kochen mit starker Kalilauge kaum angegriffen, während das Pyrocoll dabei leicht verseift wird, dagegen löst es sich leicht in warmer alkoholischer Kalilösung, aus der nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ansäuern mit Schwefelsäure die Indolcarbonsäure wiedergewonnen werden kann.

Erhitzt man die α-Indolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid auf 220° im Rohr, so entweicht beim Oeffnen desselben reichlich Kohlensäure, und aus dem stark verharzten Reactionsproducte lässt sich ein aus siedendem Wasser in Nadeln krystallisirender, neutraler Körper erhalten, mit dessen Untersuchung sich der Eine von uns weiter beschäftigen wird.

II. β-Indolcarbonsäure.

Man erhält diese Säure aus dem Skatol in ähnlicher Weise wie die α-Indolcarbonsäure aus dem Methylketol. Es werden jedes Mal 3—5 g mit der 10fachen Menge Aetzkali in einem bedeckten Silbertiegel verschmolzen; das Skatol verbindet sich etwas leichter als das Methylketol mit dem Aetzkali zu einer dunklen öligen Masse, welche sich nach und nach unter heftigem Aufschäumen in dem überschüssigen Kali löst. Das Ende der Reaction ist viel schwieriger richtig zu treffen als beim Oxydiren des Methylketols, und es lässt sich nur durch einige Uebung der Zeitpunkt erkennen, wann die Schmelzung zu unterbrechen ist. Beim Lösen der geschmolzenen und erstarrten Masse in Wasser hinterbleibt ungefähr $^1/_5$ des angewandten Skatols, das durch Destillation im Dampfstrom zurückgenommen werden kann. Die alkalische Flüssigkeit wird nach dem Ansäuern mit Aether erschöpft und die erhaltene ölige, nach Indol heftig riechende, allmählich erstarrende Masse in der Wärme in kohlensaurem Natrium gelöst. Man kann dadurch eine kleine Menge harziger Materie abscheiden, so dass man aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit, durch Ansäuern und Ausäthern, ein viel besser aussehendes, krystallinisches Product erhält. Zur Reinigung wird dasselbe in viel Essigäther in der Wärme gelöst, die Lösung mit Knochenkohle entfärbt und in zweckmässiger Concentration mit Petroläther gefällt. Man erhält so ein fast weisses krystallinisches Pulver, das durch wiederholtes Lösen in Essigäther und darauffolgendes Ausfällen mit Petroläther analysenrein erhalten wird. Die neue Säure zersetzt sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen gegen 214° unter Gasentwickelung. Der Schmelzpunkt scheint sehr von der Art des Erhitzens abzuhängen. Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7NO_2$
C	66.82	67.08 pCt.
H	4.39	4.35 »

Die β-Indolcarbonsäure ist auch in siedendem Wasser wenig löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in farblosen Blättchen aus; sie ist wenig löslich in Benzol, leichter in Essigäther, Aether und Alkohol und fast unlöslich in Petroleumäther.

Das Silbersalz, $C_9H_6AgNO_2$, erhält man als weissen Niederschlag, beim Ausfällen der wässerigen Ammonsalzlösung mit salpetersaurem Silber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	40.57	40.30 pCt.

Die β-Indolcarbonsäure ist viel weniger beständig als die α-Indolcarbonsäure, während diese beim raschen Erhitzen fast unzersetzt destillirt, giebt die erstere zwar beim sorgfältigen Erwärmen ein aus kleinen weissen Nädelchen bestehendes Sublimat, zerfällt aber beim raschen Erhitzen in Kohlensäure und Indol. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung tritt starker Indolgeruch auf und die Dämpfe röthen lebhaft den mit Salzsäure benetzten Fichtenspan. Die ammoniakalische Lösung zerfällt jedoch nicht leichter als die wässerige. Die β-Indolcarbonsäure giebt in ätherischer Lösung keine Pikrinsäureverbindung; mit Isatin und Schwefelsäure giebt sie eine violettbraune Lösung.

Ihre kaltgesättigte wässrige Lösung wird von Bleizucker kaum gefällt und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

Die Ammonsalzlösung giebt mit Bleizucker eine weisse, mit Eisenchlorid eine braune Fällung, Kupferacetat bewirkt darin einen hellgrünen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Die ätherischen Mutterlaugen (Essig- und Petroläther), welche bei der ersten Reinigung der eben beschriebenen Säure abfallen, enthalten ausser dieser auch die α-Indolcarbonsäure, die in der Kalischmelze neben der β-Indolcarbonsäure entsteht. Der beim Abdestilliren der ätherischen Lösung hinterbleibende Rückstand wurde in kohlensaurem Natron gelöst und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Dieser entzieht der wässrigen Flüssigkeit eine ölige, fäcal riechende Materie, die eine in rothen Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung giebt. Wir nehmen keinen Anstand, diesen Körper als Indol anzusprechen, obwohl die kleine Menge die genaue Feststellung nicht gestattete. Aus der alkalischen Flüssigkeit gewinnt man durch Ansäuern und Ausäthern eine Substanz, die in siedendem Wasser zum grössten Theile löslich ist. Der darin unlösliche Antheil enthält eine mit Wasserdämpfen flüchtige, feste Verbindung, die wir ihrer geringen Menge halber nicht näher untersuchen konnten. Die wässrige Lösung enthält eine mit Bleizucker fällbare Säure, die wir durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus Benzol leicht reinigen und als α-Indolcarbonsäure sicher erkennen konnten.

Bei der Oxydation des Skatols mit schmelzendem Kali entsteht somit ausser der β-Indolcarbonsäure auch Indol und die α-Indolcarbonsäure. Die Bildung dieser letzteren ist sicher durch die geringere Beständigkeit der β-Indolcarbonsäure verursacht.

Wir halten es für zweckmässig, zum Schlusse die wichtigsten Eigenschaften der beiden isomeren Indolcarbonsäuren in der folgenden Tabelle zusammenzustellen:

	α-Indolcarbonsäure	β-Indolcarbonsäure
Schmelzpunkt . . .	Schmilzt bei 203—204° zu einer gelben Flüssigkeit unter kaum bemerkbarer Gasentwicklung.	Zerfällt gegen 214° in Kohlensäure und Indol. Sublimirt beim vorsichtigen Erwärmen in Nadeln.
Pikrinsäure	Giebt in ätherischer oder alkoholischer Lösung ein in gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat.	Giebt unter den gleichen Bedingungen keine Pikrinsäureverbindung.
Bleizucker	Giebt in der wässrigen Lösung eine weisse Fällung.	Fällt nicht die kaltgesättigte wässrige Säurelösung.
	Scheidet sich aus ihrer Lösung in siedendem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in langen Nadeln aus.	Scheidet sich aus ihrer Lösung in siedendem Wasser, worin sie schwerlöslich ist, in farblosen Blättchen ab.

Die in den vorliegenden Abhandlungen beschriebenen Versuche lassen die Uebereinstimmung im chemischen Verhalten der Indol- und Pyrrolkörper in den besprochenen Reactionen klar hervortreten. Aus denselben geht ausserdem noch hervor, dass in den Carbonsäuren der Indolreihe die Carboxylgruppe in der β-Stellung weniger fest gebunden ist als in der α-Stellung; ein Ergebniss, welches mit anderen an Verbindungen dieser Körperklasse gemachten Erfahrungen in vollem Einklange steht.

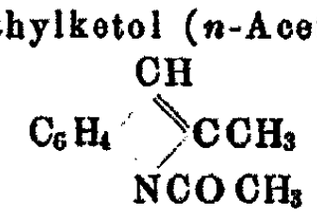
Padua, 30. Mai 1888. Chemisches Institut der Universität.

355. Gaetano Magnanini: Ueber die Acetylverbindungen des Methylketols und des Skatols.

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Acetylderivate der Indole sind wenig untersucht. Die Acetylindole von Baeyer's sind nicht in ihrer näheren Zusammensetzung bekannt und die einzige hierher gehörige Verbindung, welche in ihrer Constitution vollkommen aufgeklärt ist, ist das von Jackson[1]) entdeckte und von E. Fischer[2]) als wirkliches Keton erkannte Acetylmethylketol, welches in ähnlicher Weise wie das α-Acetylpyrrol und das α-Acetyl-α-methylpyrrol durch Kochen des Methylketols mit Essigsäureanhydrid entsteht. Die wahren Acetylderivate der Indole, dass heisst jene, in welchen der Iminwasserstoff durch die Acetylgruppe ersetzt ist, sind indessen bisher nicht beschrieben worden, und ich habe daher zunächst mein Augenmerk darauf gerichtet, nachzusehen, ob solche Körper thatsächlich erhältlich wären.

Das n-Acetylmethylketol (n-Acetyl-α-methylindol)



$$C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ \diagup\!\!\!\diagdown \\ NCOCH_3 \end{matrix} CCH_3$$

lässt sich wirklich erhalten und bildet sich, allerdings nur in geringer Menge, neben dem β-Acetyl-α-methylindol beim Kochen des Methylketols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Wenn man nach der Vorschrift E. Fischer's zur Reinigung der entstandenen Ketonverbindung die Reactionsmasse mit Chloroform auszieht, so bleibt das Acetylmethylketol von Jackson zurück und aus der harzigen schwarzen Masse, welche in Lösung geht, lässt sich die isomere Acetylverbindung erhalten. Zu diesem Zwecke wird das Chloroform verjagt und der schwarze Rückstand im luftverdünnten Raume destillirt. Die zuerst übergehenden Antheile sind roth gefärbt und flüssig, die höhersiedenden erstarren alsbald in der Vorlage und bestehen zum grössten Theile aus dem gewöhnlichen Acetylmethylketol. Die erste Fraction siedet nach wiederholter Fractionirung zwischen 200 und 210° bei ca. 40 mm Druck und stellt dann eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit dar, welche selbst in der Kältemischung, bei —15°, nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten, die zwar nicht genau mit den von der Theorie geforderten übereinstimmen,

---

[1]) Diese Berichte XIV, 880.
[2]) Diese Berichte XIX, 2988.

aber jedenfalls die Zusammensetzung der von mir erhaltenen Verbindung zweifellos erkennen lassen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.77	76.30 pCt.
H	6.90	6.36 »

Bedenkt man, dass das Methylketol in dieser Reaction zum allergrössten Theile in die Ketonverbindung verwandelt wird (80 procentige Ausbeute), so ist es leicht begreiflich, dass selbst bei Anwendung von verhältnissmässig viel Methylketol die neue Acetylverbindung nur in sehr geringer Menge erhalten wird. Dieselbe wurde trotzdem sicher als am Iminwasserstoff substituirtes Methylketol durch ihr Verhalten gegen siedende Kalilauge erkannt. Beim Kochen derselben mit concentrirter Kalilösung (d = 1.27) durch 20 Minuten am Rückflusskühler wird sie vollständig in Methylketol und Essigsäure gespalten. Ersteres wurde mit Wasserdämpfen aus der alkalischen Flüssigkeit erhalten und durch die Pikrinsäureverbindung leicht als solches erkannt, die Essigsäure konnte in der rückständigen Lauge in bekannter Weise sicher nachgewiesen werden. Das *n*-Acetylmethylketol zerfällt somit, wie das *n*-Acetylpyrrol, durch Einwirkung starker Basen leicht in die Componenten, während das *β*-Acetylmethylketol bei gleicher Behandlung unangegriffen bleibt.

Das *β*-Acetylmethylketol entsteht auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Methylketol; bei dieser Gelegenheit will ich hervorheben, dass sich dabei, namentlich in Gegenwart von Zinkchlorid, ein unbeständiger fuchsinähnlicher Farbstoff bildet, welcher mit den unlängst von E. Fischer und Ph. Wagner entdeckten Rosindolen[1]) verwandt sein könnte.

Ueber das Verhalten des *β*-Acetylmethylketol gegen Oxydationsmittel

wurde schon bei einer früheren Gelegenheit[2]) eine kurze Mittheilung gemacht. Die Versuche wurden in der Absicht angestellt, eine der Pyrrylglyoxylsäure entsprechende Ketonsäure zu erhalten. Die Oxydation des Acetylmethylketols mit Kaliumpermanganat verläuft indessen nicht in diesem Sinne, es wird dabei, wie bei dem entsprechenden Versuch[3]) mit dem Methylketol, der Indolring geöffnet und es entsteht neben Essigsäure die schon von Jackson erhaltene Acetyl-*o*-amidobenzoësäure. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Methylketol in 500 ccm Wasser vertheilt und bei Siedehitze eine

[1]) Diese Berichte XX, 815.
[2]) Ciamician und Magnanini. Diese Berichte XXI, 673.
[3]) Diese Berichte XIV, 885.

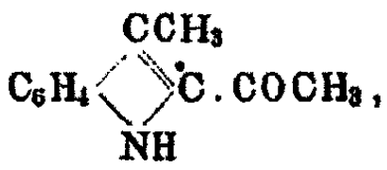
heisse Lösung von 9 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser nach und nach eingetragen.

Nach erfolgter Entfärbung der Chamäleonlösung filtrirt man die alkalische Flüssigkeit vom Manganniederschlag und dem unverändert gebliebenen Acetylmethylketol ab und schüttelt die angesäuerte Lösung mit Aether aus. Der Aetherrückstand durch Lösen in Soda, Ausäthern der abfiltrirten angesäuerten Lösung und Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt, lieferte farblose Blättchen, die bei 183—184° schmolzen und in das Silbersalz verwandelt wurden. Die Analyse lieferte Zahlen, die mit den vom acetyl-*o*-amidobenzoësauren Silber geforderten übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8NO_3Ag$
Ag	37.74	37.76 pCt.

In gleichem Sinne verläuft insofern auch die Oxydation des Acetylmethylketols mit schmelzendem Kali, als dabei ebenfalls die Acetylgruppe abgespalten wird und das Keton dasselbe Oxydationsproduct liefert wie das Methylketol selbst. Man erhält dabei in ähnlicher Weise wie aus dem Methylketol[1]) die *α*-Indolcarbonsäure, welche durch die Analyse des Silbersalzes als solche nachgewiesen werden konnte.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6AgNO_2$
Ag	40.40	40.29 pCt.

Das Acetylskatol, 

war bis jetzt nicht dargestellt worden; es entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen des Skatols mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 200°. Es bildet sich jedoch viel leichter, wenn man Skatol mit Acetylchlorid und Chlorzink zusammenbringt. Die Gegenwart von etwas Feuchtigkeit ist der Reaction nicht hinderlich, sondern leitet dieselbe ein und begünstigt ihren Verlauf. Man bringt zur Darstellung des Acetylskatols eine Mischung von je 1 g Skatol und 0.5 g gekörntem Chlorzink in eine Reihe von Kölbchen und fügt zu jedem 10 g Acetylchlorid hinzu. Die Reaction beginnt alsbald von selbst unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und man erhält eine violett gefärbte Lösung, welche direct in Wasser gegossen wird. Dabei verschwindet die violette Färbung und es entsteht eine flockige, weisse oder rothe Ausscheidung, die abfiltrirt, in Alkohol gelöst und wieder mit Wasser gefällt wird. Das so erhaltene Acetylskatol wird zum Schlusse einige Male aus siedendem, sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Man

[1]) Siehe die vorausgehende Abhandlung.

erhält so lange, weisse, haarfeine Nadeln, die bei 147—148° schmelzen und bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferten:

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.71	76.19	76.30 pCt.
H	6.56	6.53	6.36 »

Das Acetylskatol ist fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in Aether. Es ist ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen, sein Dampf hat einen an α-Acetylpyrrol erinnernden Geruch. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine intensive purpurrothe Lösung[1]). Mit Pikrinsäure vereinigt sich das Skatol in Benzollösung zu einer bei 156—157° schmelzenden, in feinen, langen, orangegelben Nadeln krystallisirenden Doppelverbindung.

Das Acetylskatol wird von einer siedenden Kalilösung nicht angegriffen, kochende Salzsäure zerlegt es indessen ebenso wie das β-Acetylmethylketol unter Verharzung und Bildung von freiem Skatol. Dieses Verhalten zeigen übrigens auch die c-Acetylderivate der Pyrrole. Das Acetylskatol bekundet sich als ketonartige Verbindung durch die Bildung des Acetylskatoxims, $[C_9H_8 . C(NOH) . CH_3]$. Man erhält diese Verbindung durch Kochen einer Lösung von 3 g Acetylskatol, 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 6 g kohlensaurem Natrium in 70 ccm Alkohol am Rückflusskühler durch 5—6 Stunden. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen erfolgt die Umwandlung in unvollständiger Weise, ebenso wenn man in saurer Lösung arbeitet. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird zum Theil abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Man erhält eine ölige Ausscheidung, die indessen alsbald erstarrt und aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt wird. Das Oxim bildet kleine Nädelchen, die bei 119° schmelzen und beim Kochen mit Salzsäure das Acetylskatol zurückbilden.

Die Analyse ergab den theoretisch geforderten Stickstoffgehalt:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$
N	15.12	14.89 pCt.

Das Oxim des Acetylskatols giebt nicht die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure.

Kocht man längere Zeit das Skatol mit Acetylchlorid, so erhält man in sehr geringer Menge das eben beschriebene Acetylderivat, es bleibt viel unverändertes Skatol zurück, daneben aber konnte ich die Bildung geringer Mengen eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles beobachten, von einem an das n-Acetylpyrrol erinnernden Geruch, welches möglicherweise das n-Acetylskatol enthalten könnte.

Padua. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

[1]) Siehe die vorstehende Mittheilung.

356. Gaetano Magnanini: Ueber die Verwandlung des Methylketols in Chinaldin.

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich gezeigt, dass sich das Methylketol und das Skatol durch Einwirkung von Chloroform und Bromoform bei Gegenwart von Natriumalkoholat in zwei gechlorte, beziehungsweise zwei gebromte Basen verwandeln lassen, welche die Formeln $C_{10}H_8ClN$ und $C_{10}H_8BrN$ besitzen. Ich habe damals die begründete Vermuthung ausgesprochen, dass die vier Basen als gechlorte und gebromte Methylchinoline aufzufassen seien, und dass somit die Reaction der Verwandlung des Pyrrols in β-Chlorpyridin und β-Brompyridin durchaus entsprechen würde. Die experimentelle Bestätigung dieser Vermuthung durch die Ueberführung des aus dem Methylketol erhaltenen Bromchinaldins in die bromfreie Base konnte damals aus Substanzmangel nicht geliefert werden.

Bei der Wiederaufnahme dieser Versuche ist es mir nun gelungen das Chinaldin als solches sicher zu erkennen, und ich gebe im Nachstehenden die Beschreibung der dabei erhaltenen Versuchsergebnisse.

Von den vier halogenirten Basen, die aus Methylketol und Skatol erhalten wurden, lässt sich das Bromchinaldin am leichtesten reduciren. 4 g Bromchinaldin, in bekannter Weise aus Methylketol erhalten, wurden mit der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor im Rohr durch 6—7 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Destilliren des mit Kali übersättigten Röhreninhaltes mit Wasserdämpfen, geht ein farbloses, schweres Oel über, welches der wässerigen Flüssigkeit durch Aether entzogen und nach dem Trocknen, fractionirt wurde. Der grösste Antheil desselben geht dabei bei 238—240° über, während die höher siedenden Antheile sehr unbeträchtlich sind und aus unverändertem Bromchinaldin bestehen.

Indessen ist die erhaltene Base nicht vollkommen bromfrei und um daraus das reine Chinaldin abzuscheiden, habe ich das Reductionsproduct mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung fractionirt gefällt. Im Anfang scheiden sich die fadenförmigen, gelben, bei 192° schmelzenden Nadeln des Chinaldinpikrats aus und nur aus den letzten Laugen erhält man die kurzen Nädelchen der Pikrinsäureverbindung des unveränderten Bromchinaldins.

Das bei 192° schmelzende Pikrat gab bei der Analyse die folgenden Zahlenwerthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9N . C_6H_3O(NO_2)_3$
C	52.07	51.61 pCt.
H	3.48	3.23 »

[1]) Diese Berichte XX, 2608.

Das aus der richtig schmelzenden, analysirten Pikrinsäureverbindung zurückgewonnene Chinaldin wurde in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Aus siedender verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, stellte das Chloroplatinat orangerothe Prismen dar, die bei 228—230° schmolzen und bei der Analyse sich als reines Chinaldinplatindoppelchlorid erwiesen:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_9NHCl)_2 . PtCl_4$
Pt[1])	27.95	27.95 pCt.

Zur weiteren Identificirung der von mir erhaltenen Base mit dem Chinaldin wurde dieselbe in das von Döbner und Miller[2]) beschriebene Chinaldinjodmethylat verwandelt. Dabei erhielt ich citronengelbe, bei 195° schmelzende Nadeln, welche von den aus synthetischem Chinaldin bereiteten nicht zu unterscheiden waren und dieselbe für die Chinaldinjodmethylverbindung charakteristische, carminrothe, in Alkohol lösliche Färbung gaben, die beim Erwärmen des Chinaldinjodmethyls mit concentrirtem Kali an der Luft auf dem Wasserbade entsteht.

Die folgende Zusammenstellung lässt die Identität der von mir erhaltenen Base mit dem Chinaldin deutlich hervorgehn:

	Base aus dem Methylketol erhalten	Chinaldin	β-Methylchinolin	γ-Lepidin
Siedepunkt	gegen 238–240°	240°	250°	256°
Schmelzpunkt des Pikrats	192°	192° (inconstant) Knorr	187° Döbner und Miller	207–208° Döbner und Miller
Schmelzpunkt des Chloroplatinats	228–230°	226–230° Fischer und Kuzel; 226° Friedländer und Göhring		226–230° Knorr
Schmelzpunkt der Jodmethylverbindung	195°	195° Döbner und Miller	221° Döbner und Miller	173–174° Döbner und Miller

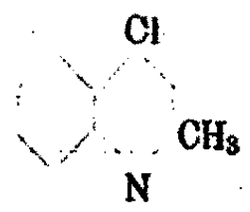
Die Bildung von Chinaldin aus dem Methylketol beweist, dass die aus dem Methylketol durch Chloroform und Bromoform erhaltenen Basen wirklich als Monochlorchinaldin respective Monobromchinaldin aufzufassen sind, und lässt ausserdem die Stellung des Chlors beziehungsweise des Bromatoms darin sicher ableiten, wenn man die

[1]) Pt = 194.34.

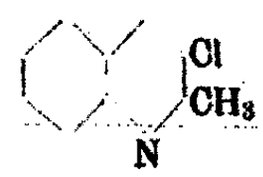
[2]) Diese Berichte XVIII, 1643.

wohlberechtigte Annahme macht, dass beide Reactionen auf gleiche Weise erfolgen.

Setzt man somit gleiche Stellung für das Chlor und das Brom voraus, so kann das aus dem Methylketol erhaltene Monochlorchinaldin, welches bei 71—72° schmilzt, nur das β-Chlorchinaldin seien, da die einzige noch mögliche Chlorverbindung, welche das Chlor in der γ-Stellung enthält, das von M. Conrad und L. Limpach[1]) entdeckte γ-Chlorchinaldin, bei 42—43° schmilzt, und daher sicher von dem aus dem Methylketol erhaltenen verschieden ist:



Chlorchinaldin von Conrad und Limpach.



Chlorchinaldin aus Methylketol.

Hiernach ist schliesslich endgiltig bewiesen, dass bei der Verwandlung der Indole in Chinolinderivate durch die Chloroform- oder Bromoformreaction, wie bei den entsprechenden Umwandlungen des Pyrrols, das in den Pyrrolkern eintretende Kohlenstoffatom in dem dadurch entstehenden Pyridinring die β-Stellung einnimmt. Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf die Indole tritt die Methylengruppe hingegen in die α-Stellung ein, wahrscheinlich weil die dabei gebildeten Hydrochinoline secundäre Basen sind.

Padua, 30. Mai 1888. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

357. Arnold Reissert: Zur Consitution der Pyranilpyroïnsäure, des Pyranilpyroïnlactons und der Anilbernsteinsäure; Antwort an Hrn Anschütz.

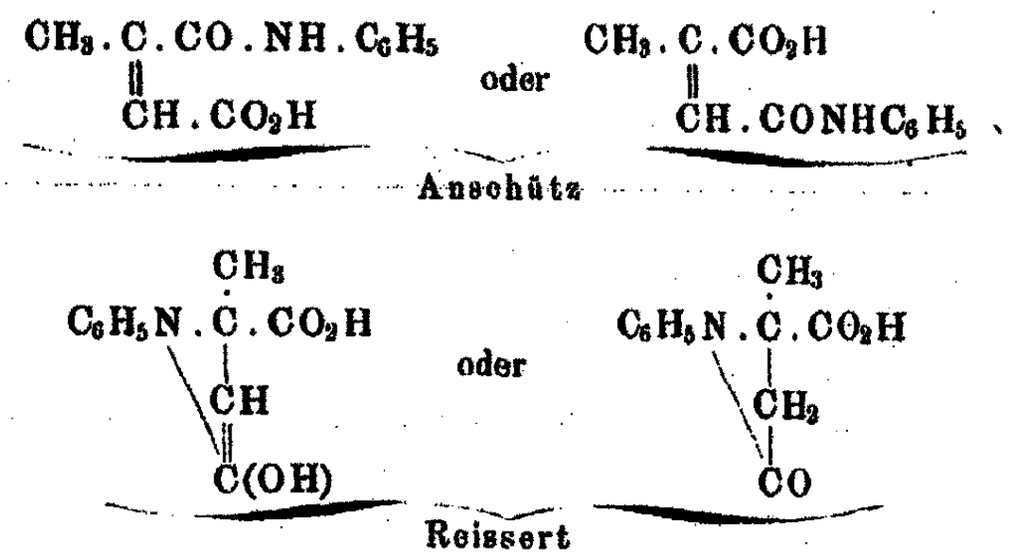
(Eingegangen am 14. Juni.)

In einer kürzlich in den »Annalen der Chemie« veröffentlichten Abhandlung[2]) bespricht Hr. Anschütz die Constitution der von mir als Pyranilpyroïnsäure bezeichneten Substanz. Hr. Anschütz führt eine Reihe von Gründen an, welche ihn zu einer von der meinigen[3]) abweichenden Ansicht über die Constitution der Pyranilpyroïnsäure

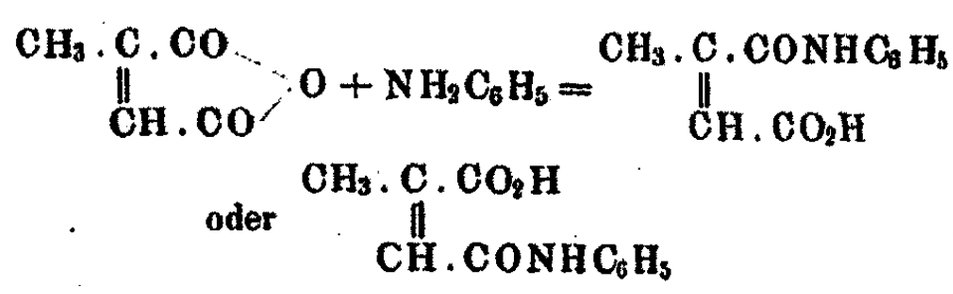
[1]) Diese Berichte XX, 952.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 246, 115.
[3]) Diese Berichte XXI, 1364.

und der aus ihr gewonnenen Derivate führen, Gründe, die, wie ich im voraus bemerken will, auch von mir in Erwägung gezogen sind, ehe ich meine Pyranilpyroïnsäureformel aufstellte, die aber verworfen wurden, weil sie stärkeren nach anderer Richtung hindeutenden Argumenten gegenüber sich nicht als stichhaltig erwiesen.

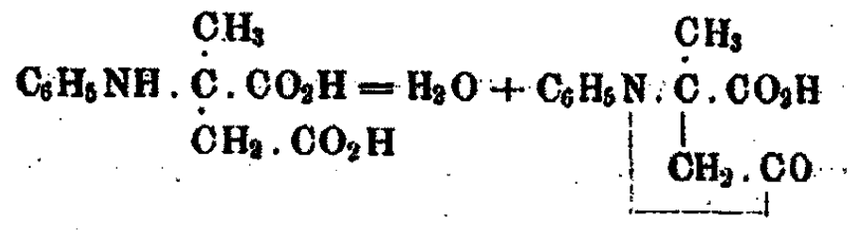
Der besseren Uebersicht halber seien hier die Formeln der Pyranilpyroïnsäure, welche Anschütz einerseits und ich andererseits vertheidigen, neben einander gestellt:



Als erstes Argument für die Richtigkeit seiner Auffassung der Pyranilpyroïnsäure als Citracon- respective Mesaconanilsäure führt Anschütz die Bildung dieser Säure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin an:

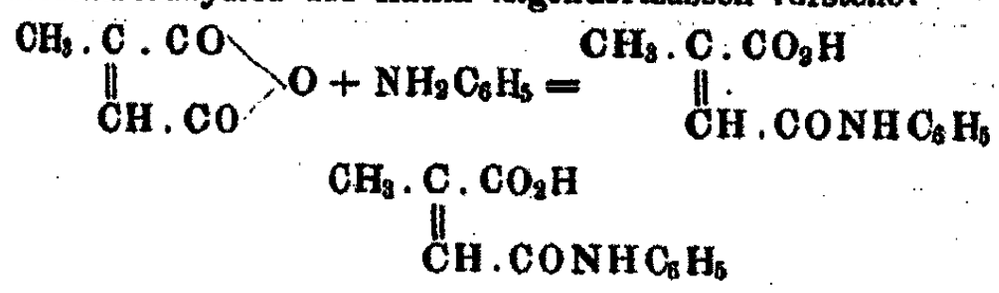


Dieser Entstehungsweise der Pyranilpyroïnsäure stelle ich ihre Bildung aus Anilidobrenzweinsäure entgegen, welche meiner Meinung nach folgendermaassen verläuft:

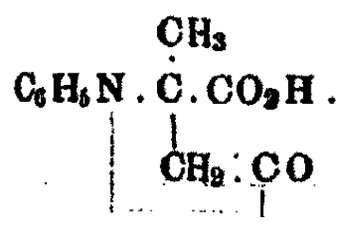


Um die von ihm aufgestellte Constitutionsformel zu wahren, muss Hr. Anschütz bei der letztgenannten Reaction eine Wanderung des Anilinrestes von dem mit der Methylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom der Anilidobrenzweinsäure an eine der Carboxylgruppen an-

nehmen, während ich mir die Entstehung der Pyranilpyroïnsäure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin folgendermassen vorstelle:



lagert sich aber spontan um in



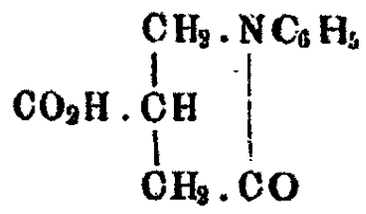
Keine der beiden Reactionen:

1. Wanderung des Anilinrestes von Kohlenstoff an die Carboxylgruppe (Anschütz);
2. Addition von Anilin an eine ungesättigte zweibasische Säure unter Lösung der doppelten Bindung (Reissert);

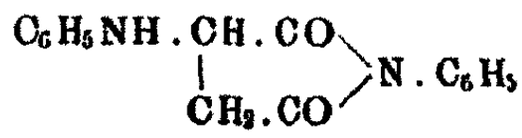
erscheint besonders unwahrscheinlich, da sich für beide Vorgänge Analoga anführen lassen:

ad 1. Umwandlung des β-Phenylamidocrotonsäureesters in Acetessigsäureanilid[1]);

ad 2. Bildung der Säure



aus Itaconsäure und Anilin[2]) und von Anilidobernsteinsäureanil



aus Maleïnsäureanhydrid und Anilin[3]).

In Erwägung dieser Thatsachen, welche bald für die eine, bald für die andere Formel zu sprechen scheinen, habe ich geglaubt, zur Aufklärung der Constitution der Pyranilpyroïnsäure einen andern Weg einschlagen zu sollen, und fand, dass die Oxydation dieser Säure

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 69.
[2]) Diese Berichte XXI, 958.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 239, 137.

sich in der That als geeignetes Mittel erwies, um ihre Constitution weiter festzustellen.

Pyranilpyroïnsäure bildet bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Anilbernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_5N:C.CO_2H \\ \quad\quad\quad\quad\;\; \dot{C}H_2.CO_2H. \end{array}$$

Hr. Anschütz giebt dieser Säure die folgende Formel:

$$\begin{array}{l} CO.CONHC_6H_5 \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{array}$$

und erklärt die Bildung dieser von ihm als Oxanilessigsäure bezeichneten Säure aus Mesaconanilsäure folgendermaassen:

$$\begin{array}{l} CH_3.C.CONH.C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; CH.CO_2H \end{array} + 2O_2 = \begin{array}{l} CO.CONHC_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2CO_2H \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

Nun scheinen mir aber die Eigenschaften der in Frage stehenden Säure mit dieser letzteren Formel gänzlich unvereinbar. Die zweibasische Natur dieser Säure liesse sich allerdings auch mit der Formel der Oxanilessigsäure in Einklang bringen, da in einer solchen Verbindung voraussichtlich die zwischen den Gruppen CO und CO_2H befindliche Methylengruppe dieselbe Reactionsfähigkeit zeigen würde wie im Acetessigester, Malonsäureester u. s. w.

Nun habe ich aber gezeigt, dass die primären Salze der in Rede stehenden Säure, welche sich bei der Einwirkung von Metallsalzen auf die freie Säure bilden, beim Erhitzen auf 100° leicht und ohne irgend welche secundäre Zersetzung Kohlensäure abspalten und in Salze der β-Anilpropionsäure übergehen. Ist die bei der Oxydation der Pyranilpyroïnsäure entstehende Säure Oxanilessigsäure, so kommt ihren primären Salzen zweifellos die Formel $\begin{array}{l} CO.CONHC_6H_5 \\ \dot{C}H_2.CO_2Me \end{array}$ zu. Eine glatte Abspaltung von Kohlensäure aus Salzen von dieser Formel unter Bildung einer genau charakterisirten einbasischen Säure von der Zusammensetzung der Anilpropionsäure ist aber ausgeschlossen.

Was die Spaltung der Anilbernsteinsäure in Oxanilsäure und Essigsäure betrifft, so ist mir nicht ersichtlich, warum dieselbe mehr für die Formel einer Oxanilessigsäure sprechen sollte. Beide Reactionen verlaufen eben ganz analog der Spaltung der Oxalessigsäure in ihre Componenten:

$$\begin{array}{l} CO\;.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{array} \text{ zerfällt spontan mit Wasser in } \begin{array}{l} CO_2H.CO_2H \\ CH_3.CO_2H \end{array}$$

Oxalessigsäure.

$$\begin{matrix} CO.CONHC_6H_5 \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CO_2H.CONHC_6H_5 \\ CH_3CO_2H \end{matrix}$$

Oxanilessigsäure.

$$\begin{matrix} C(NC_6H_5).CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CONHC_6H_5.CO_2H \\ CH_3CO_2H \end{matrix}$$

Anilbernsteinsäure.

Zum Schluss seiner Abhandlung bespricht Hr. Anschütz die Reduction der Pyranilpyroïnsäure und hebt die Wahrscheinlichkeit der Identität der erhaltenen Reductionsproducte mit den aus Anilin und Brenzweinsäure entstehenden und als Brenzweinanilsäure und Brenzweinanil bekannten Körpern hervor. Die Aehnlichkeit dieser Verbindungen ist auch mir aufgefallen, doch habe ich die durch Reduction von Pyranilpyroïnsäure erhaltene Dihydropyranilpyroïnsäure deshalb nicht für identisch mit Brenzweinanilsäure gehalten, weil sie durchaus nicht das Verhalten eines Säureanilides zeigt. Namentlich hat mich der eigenthümliche Verlauf der Einwirkung von Brom auf die genannte Säure zu dieser Auffassung veranlasst. Vielleicht erklärt sich die auch mir heute wahrscheinlich erscheinende Identität der aus Pyranilpyroïnsäure und der aus Anilin und Brenzweinsäure gewonnenen Producte dadurch, dass beiden eine andere Constitution zukommt, als man dem aus Anilin und Brenzweinsäure entstehenden Körper zu geben a priori geneigt ist.

Doch auch wenn die Dihydropyranilpyroïnsäure sich als Brenzweinanilsäure erweisen sollte, so würde dadurch die Frage nach der Constitution der Pyranilpyroïnsäure keineswegs tangirt werden, denn auch die Bildung der Brenzweinanilsäure aus Pyranilpyroïnsäure bei der Reduction liesse sich in ungezwungener Weise erklären. Die Pyranilpyroïnsäure zerfällt unter dem Einfluss von Säuren und Alkalien in Anilin und Mesaconsäure, offenbar unter intermediärer Bildung der unbeständigen Mesaconanilsäure:

$$C_6H_5N.\begin{matrix} CH_3 \\ C \\ CH_2 \\ CO \end{matrix}.CO_2H = \begin{matrix} CH_3C.CO_2H \\ \| \\ CH.CONHC_6H_5 \end{matrix}$$

Unter gewöhnlichen Umständen zerfällt dieses Zwischenproduct weiter in Anilin und Mesaconsäure, in Gegenwart nascirenden Wasserstoffs dagegen ist die Möglichkeit der Bildung der viel beständigeren Brenzweinanilsäure nach folgender Gleichung gegeben:

$$\begin{matrix} CH_3.C.CO_2H \\ \| \\ CH.CONHC_6H_5 \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ | \\ CH_2.CONHC_6H_5 \end{matrix}$$

Wenn ich auch nicht der Ansicht bin, dass die vorstehenden Erörterungen jede Schwierigkeit bei Erwägung des »Für« und »Wider« aus dem Wege räumen, so glaube ich dadurch doch die grössere Berechtigung meiner Auffassung von Neuem dargethan zu haben.

---

358. Erich Braun und Victor Meyer: Zur Kenntniss der Aldin-Bildung.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, dass das salzsaure Esoamidoacetophenon bei der Behandlung mit Alkalien sehr eigenartige und verschieden verlaufende Umwandlungen erleidet: fällt man dasselbe mit Natronlauge, so entsteht die, in feuchtem Zustande beständige freie Base Esoamidoacetophenon, welche, ausgewaschen und feucht in Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid das reine Platinsalz der ursprünglichen Base erzeugt. Wird der mit Natron gefällte Niederschlag getrocknet, so geht er, unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff, in die Base $C_{16}H_{14}N_2O$ über. Dagegen erhielten wir bei Behandlung des salzsauren Esoamidoacetophenons mit Ammoniak (anstatt Natron) schliesslich Isoïndol. Diese letztere Umwandlung haben wir noch etwas näher verfolgt. Wird das salzsaure Salz in luftfreiem Wasser gelöst, mit gleichfalls luftfreiem Ammoniak gefällt, der Niederschlag über Nacht stehen gelassen, im Wasserstoffstrom filtrirt, in diesem ausgewaschen und dann — ohne dass er jemals trocken geworden wäre — wieder in Salzsäure gelöst, so erhält man, neben etwas unlöslichem Rückstand, eine Auflösung, die wieder salzsaures Esoamidoacetophenon enthält. Das aus ihr dargestellte Platinsalz ergab bei der Analyse:

0.2081 g Substanz lieferten 0.0592 g Platin, entsprechend 28.45 pCt. Platin. $(C_8H_9NO . HCl)_2 . PtCl_4$ erfordert 28.89 pCt. Platin.

Wird der Niederschlag aber im Wasserstoffstrom bei 110° getrocknet, so geht er seiner Löslichkeit in Salzsäure zum erheblichen Theil verlustig, und nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol liefert er wieder Isoïndol in beträchtlicher Menge. — Wird der durch Fällung mit luftfreiem Ammoniak erhaltene und bei Ausschluss der Luft ausgewaschene Niederschlag feucht in den Exsiccator gebracht, und in diesem in Vacuo getrocknet, so resultirt ein Krystallpulver, welches noch zum Theil in Salzsäure löslich ist, und das — ohne jede Reinigung analysirt — einen Stickstoffgehalt von 11.9 pCt. ergab. Diese Zahl stimmt

annähernd mit dem procentischen Stickstoffgehalt der mittelst Natron ausgefällten Base $C_{16}H_{14}N_2O$ (11.2) und mit demjenigen des Isoïndols (12.3).

Wir haben neulich auch hervorgehoben, dass die Bildung der aliphatischen Aldine (Ketine) aus den Isonitrosoketonen in mehreren Phasen verläuft. Reducirt man Isonitrosomethyläthylketon mit Zinnchlorür und Salzsäure, so entsteht eine Flüssigkeit, welche, nach dem Entzinnen, mit Alkali zwar Tetramethylaldin ergiebt, welche aber doch ein Salz dieser Base noch nicht in Lösung enthält. Denn mit Platinchlorid erhält man aus der salzsauren, niemals alkalisch gemachten Lösung ein Platinsalz, das von demjenigen des Tetramethylaldins vollkommen verschieden ist. Die Isolirung desselben setzt zunächst die völlige Entfernung des gleichzeitig gebildeten Salmiaks aus dem salzsauren Salze voraus. Die zinnhaltige Lösung wird abwechselnd mit Schwefelwasserstoff behandelt, eingedampft, wieder aufgenommen, abermals mit Schwefelwasserstoff behandelt, und dies Verfahren so lange wiederholt, bis alles Zinn entfernt ist, was in der Regel oftmalige Behandlung erfordert. Das zinnfreie Chlorhydrat wird durch häufige Extraction mit Aetheralkohol von jeder Spur Salmiak befreit. Man erhält ein zerfliessliches Salz, welches von dem luftbeständigen Tetramethylaldinsalz durchaus verschieden ist, wenngleich es, wie schon erwähnt, mit Alkali behandelt, Tetramethylaldin erzeugt. Wird die concentrirte wässrige Lösung des Salzes mit Platinchlorid behandelt, so krystallisirt ein Platinsalz, welches, bei 80° getrocknet, constantes Gewicht annimmt und nun einen Platingehalt von 41.3 pCt. zeigt, während das Platinsalz des Aldins (Dimethylketins) 35.8 pCt. Platin enthält. Die Untersuchung dieses interessanten Salzes ist noch nicht beendet.

Die Erscheinung, dass α-Isonitrosoketone bei der Reduction in saurer Lösung ganz andere Producte liefern wie in alkalischer, ist eine allgemeine. Wir haben neulich mitgetheilt, dass das Monooxim des Benzils, $C_6H_5.CO.C(NOH).C_6H_5$, bei der Reduction mit Natriumamalgam Tetraphenylaldin liefert und haben über diese Substanz, welche zuerst von Japp im Jahre 1886 auf ganz andere Weise erhalten worden ist[1]), berichtet. Aber auch hier verläuft die Reaction total anders, wenn in saurer Lösung reducirt wird. Das bei alkalischer Reduction entstehende Tetraphenylaldin ist ein Körper, der, wie Isoindol, [Diphenylaldin] wenig basischen Charakter zeigt. Reducirt man aber das Monoxim des Benzils mit Zinnchlorür und Salzsäure, so resultirt, nach dem Ausfällen des Zinns, eine wohl characterisirte Base, deren salzsaures Salz ohne Veränderung eingedampft werden kann. Die mit Natronlauge ausgefällte Base ist farblos, krystallinisch, in Aether u. s. w.

---

[1]) Journal of the chemical Society, Dec. 1886, 825 u. February 1887, 98.

löslich, und vom Tetraphenylaldin in jeder Hinsicht verschieden. In verdünnter Salzsäure löst sie sich leicht auf. Der Stickstoffgehalt beträgt 6.46 pCt., ein Werth, der ziemlich genau mit dem für die Formel $C_6H_5 . CO . CH(NH_2) . C_6H_5$, sowie dem für die Base $C_6H_5 . CH(NH_2) . CH(OH) . C_6H_5$ von Polonowska berechneten übereinstimmt; erstere Base erfordert 6.64 pCt., letztere 6.57 pCt. Stickstoff.

Eine nähere Untersuchung dieser Base haben wir zur Zeit noch nicht vorgenommen, uns lag zunächst nur daran zu constatiren, dass auch hier nicht, wie in alkalischer Lösung, Aldinbildung erfolgt, sondern in saurer Lösung ein ganz anders gearteter Körper erhalten wird.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

359. F. Herrmann: Ueber die räumliche Configuration des Benzolmoleküles.

(Eingegangen am 25. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach Verlauf eines Zeitraumes von beinahe 14 Jahren haben sich die von van't Hoff und Le Bel zuerst angestellten Betrachtungen über die Lage der Atome im Raume eine wohl ernstlich nicht mehr zu bestreitende Anerkennung erworben. Es dürfte nur wenige Chemiker geben, welche angesichts der mit jedem Jahre sich häufenden thatsächlichen Beweise für die Richtigkeit dieser Anschauungen es leugnen, dass die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatome, die bei der sogenannten doppelten Bindung von Kohlenstoffatomen beobachteten Isomeriefälle auf etwas Anderes zurückzuführen sind, als auf die durch die Theorie vorgesehene Verschiedenartigkeit der relativen räumlichen Lage der Atome innerhalb des Moleküles.

Das eigentliche Wesen der van't Hoff'schen Anschauungen beruht auf der Identificirung des chemischen Atomes mit seinem Orte im Raume. Es ist dem Geiste dieser Hypothese fremd, irgend welche Voraussetzungen über die Natur des chemischen Atomes zu machen, es wird dasselbe, um einen zwar unlogischen, aber allgemein verständlichen Ausdruck zu gebrauchen, als materieller Punkt betrachtet. In der neuen Schrift von van't Hoff[1]) ist dieser Umstand mit viel grösserer Schärfe, als in der älteren »la chimie dans l'espace« hervorgehoben.

---

[1]) Dix années dans l'histoire d'une théorie. Rotterdam, Bazendijk 1887.

Immerhin werden auch bei der neueren Darstellungsweise van't Hoff's gewisse Voraussetzungen gemacht, welche die Natur des Kohlenstoffatomes betreffen, z. B. der tetraëdrische Wirkungsraum desselben, welcher als nicht entbehrliches Hülfsmittel der geometrischen Betrachtung dient.

Dass jedoch derartige Voraussetzungen eine andere Bedeutung als die eines Hülfsmittels nicht besitzen, geht wohl deutlich hervor aus den bedeutsamen Worten, welche der genannte Autor bei Gelegenheit der Entwicklung der räumlichen Configuration ungesättigter Verbindungen ausspricht: »Il s'agit par conséquent d'une question plus compliquée qu'auparavant, en effet les composés saturés étant des derivés du gaz des marais CH_4, tout y dépend de la position relative de cinq atomes, tandisque ce nombre revient à six chez les corps en question, ceux-ci dérivant de l'éthylène C_2H_4« [1]).

Das bei der geometrischen Betrachtung von van't Hoff gebrauchte Hülfsmittel des tetraëdrischen Wirkungsraumes des Kohlenstoffatomes versagt vollständig den Dienst, wenn es sich um die räumliche Configuration des Benzolmoleküles handelt. Das letztere kann als ein dreifaches Acetylenmolekül angesehen werden. Eine Vervielfältigung lässt jedoch das nach der van't Hoff'schen Betrachtungsweise für das Acetylen sich ergebende räumliche Symbol nicht zu.

Zu den auf verschiedener räumlicher Lagerung der Atome beruhenden Isomeriefällen gehören aber die bei den Derivaten des Benzols schon seit so langer Zeit beobachteten Verschiedenheiten des chemischen und physikalischen Verhaltens bei gleicher Zusammensetzung und gerade auf Grund dieser Beispiele haben sich wohl die ersten Vorstellungen über die gegenseitige Lage der Atome im Raume entwickelt. Trotzdem sind wir noch nicht im Besitz einer räumlichen Configuration des Benzols, welche allen Anforderungen entspräche. Bei den Versuchen, Vorstellungen von der räumlichen Lage der Atome zu geben, haben eher störend als fördernd mitgewirkt bestimmte Voraussetzungen über die Natur des Kohlenstoffatomes, welche herzuleiten sind aus dem Dogma von der constanten Vierwerthigkeit dieses Elementes.

Die Ermittelung der verschiedenen Möglichkeiten der relativen räumlichen Lage der Atome innerhalb des Moleküles einer Kohlenstoffverbindung muss aber auf Grund einfacher geometrischer Betrachtungen möglich sein, bei denen jede Voraussetzung über die Natur des Kohlenstoffatomes ausgeschlossen ist. Die nachfolgenden Zeilen mögen das Gesagte erweisen.

Das Molekül einer chemischen Verbindung (zunächst einer Kohlenstoffverbindung) kann betrachtet werden als ein mehr oder minder

[1]) Daselbst: S. 70.

stabiles System von discreten, im Raume befindlichen Massentheilchen (Atomen). Die intramoleculare Bewegung besteht in Oscillationen der Atome um ihre Gleichgewichtslagen, welche, so lange eine chemische Veränderung des Moleküles nicht stattfindet, relativ unverändert bleiben. Bei Beurtheilung der gegenseitigen räumlichen Lage der Atome kommt es einerseits auf deren Zahl, andererseits auf deren chemische Natur an. Man kann sich durch die geometrischen Oerter der Atome die geometrischen Elemente einer körperlichen Figur (Ecke, Flächen, Kanten) orientirt denken, so dass das Gesammtmolekül die Orientirung der betreffenden Figur ergiebt. Gleichartige Atome orientiren gleichwerthige geometrische Elemente. Die durch das Molekül einer Kohlenstoffverbindung orientirte sterische Figur wird um so grössere Regelmässigkeit zeigen, je geringer die Verschiedenartigkeit der zusammensetzenden Atome ist. In den Kohlenwasserstoffen haben wir Aggregate von nur zweierlei chemisch verschiedenen Atomen. Sämmtliche Kohlenstoffverbindungen können aber als Substitutionsproducte von Kohlenwasserstoffen angesehen werden.

Die Configuration eines Kohlenwasserstoffderivates wird im Allgemeinen auf die Configuration des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffmoleküles zurückzuführen sein, wenn angenommen wird, dass die substituirenden Atome oder Atomgruppen zwar eine andere absolute Lage im Raume haben, aber dennoch bezüglich ihrer relativen Lage mit der Lagerung der Atome im Moleküle des zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes übereinstimmen.

Die Kohlenstoffverbindungen können auf drei typische Kohlenwasserstoffe als deren Derivate bezogen werden:

1) CH_4	2) C_2H_4	3) C_2H_2
Methan	Aethylen	Acetylen
	(Dimethylen)	(Dimethin)

Durch Vervielfachung dieser Grundtypen, welche jedoch nur bei dem zweiten und dritten Typus möglich ist, erhält man polymere Grundtypen, von denen insbesondere die verdreifachten C_6H_{12} Hexamethylen und C_6H_6 Hexamethin (Benzol) wegen der Mannigfaltigkeit ihrer Derivate Bedeutung besitzen. Durch Combinirung verschiedener Typen entstehen gemischte Grundtypen, von denen sich z. B. viele Additionsproducte des Benzols ableiten. Um die einzuschlagende Betrachtungsweise kurz zu charakterisiren, seien an dieser Stelle nur die Configurationen der Kohlenwasserstoffmoleküle CH_4, C_6H_{12} und C_6H_6 durchgeführt.

1. CH_4 Methan. Als Orientirungsfigur für dieses Molekül ergiebt sich das reguläre Tetraëder und zwar ist der geometrische Ort des Kohlenstoffatomes der in der Einzahl vorhandene Schwerpunkt, die

Oerter der Wasserstoffatome jedoch die in der Vierzahl vorhandenen Ecken oder die Schwerpunkte der 4 Flächen der genannten Figur. Bei Substitution der Wasserstoffatome durch andere Elementaratome oder Gruppen von solchen wird sich die absolute Lage der Atome innerhalb des Moleküles in der Weise ändern, dass die Regelmässigkeit des orientirten Tetraëders in dem Maasse, wie die Verschiedenheit der Substituenten zunimmt durch Verlust von Symmetrieebenen sich verringert, so dass bei Verschiedenheit aller Substituenten von einander, also bei der Verbindung $CR_1R_2R_3R_4$ eine Symmetrieebene für das orientirte Tetraëder überhaupt nicht mehr besteht, wie dies von van't Hoff[1]) hervorgehoben worden ist.

Die einer sterischen Figur zugeordnete polare Gegenfigur ist aber für den Fall, dass die Erste eine Symmetrieebene nicht besitzt, mit derselben nicht identisch, sondern zu derselben enantiomorph, d. h. sie stellt das nicht zur Deckung zu bringende virtuelle Planspiegelbild derselben vor.

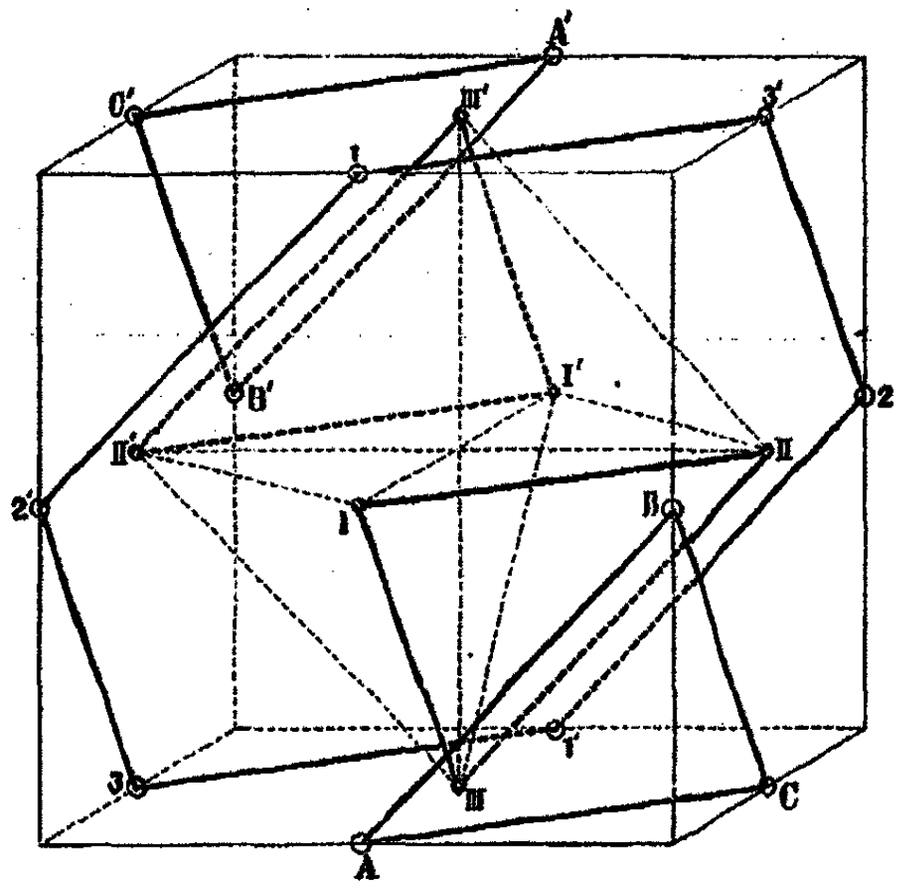
Es war ein genialer von van't Hoff und Le Bel völlig unabhängig von einander und fast gleichzeitig gefasster Gedanke, die eigenthümliche Anordnung der Atome in einem eine Symmetrieebene nicht besitzenden Moleküle in Beziehung zu bringen zu der gleichartigen Anordnung der geometrischen (krystallographischen) Elemente in physicalisch-einaxigen Krystallen, welche beim Durchgang des polarisirten Lichtstrahles eine Drehung der Polarisationsebene bewirken.

2. C_6H_{12}, Hexamethylen. Für diese Verbindung ergiebt sich das reguläre Hexaëder als Orientirungsfigur. Die Kohlenstoffatome werden in die Schwerpunkte der 6 Flächen, die Wasserstoffatome in die Mittelpunkte der 12 Kanten verlegt (Fig. 1). In dem Molekül des Hexamethylens sind die 12 Wasserstoffatome, wie schon ihre räumliche Lage andeutet, völlig gleichwerthig untereinander. Allein es ist für die weiteren Folgerungen zweckdienlich, die Wasserstoffatome in zwei sechszählige Systeme zu trennen, wie dies in Fig. 1 geschehen ist, indem je zwei auf einer Hexaëderfläche einander gegenüberliegende Wasserstoffatome stets verschiedenen Systemen zugezählt sind. Man erhält so das System von 6 Kohlenstoffatomen I, II, III, I', II', III', durch welche die Ecke eines regulären Oktaëders orientirt sind, ferner die 6 mit 1, 2', 3, 1', 2, 3' bezeichneten Wasserstoffatome, welche die Eckpunkte eines regulären in einer Medianebene des Hexaëders gelegenen Hexagons bilden und endlich die 6 Wasserstoffatome A, B, C, A', B', C', welche zwei zu verschiedenen Seiten der erwähnten Median-

[1]) La chimie dans l'espace. Rotterdam, Bazendijk 1875. S. 15 u. 16; vergl. meine Bearbeitung dieser Schrift: Die Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig. Vieweg. 1877, S. 17.

ebene gelegene dreizählige Punktsysteme bilden. Durch Vertretung der Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten geometrischer Isomerie, welche an diesem Orte jedoch nicht weiter discutirt werden sollen. Es genüge die Er-

Fig. 1.



klärung für die interessanten in jüngster Zeit von Adolf Baeyer[1]) entdeckten beiden isomeren Modificationen der Hexahydroterephtalsäure zu geben. Die Hexahydroterephtalsäure kann durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen durch Carboxylgruppen aus dem Hexamethylen entstanden gedacht werden. Die substituirenden Gruppen befinden sich in der Parastellung, d. h. sie liegen, wie hier antecipiendo bemerkt werde, in möglichst grosser Entfernung von einander. Je nachdem diese substituirenden Gruppen (mit ⊙ bezeichnet) demselben System oder verschiedenen Systemen der Wasserstoffatome angehören, erhält man die fumaroïde oder maleïnoïde Modification der Hexahydroterephtalsäure (Fig. 2 und 3).

Adolf Baeyer ist durch Ueberlegungen anderer Art zu einer geometrischen Configuration der isomeren Säuremoleküle gelangt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese Betrachtungen von Baeyer völlig selbstständig angestellt sind, allein ich fühle mich verpflichtet, darauf hinzuweisen, dass derjenige Theil dieser Ueberlegungen, welcher ohne Weiteres allgemeine Billigung finden wird, nämlich der Nachweis

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, S. 169 u. flg.

der Analogie, welche zwischen den beiden isomeren Modificationen der Hexahydroterephtalsäure einerseits und der Fumar- und Maleïnsäure

Fig. 2.

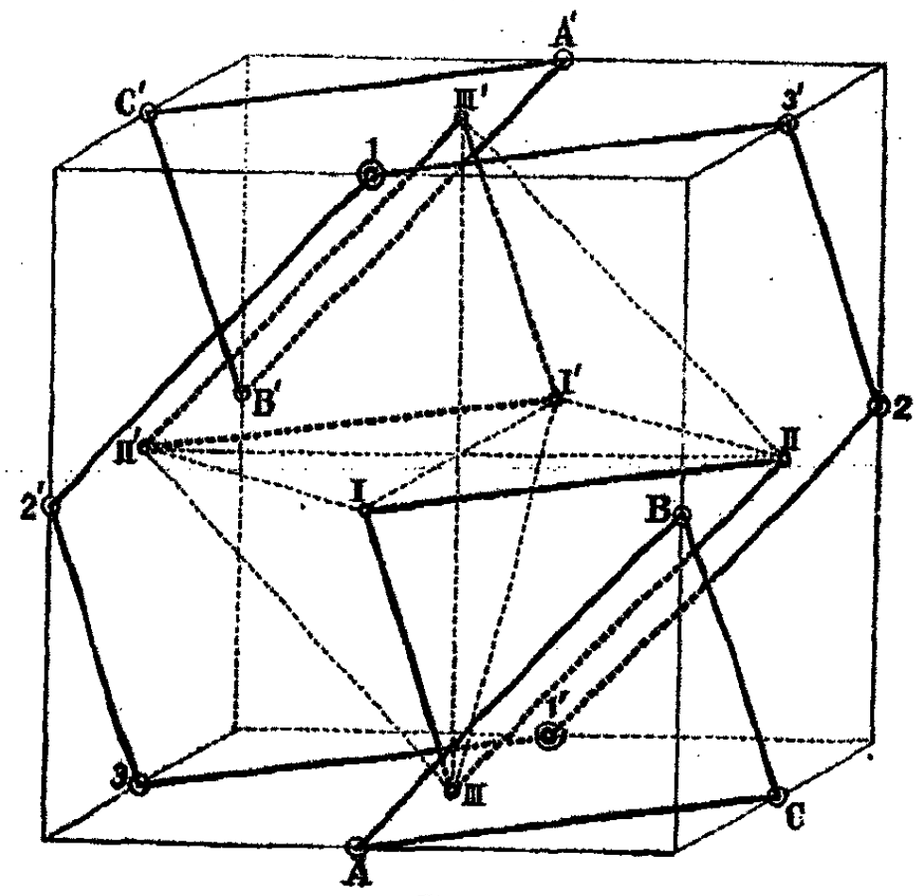
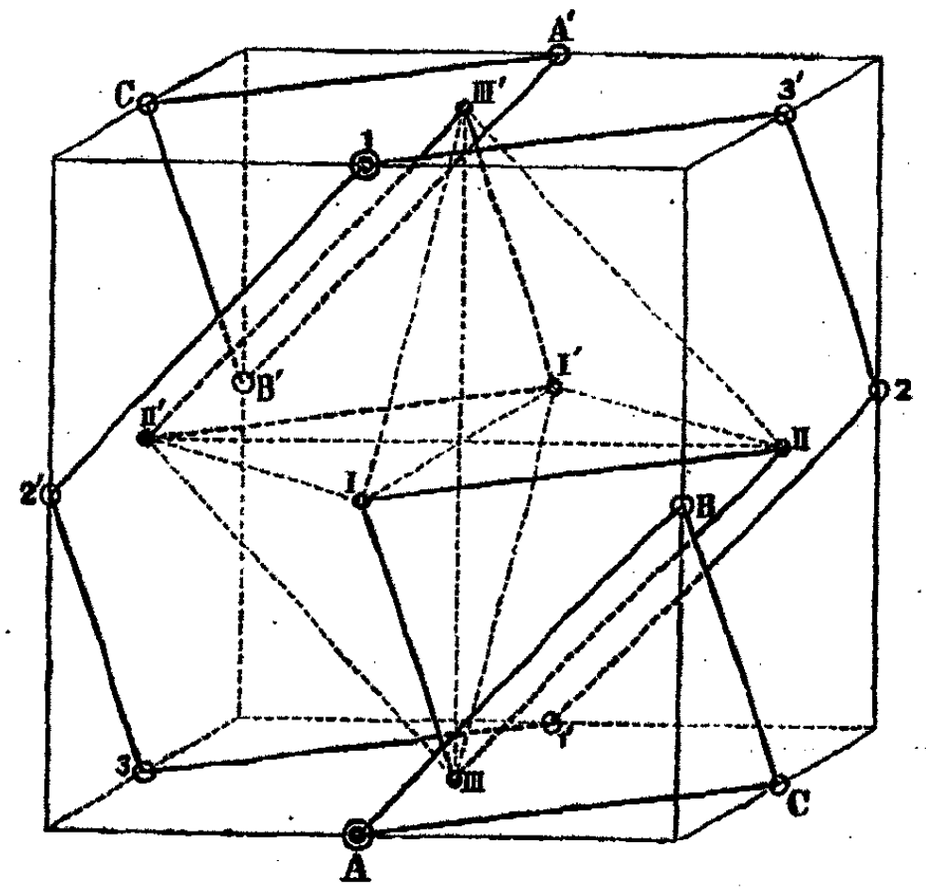


Fig. 3.



andererseits besteht, in seinem ganzen Umfange mit voller Bestimmtheit und Klarheit bereits im Jahre 1875 von van't Hoff ausgesprochen

worden ist und zwar im 4. Kapitel der Schrift »la chimie dans l'espace«[1]).

Als Beispiel für diese Art der Isomerie sind a. a. O. die ebenfalls von Baeyer entdeckten Modificationen der Hexahydromellithsäure[2]) angeführt. Bei der deutschen Bearbeitung der van't Hoff'schen Originalschrift, bezüglich derer mir der Autor völlig freie Hand gelassen hatte, ist das betreffende Kapitel aus Gründen, die in der Vorrede erwähnt sind, ausgelassen worden.

Die in Fig. 2 und 3 dargestellten Configurationen der isomeren Hexahydroterephtalsäuren besitzen beide eine Symmetrieebene und zwar ist diese die Axenebene des orientirten Hexaëders, in welcher die substituirenden Gruppen gelegen sind. Aber auch die von van't Hoff gegebenen Configurationen, mit welchen die Baeyer'schen in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen, besitzen, wie leicht erkenntlich, eine Symmetrieebene. Die von Baeyer gegebene Definition einer »relativen Asymmetrie«[3]) dürfte demnach als unzulässig erscheinen.

3. C_6H_6, Benzol. Die Configuration dieses Moleküles ist gegeben, wenn eines der drei sechszähligen Systeme in Fig. 1 in Wegfall kommt. Es ist für die Betrachtung der relativen räumlichen Anordnung der Atome völlig gleichgültig, welches dieser Systeme ausgelassen wird. Da jedes der Systeme mit dem andern gleichberechtigt ist, also jedes ebensowohl durch Wasserstoff- als durch Kohlenstoffatome gebildet werden kann, so würden sich 6 Configurationen für das Benzolmolekül ergeben. Jedoch sprechen die folgenden Erwägungen dafür, dass nur eine einzige Configuration mit den Eigenschaften der Benzolderivate in Einklang gebracht werden kann. Diese ist in Fig. 4 dargestellt, in welcher die Kohlenstoffatome I, II, III, I', II', III' die Ecke eines regulären Octaëders, die Wasserstoffatome 1, 2', 3, 1', 2, 3' ein Hexagon auf einer Medianebene des orientirten Hexaëders bestimmen. Diese Configuration giebt zunächst vollständig Rechenschaft über die durch die Erfahrung festgestellten Isomeriefälle bei normalen Derivaten des Benzol. Bei Substitutionen nur eines Wasserstoffatomes sind isomere Modificationen ausgeschlossen. Bei zweifacher Substitution erhalten wir die Para-, Meta- und Orthoverbindungen, je nachdem bei der gewählten Bezeichnung Wasserstoffatome ersetzt sind, welche mit gleicher Nummer aber verschiedenen Indices, oder mit verschiedenen

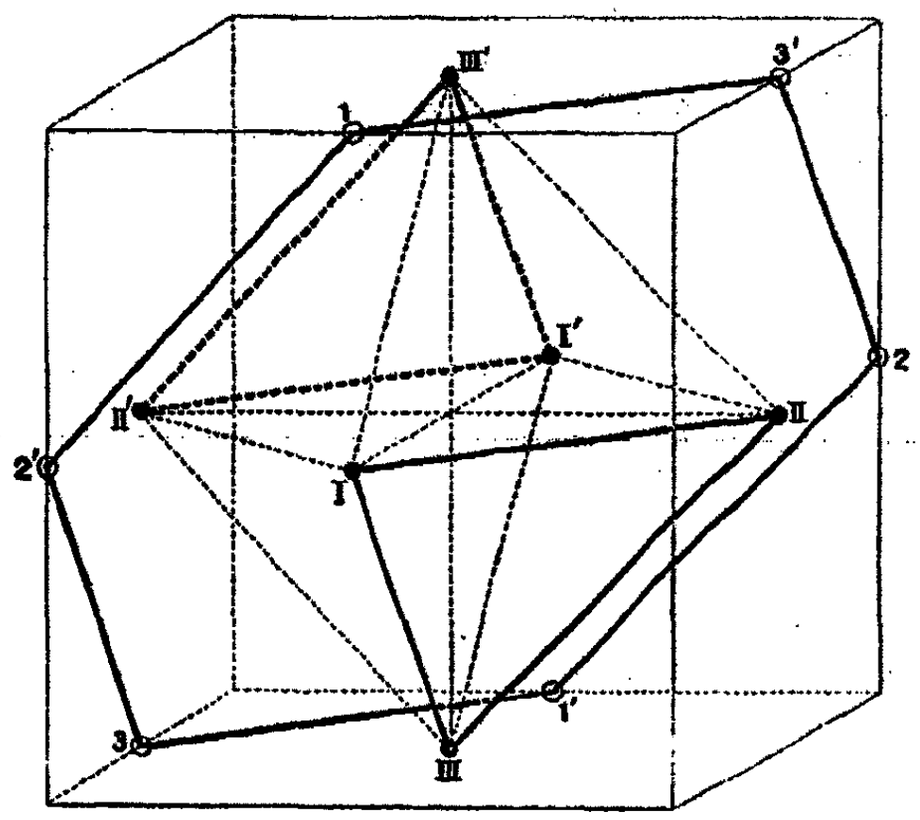
[1]) S. 40 u. 41.

[2]) Die unrichtige Schreibart des Wortes »Mellithsäure« schleppt sich durch die gesammte chemische Literatur fort. Es genüge, auf die Autorität Carl Friedrich Naumann's hinzuweisen, welcher das Fremdwort für das Mineral Honigstein »Mellit« schreibt.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 245, 130.

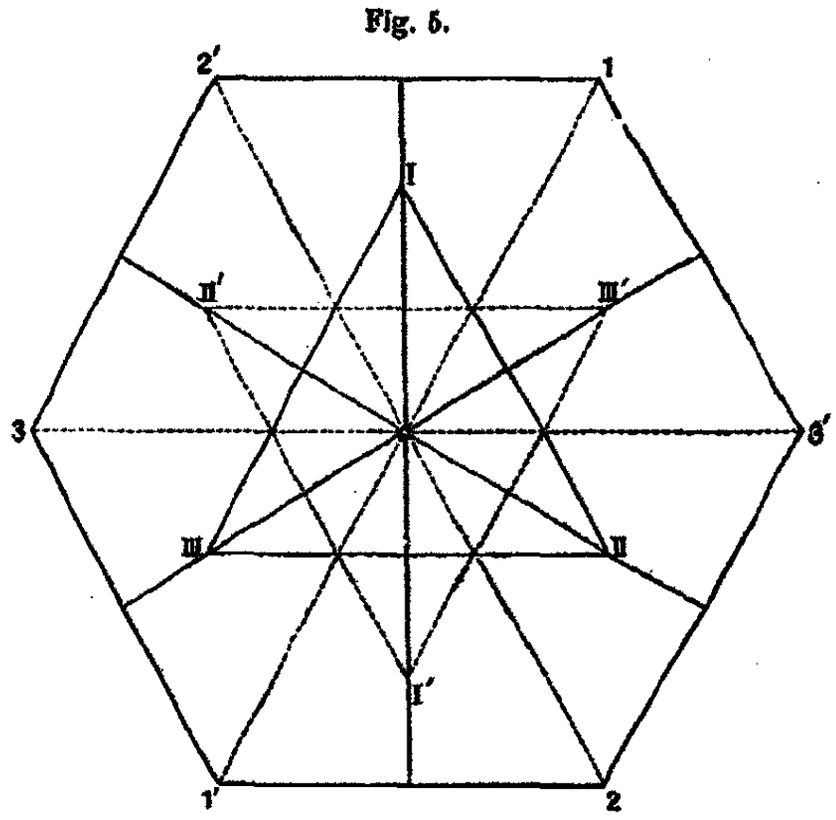
Nummern bei gleichen Indices, oder endlich mit verschiedenen Nummern und verschiedenen Indices bezeichnet sind.

Fig. 4.



Die Ebene der Wasserstoffatome ist keine Symmetrieebene der Configuration. Durch Projection der Oerter der Kohlenstoffatome auf die Ebene der Wasserstoffatome wird die Fig. 5 erhalten. Die durch

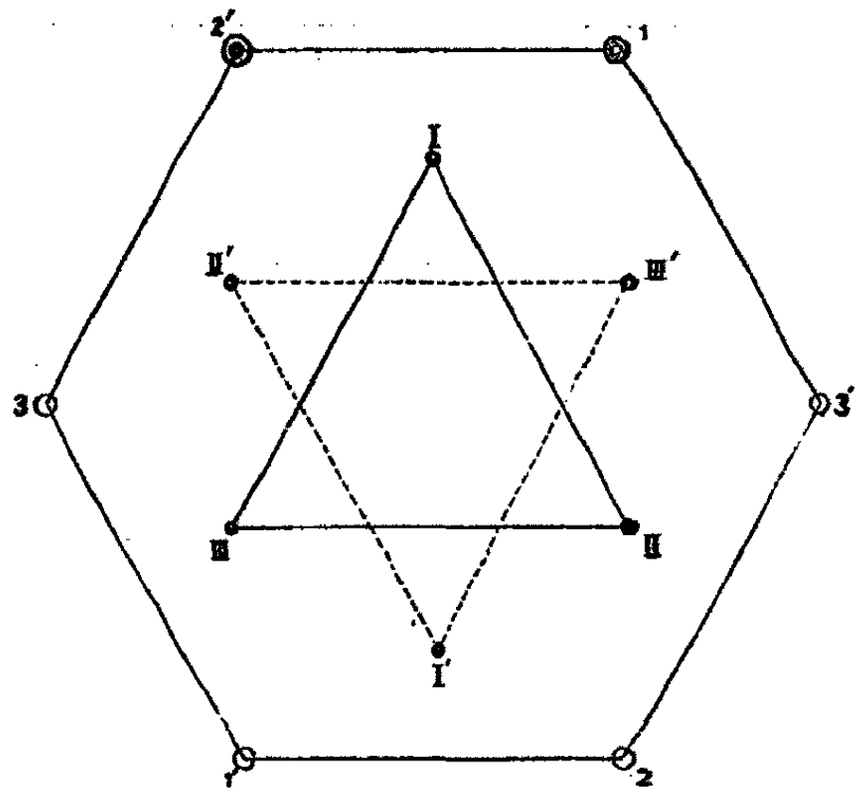
Fig. 5.



ausgezogene Linien verbundenen Kohlenstoffatome I, II, III liegen über, die durch punktirte Linien verbundenen unter der Ebene der Zeichnung.

Die Configuration besitzt 6 Symmetrieebenen, welche senkrecht zur Ebene der Wasserstoffatome gestellt sind und deren Durchschnitte mit dieser Ebene durch Linien angedeutet sind. Während für die durch ausgezogene Linien angedeuteten Ebenen ihre Eigenschaft als Symmetrieebenen des Moleküls ohne Weiteres einleuchtet, ist dies für die durch punktirte Linien angedeuteten Ebenen nur durch genauere Betrachtung der perspectivischen Fig. 4 zu ersehen. Bei Ersetzung zweier Wasserstoffatome durch gleichartige Substituenten bleibt in jedem Falle die Symmetrie der Configuration erhalten, beim Auftreten zweier verschiedenartiger Substituenten ist dies nur noch in der Parastellung, nicht aber in der Ortho- oder Metastellung der Fall. Fig. 6 und 7 stellen die

Fig. 6.



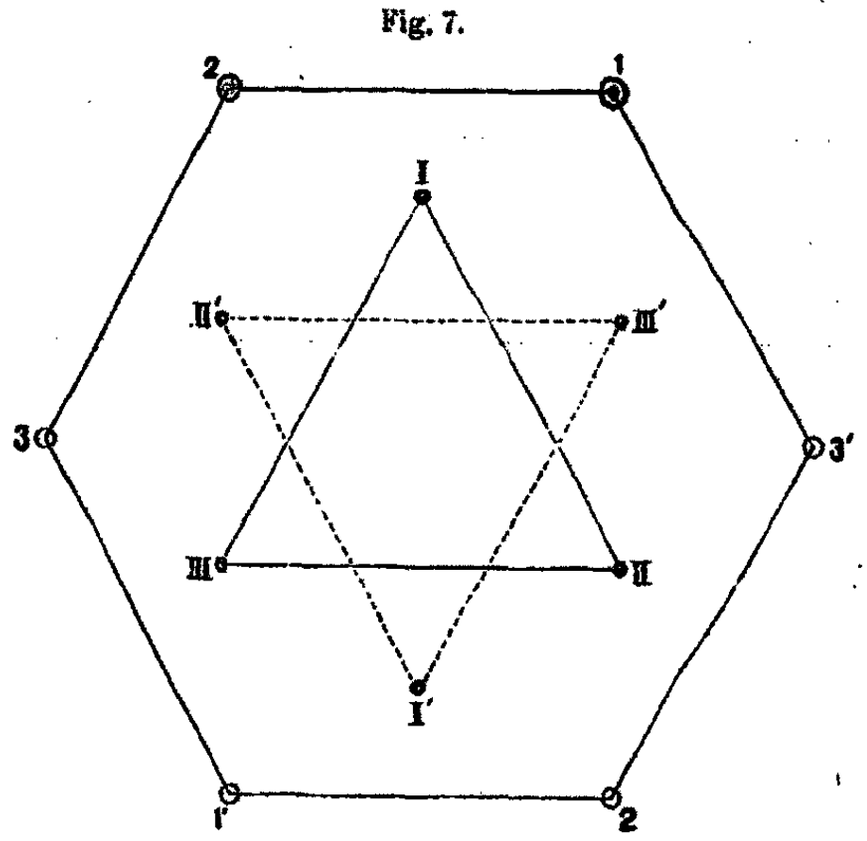
Projectionen der beiden Configurationen dar, welche bei einem Orthoderivat des Benzols mit verschiedenen Substituenten möglich sind. Dieselben sind enantiomorph und verhalten sich zu einander wie eine Figur zu ihrem nicht zur Deckung zu bringenden Spiegelbilde. Für ein solches Benzolderivat sollte nach aller Analogie die Annahme der Existenz zweier durch entgegengesetzte optische Activität ausgezeichneter Modificationen gemacht werden. Le Bel[1]) ist durch eine nur kurz angedeutete und deshalb schwer verständliche Ueberlegung zuerst auf diesen Gedanken geführt worden, welcher ihn so beherrschte, dass er die Spaltung (dédoublement) des optisch inactiven Orthotoluidins in zwei optisch active Modificationen experimentell zu verwirklichen suchte, freilich ohne Erfolg. Dem gegenüber betont van't Hoff[2]),

[1]) Bull. de la soc. chem. 38, 98.

[2]) Dix années etc., S. 81.

dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, die optische Activität bei irgend einem natürlichen oder künstlichen normalen Derivate des Benzols nachzuweisen und dass man demnach berechtigt ist, die optische Activität allen normalen Benzolderivaten abzuerkennen. Es ist aber nur eine einzige Configuration des Benzols denkbar, bei welcher alle

Fig. 7.



normalen Derivate symmetrische Moleküle besitzen, nämlich diejenige bei welcher alle Atome in einer Ebene liegen, welche zu gleicher Zeit die Symmetrieebene des Moleküls ist. Gegen eine solche Configuration erheben sich aber die gewichtigsten Bedenken vom Standpunkt mechanischer Principien. Bei näherer Ueberlegung lässt sich nun zeigen, dass bei der durch Fig. 4 dargestellten Configuration die durch verschiedenartige Substitutionen entstehenden asymmetrischen Moleküle optische Activität nicht nothwendiger Weise besitzen müssen. Die Medianebene des orientirten Hexaëders, in welcher sich die Wasserstoffatome, beziehungsweise deren Substituenten befinden, kann nämlich als eine optische Symmetrieebene der Configuration angesehen werden, obschon ihr die Eigenschaft einer geometrischen Symmetrieebene abgeht. Die Asymmetrie der Configuration bezüglich der erwähnten Medianebene wird verursacht durch zwei gleichwerthige Systeme gleichartiger Atome, welche nur entgegengesetzt angeordnet sind. Die beiden Schwerpunkte dieser Systeme aber liegen symmetrisch zu der betreffenden Ebene. Auch kann man sich vorstellen, dass die Drehung, welche die Polarisationsebene des auffallenden Lichtstrahls beim Durchgang durch das Molekül durch den Einfluss des einen Atomsystemes erleidet, durch die Wirkung des gleichwerthig

entgegengesetzten Systemes aufgehoben wird. Wir hätten hier also einen mit der inactiven Weinsäure in Analogie zu bringenden Fall, bei welchem durch zwei entgegengesetzte gleichartige asymmetrische Systeme die optische Inactivität des ganzen Moleküles bedingt wird. Schon das Vorhandensein einer einzigen Symmetrieebene genügt, um optische Activität des betreffenden Moleküles nicht erscheinen zu lassen, wie dies die Beobachtung von Derivaten der Formel $C(R_1)_2R_2R_3$ dargethan haben. Es wird also auch die Anwesenheit der beschriebenen optischen Symmetrieebene bei allen normalen Derivaten des Benzols die Ursache von deren optischer Inactivität sein. Nichtsdestoweniger bleibt nach der gegebenen Darstellung die Existenz von geometrisch asymmetrischen Configurationen normaler Benzolderivate wahrscheinlich. Dieselbe könnte erkannt werden durch das Auftreten einer enantiomorphen Hemiëdrie bei den betreffenden Derivaten im krystallinischen Zustande, mit welcher, falls die Krystalle isotrop sind oder einem physicalisch-einaxigen Systeme angehören, die optische Activität für den festen Aggregatzustand verbunden sein müsste.

Den hier skizzirten Grundanschauungen soll an anderer Stelle weitere Entwickelung und Ausdehnung gegeben werden.

Bockenheim bei Frankfurt (Main), im Mai 1888.

---

360. S. Levy und A. Andreocci: Ueber Dichlorterephtalsäure und Dichlordihydroterephtalsäure.

(Fortsetzung.)

[Eingegangen am 6. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Will.]

Wie wir in einer vor Kurzem der Gesellschaft gemachten Mittheilung [1]) angegeben haben, verliert die aus dem Succinylobernsteinsäureäther mittelst Fünffachchlorphosphor entstehende *p*-Dichlordihydroterephtalsäure, $C_6H_4Cl_2(COOH)_2$, unter dem Einfluss oxydirender Agentien, wie verdünnter Salpetersäure zwei Wasserstoffatome und geht in die gut krystallisirende, in kaltem Wasser schwer lösliche *p*-Dichlorterephtalsäure, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$, über. Wir haben diese Säure seitdem näher untersucht und ihre Zusammensetzung durch die Analyse einiger ihrer Salze und ihres Methyläthers bestätigt gefunden. Was den Schmelzpunkt der Dichlorterephtalsäure betrifft, so liegt derselbe oberhalb 300°; für die durch Sublimation gereinigte Säure

[1]) Diese Berichte XXI, 1468.

haben wir die Schmelztemperatur zwischen 305—306° beobachtet. (Quecksilberfaden ganz im Bade).

p-Dichlorterephtalsaures Baryum,
$C_6H_2Cl_2(COO)_2Ba + 4H_2O$,

durch Neutralisation der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus der auf ein kleines Volumen eingedampften Lösung in schwach rosofarbenen krystallinischen Krusten ab; besser krystallisirt, in Gestalt feiner Nädelchen fällt es aus der concentrirten wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol aus.

0.1172 lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 210° 0.0184 Wasser und die zurückbleibenden 0.0988 des wasserfreien Salzes gaben 0.0622 Baryumsulfat.

Berechnet für $C_6H_2Cl_2(COO)_2Ba + 4H_2O$		Gefunden
$4H_2O$	16.29	15.69 pCt.
für $C_6H_2Cl_2(COO)_2Ba$		
Ba	37.02	37.01 »

p-Dichlorterephtalsaures Silber, $C_6H_2Cl_2(COOAg)_2$,

scheidet sich aus der wässerigen Lösung des neutralen Ammoniumsalzes auf Zusatz von Silberlösung als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Am Licht wird das Salz rosafarben. Zur Analyse wurde es mit warmem Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet.

I. 0.287 gaben 0.2282 Kohlensäure und 0.0122 Wasser.

II. 0.1251 gaben 0.0798 Chlorsilber.

Berechnet für: $C_6H_2Cl_2(COOAg)_2$		Gefunden I.	II.	
C	21.38	21.68	—	pCt.
H	0.44	0.47	—	»
Ag	48.10	—	48.01	»
Cl	15.81	—	—	»

p-Dichlorterephtalsäure Methyläther, $C_6H_2Cl_2(COOCH_3)_2$,

durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas dargestellt. Krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 131—132° schmelzen. (Quecksilberfaden ganz im Bade).

I. 0.1498 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2505 Kohlensäure und 0.0414 Wasser.

II. 0.1492 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2496 Kohlensäure und 0.041 Wasser.

III. 0.1216 der bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Calciumoxyd geglüht 0.1322 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_6H_2Cl_2(COOCH_3)_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	45.62	45.60	45.62	—	pCt.
H	3.04	3.07	3.05	—	»
Cl	26.99	—	—	26.89	»

Die Ausbeute an Dichlorterephtalsäure beträgt nach diesem Verfahren (l. c.) nur ungefähr 12 pCt. vom Gewicht der angewendeten Dichlordihydroterephtalsäure; dieses verhältnissmässig weniger günstige Ergebniss erklärt sich dadurch, dass unter den von uns eingehaltenen Bedingungen neben der Oxydation der Dichlordihydroterephtalsäure zu Dichlorterephtalsäure gleichzeitig Nitrirung der Dichlorterephtalsäure erfolgt, welche die Bildung der einfach nitrirten *p*-Dichlorterephtalsäure, $C_6H(NO_2)Cl_2(COOH)_2$, veranlasst. Und in diese Nitrosäure wird der bei weitem grössere Theil der gebildeten Dichlorterephtalsäure verwandelt.

Den gelb gefärbten Mutterlaugen mit Aether entzogen, bleibt die Nitrodichlorterephtalsäure beim Abdestilliren des Lösungsmittels, verunreinigt mit noch geringen Mengen Dichlorterephtalsäure, gelb gefärbt zurück, von welchen sie durch Behandeln mit wenig Wasser ohne Schwierigkeiten getrennt werden kann. Wasser von gewöhnlicher Temperatur nimmt die Nitrosäure sehr leicht auf und lässt die Dichlorterephtalsäure ungelöst zurück. Aus der stark eingeengten, wässerigen Lösung krystallisirt die *p*-Nitrodichlorterephtalsäure in schwach gelben, blumenkohlartig aneinander gereihten Nädelchen, die sich wie in Wasser auch in Alkohol und Aether leicht mit gelber Farbe lösen. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur erfährt sie gegen 180° eine intensivere Gelbfärbung, wird bei zunehmender Temperatur, bei etwa 205° braunschwarz und schmilzt unter Verkohlung und lebhafter Gasentwicklung bei 225—226° (Quecksilberfaden bis 200° im Bade).

I. 0.1571 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.1998 Kohlensäure und 0.0163 Wasser.

II. 0.2231 der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 724 mm Druck und 15° 9.8 ccm Stickstoff.

III. 0.1338 der bei 100° getrockneten mit Calciumoxyd geglüht gaben 0.1355 Chlorsilber.

IV. 0.171 der bei 100° getrockneten gaben 0.2103 Kohlensäure und 0.0174 Wasser.

	Berechnet für $C_6H(NO_2)Cl_2(COOH)_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	34.28	34.68	—	—	34.54	pCt.
H	1.07	1.15	—	—	1.13	»
N	5.00	—	4.91	—	—	»
Cl	25.36	—	—	25.05	—	»

Zur weiteren Charakterisirung dieser Säure wurden verschiedene Derivate derselben dargestellt und analysirt.

Nitro-*p*-Dichlorterephtalsaures Ammonium, $C_6H(NO_2)Cl_2(COONH_4)_2$,

ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus der stark eingeengten, mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung der Säure in wolligen Nädelchen von rothoranger Farbe ab, die zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

I. 0.112 gaben 0.1262 Kohlensäure und 0.0281 Wasser.

II. 0.1556 gaben bei 729 mm Druck und 20° 19.2 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H(NO_2)Cl_2(COONH_4)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	30.57	30.73	—	pCt.
H	2.87	2.78	—	»
N	13.37	—	13.59	»

Nitro-*p*-Dichlorterephtalsaures Calcium, $C_6H(NO_2)Cl_2(COO)_2Ca + 3H_2O$.

Aus der concentrirt wässerigen Lösung des neutralen nitro-*p*-dichlorterephtalsauren Ammoniums fällt das Calciumsalz auf Zusatz von Chlorcalciumlösung in dichten rothorangen Nädelchen aus, die durch Krystallisation aus siedendem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich sind, gereinigt wurden.

0.1504 verloren beim Erhitzen auf 200° 0.0219 Wasser und die zurückbleibenden 0.1285 wasserfreien Salzes gaben 0.0552 schwefelsauren Kalk.

	Berechnet für $C_6H(NO_2)Cl_2(COO)_2Ca + 3H_2O$	Gefunden
H_2O	14.51	14.56 pCt.
	für $C_6H(NO_2)Cl_2(COO)_2Ca$	
Ca	12.58	12.63 »

Nitro-*p*-Dichlorterephtalsäuremethyläther, $C_6H(NO_2)Cl_2(COOCH_3)_2$,

wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Nitrosäure erhalten und durch Krystallisation aus verdünntem Methylalkohol gereinigt. Er bildet kleine, farblose, glänzende Blättchen, die bei 207—208° (Quecksilberfaden ganz im Bade) zu einer bräunlich rothen Flüssigkeit schmelzen und sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Gasentwicklung zersetzen. Die Schmelztemperatur lässt sich am besten beobachten, wenn man das in einer Capillare befindliche Pröbchen in auf 200° erhitzte Schwefelsäure fallen lässt und dann die Temperatur langsam steigert. Auf die gewöhnliche Weise in einem Apparat zur Schmelzpunkts-

bestimmung allmählich erwärmt, lässt sich das Schmelzen der bis 180° beständigen Substanz weniger sicher wahrnehmen, weil theilweise Zersetzung erfolgt.

I. 0.1486 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.213 Kohlensäure und 0.03 Wasser.

II. 0.1772 der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 17° und 720 mm Druck 8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H(NO_2)Cl_2(COOCH_3)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	38.96	39.09	—	pCt.
H	2.27	2.24	—	»
N	4.54	—	4.97	»
Cl	23.05	—	—	»

Durch Zinn und Salzsäure lässt sich die Nitro-*p*-Dichlorterephtalsäure in die entsprechende Amidosäure überführen; doch haben wir dieses Reductionsproduct nicht näher studirt.

In Betreff des Verhaltens zeigt die zweifach gechlorte Dihydroterephtalsäure, $C_6H_4Cl_2(COOH)_2$, grosse Aehnlichkeit mit der von A. von Baeyer[1]) eingehend untersuchten Dihydroterephtalsäure, $C_6H_6(COOH)_2$; sie hat mit derselben vor Allem »die Leichtbeweglichkeit der beiden addirten Wasserstoffatome« gemeinsam. Ausser durch verdünnte Salpetersäure haben wir die Elimination dieser beiden Wasserstoffatome auch durch Kochen der *p*-Dichlordihydroterephtalsäure mit alkalischer Ferricyankaliumlösung bewirken können, und die im Vorstehenden beschriebene *p*-Dichlorterephtalsäure wird sich jedenfalls als identisch mit derjenigen Dichlorterephtalsäure erweisen, welche von Baeyer[2]) bereits bei der Zersetzung des *p*-Diamidoterephtalsäureäthers nach der Sandmeyer'schen Methode mittelst Kupferchlorür und Salzsäure »schön krystallisirt« unter Händen gehabt hat.

Gleich wie die Dihydroterephtalsäure durch Permanganatlösung momentan oxydirt wird, erfährt auch die in verdünnter Soda gelöste *p*-Dichlordihydroterephtalsäure durch dieses Reagens sofort eine Oxydation, indem unter vorübergehender Braunfärbung der Lösung Abscheidung von Manganhydroxyd erfolgt; Dichlorterephtalsäure wird von Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur nicht momentan oxydirt.

Das analoge Verhalten der beiden Säuren erstreckt sich, wie wir weiter ermittelt haben, auch auf ihre Aether. Nach von Baeyer's Versuchen krystallisirt der Dihydroterephtalsäuremethyläther (Schmelzpunkt 130°) »am schönsten aus Essigäther« und bildet dann monosymmetrische Tafeln. Demselben System gehört nun auch der ebenfalls aus Essigäther krystallisirte *p*-Dichlordihydroterephtalsäuremethyl-

[1]) von Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 245, 104.

[2]) von Baeyer, diese Berichte XIX, 431.

äther (Schmelzpunkt 109—110°) an. Hr. Dr. A. Fock hatte die Freundlichkeit die krystallographische Untersuchung auszuführen und theilt darüber Folgendes mit:

Krystallsystem : Monosymmetrisch.

$a : b : c = 0.2636 : 1 : 0.1857.$

$\beta = 89^0\ 53'.$

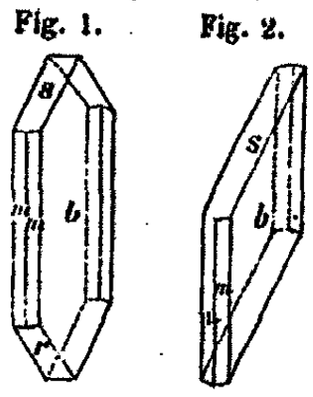
Beobachtete Formen:

$$b = \{010\}\ \infty \mathrm{P} \infty,\ m = \{110\}\ \infty P,\ s = \{101\} - \mathrm{P} \infty,$$

$$r = \{\bar{1}01\} + \mathrm{P} \infty.$$

Die Krystalle bilden sehr dünne Blättchen nach der Symmetrieebene.

Fig. 1. Fig. 2.



Von den Randflächen traten regelmässig nur das Prisma und das vordere Hemidoma s auf, so dass die Individuen dem Ansehen nach als rhombische Blättchen zu bezeichnen waren (Fig. 1). Das hintere Hemidoma r wurde nur an einzelnen Krystallen beobachtet und zwar in höchst unvollkommener Ausbildung (Fig. 2).

Beobachtet

$m : m = 1\bar{1}0 : 110 = 29^0\ 32'$

$m : s = 110 : 101 = 56^0\ 5'$

$s : r = 101 : \bar{1}01 =$ circa $70^0\ 20'$

Spaltbar vollkommen nach dem Hemidoma s. Die Auslöschungsrichtungen des Lichtes auf der Symmetrieebene liegen angenähert parallel und senkrecht zur Fläche des Hemidomas s. —

Wie bei dem Dihydroterephtalsäuremethyläther bewirkt alkoholisches Kali auch in der farblosen alkoholischen Lösung des zweifach gechlorten Hydroäthers eine intensive Gelbfärbung mit verstärkter Fluorescenz in's Bläulichgrüne, nur mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle die charakteristische Färbung schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf p-Dichlordihydroterephtalsäure erhielten wir unter später noch anzugebenden Bedingungen Dihydroterephtalsäure, welche in ihren Eigenschaften und in ihrem Methyläther (Schmp. 129—130°) mit A. v. Baeyer's Dihydrosäure übereinstimmt; doch bildet dieselbe nicht das Hauptproduct der Reduction, sondern es entsteht noch eine andere, in Wasser lösliche Verbindung, die wir bisher aus Mangel an Material nicht untersucht haben.

Genf, im Mai 1888. Universitätslaboratorium.

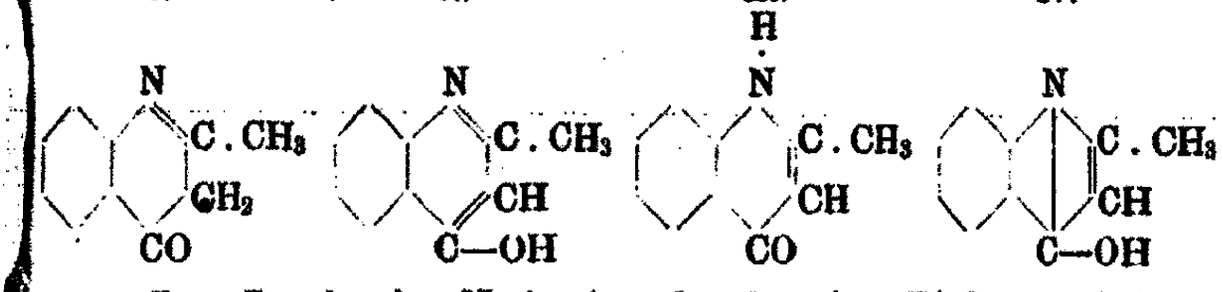
361. M. Conrad und L. Limpach: Beiträge zur Kenntniss des γ-Oxychinaldins.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Je nach der Auffassung des Anilacetessigesters als β-Phenylimidobuttersäureesters oder als β-Phenylamidocrotonsäureester können für das daraus entstehende γ-Oxychinaldin folgende vier Formeln aufgestellt werden:

I. II. III. IV.



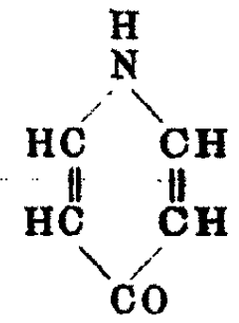
Zum Zwecke des Nachweises der doppelten Bindung zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom des Anilacetessigesters prüften wir das Verhalten von Monomethylanilin auf Acetessigester. Hätte dabei eine Vereinigung beider Agentien unter Wasserabspaltung stattgefunden, so bestünde kaum ein Zweifel über die Constitution obiger Verbindung. Allein wir konnten selbst nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade keine Reaction wahrnehmen. Auf eine höhere Temperatur durfte aber das Gemenge nicht gebracht werden, da in diesem Falle Acetessigsäuremethylanilid sich bildet.[1]) Infolge dessen müssen wir für die Beurtheilung der Constitution des Anilacetessigesters einige andere Thatsachen in Erwägung ziehen.

Im Anschluss an eine Arbeit von Collie[2]) hat Kukert[3]) auf Veranlassung von Wislicenus Acetessigester mit primären und secundären Aminbasen behandelt und gefunden, dass diese in gleicher Weise wie Ammoniak reagiren. Die Existenz eines Diäthylamidoacetessigesters spricht aber entschieden zu Gunsten der Annahme einer Amidgruppe im Amidoacetessigester. Ferner ist von Conrad und Epstein[4]) sowie von Peters[5]) festgestellt, dass Ammoniak, welches mit Acetessigester und dessen Monosubstitutionsprodukten sich unter Wasserabspaltung leicht vereinigt, auf Diäthylacetessigester nicht einwirkt oder doch mindestens damit keinen Amidodiäthylacetessigester liefert. Auch dieses Factum erklärt sich nur durch

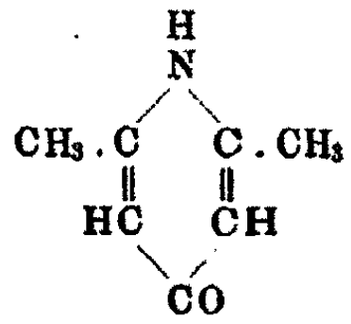
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 106.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 226, 294.
[3]) Diese Berichte XVIII, 618.
[4]) Diese Berichte XX, 3053.
[5]) Diese Berichte XX, 3318.

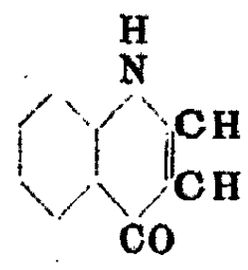
die Annahme einer doppelten Kohlenstoffbindung im Amidoacetessigester. Es scheinen demnach verschiedene Gründe dafür zu sprechen, dass das aus Acetessigester und Anilin entstehende Produkt die Formel des Phenylamidocrotonsäureesters besitzt. Gleichviel müssen wir zugeben, dass ein strictер Beweis hierfür noch nicht erbracht ist, ja dass sogar einige Reactionen entschieden dagegen sprechen. So ist nach den Untersuchungen von Lieben und Haitinger[1]) das Oxypiridin (Pyridon) nach seiner Entstehungsweise und nach allen seinen Eigenschaften als



aufzufassen. Auch die Constitution des von M. Conrad und M. Guthzeit[2]) aus Dimethylpyrondicarbonsäureesters dargestellten Lutidons wird am besten durch die Formel



ausgedrückt und ebenso muss nach den neuesten Mittheilungen Reissert's[3]) das Condensationsproduct der β-Anilpropionsäure als γ-Ketodihydrochinolin, das heisst als



betrachtet werden. Bei Berücksichtigung dieser Thatsachen kommt man zu dem von Reissert gezogenen Schluss, dass die in Parastellung befindlichen Atomgruppen NH und CO sich nicht zu N.COH vereinigen können. Ist demnach im Oxychinaldin wirklich eine Hydroxylgruppe vorhanden, so spricht dies dafür, dass der Anilacetessigester

[1]) Monatsh. für Chemie 6, 299.
[2]) Diese Berichte XX, 155.
[3]) Diese Berichte XXI, 1376.

Phenylimidobuttersäureester und nicht Phenylamidocrotonsäureester ist. Wenn auch nach den Arbeiten von Riedel[1]), Bernthsen[2]), Lieben[3]), Conrad[4]), Ruhemann[5]) u. A. die Annahme, dass in verschiedenen Pyridin- und Chinolinderivaten der Stickstoff mit drei Kohlenstoffatomen in Verbindung steht, nicht mehr sich abweisen lässt, so ist doch für das γ-Oxychinaldin nach dem bisher vorliegenden Thatsachenmaterial keine sichere Entscheidung in dieser Beziehung zu treffen. Unsere noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen über die Constitution des γ-Oxychinaldins haben vorläufig nur insofern der Nachweis einer Hydroxylgruppe gelungen ist, einen Erfolg zu verzeichnen. Ob das Oxychinaldin lactam- oder lactimartiger Natur ist, mit anderen Worten, ob es als γ-Keto-α-methyldihydrochinolin oder als α-Methyl-γ-hydroxychinolin betrachtet werden muss, war insofern schwierig vorauszusagen, als man bei einer Reihe ähnlich constituirter Körper die Wahrnehmung gemacht hat, dass sie eigentlich eine Doppelnatur besitzen, d. h. dass sie bei verschiedenen Reactionen ein verschiedenes Verhalten zeigen. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die Abhandlungen von Baeyer[6]), Laar[7]), Lieben[8]), Hantzsch und Herrmann[9]) u. A. Nach allen bisher angestellten Versuchen können für das γ-Oxychinaldin nur die Formeln II und IV in Betracht kommen. Selbst zur Erledigung der Constitutionsfrage des sogenannten Methylchinaldons scheint uns die Heranziehung einer Lactamgruppe nicht nothwendig zu sein.

Gegen das Vorhandensein einer Imido- und Carbonylgruppe spricht zunächst die Thatsache, dass salpetrige Säure, Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht auf Oxychinaldin einwirken.

Für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe sind folgende Gründe anzuführen:

1) Oxychinaldin giebt wie die Alkohole und Phenole Metallverbindungen; so erhält man z. B. die Natriumverbindung beim Eindampfen von Oxychinaldin mit der entsprechenden Menge Natronlauge oder Natriumäthylatlösung. Mit Ammoniak dagegen liefert das Oxychinaldin ebensowenig wie Phenol eine beständige Verbindung.

2) Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumoxychinaldin entstehen Ester, die durch Alkalien leicht verseift werden.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1609.
[2]) Diese Berichte XVI, 1802.
[3]) Monatsh. für Chemie 6, 298.
[4]) Diese Berichte XX, 162.
[5]) Diese Berichte XX, 799.
[6]) Diese Berichte XVI, 2188.
[7]) Diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730.
[8]) Monatsh. für Chemie 6, 298.
[9]) Diese Berichte XX, 2801.

3) Diazoverbindungen treten mit einer alkoholischen Lösung von Oxychinaldin zu Azofarbstoffen zusammen, bei deren Reduction ein Amidooxychinaldin gewonnen wird.

4) Erhitzt man Oxychinaldin mit Phosphorpentachlorid, so entsteht ein Chlorchinaldin.

5) Phosphorpentasulfid verwandelt Oxychinaldin in Thiochinaldin.

6) Oxychinaldin wird beim Digeriren mit Chloroform und überschüssiger Natronlauge in einen Oxyaldehyd übergeführt.

7) Oxychinaldin giebt ebenso leicht wie Phenol Substitutionsprodukte. So gelang die Darstellung von Nitrooxychinaldin, von halogensubstituirten Producten und von einer Monosulfosäure.

8) Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoxychinaldin entsteht das Anhydrid eines Diazooxychinaldins.

9) Beim Erhitzen von Natriumoxychinaldin mit Jodmethyl erhält man eine in Wasser leicht lösliche Natriumverbindung von Oxychinaldinjodmethylat.

Wir werden in dem nachfolgenden experimentellen Theil die eben angeführten Punkte ausführlicher erläutern, zugleich aber auch neuerdings gemachte Erfahrungen über das Oxychinaldin und seine Derivate mittheilen.

Oxychinaldin aus Phenylamidocrotonsäuremethylester.

Ein Gemisch äquivalenter Mengen Acetessigsäuremethylester und Anilin scheidet nach etwa zwei Tagen die der Gleichung:

$$C_5H_8O_3 + C_6H_5NH_2 = H_2O + C_{11}H_{13}NO_2$$

entsprechende Quantität Wasser ab. Das hiervon befreite Reactionsprodukt erstarrt zu einer krystallinischen Masse und wird durch Umlösen aus Methylalkohol in grossen derben Prismen erhalten.

1) 0.143 g Substanz gaben 0.088 g Wasser und 0.362 g Kohlensäure.

2) 0.135 g Substanz gaben 9.2 ccm Stickstoff bei 755 mm Druck und 26°.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$	Gefunden
H	6.81	6.83 pCt.
C	69.11	69.05 »
N	7.33	7.51 »

Der Phenylamidocrotonsäuremethylester schmilzt bei 51°. Durch rasches und kurzes Erhitzen auf 240—250° wird die Condensation dieses Esters in der schon mehrfach beschriebenen Weise bewirkt. Die Ausbeute an Oxychinaldin beträgt etwa 40 pCt. der Theorie, ist also günstiger wie beim Aethylester. Harzartige Producte entstehen hier nur in sehr geringer Quantität.

Chinaldyläthylcarbonat, $CO\begin{cases}OC_2H_5\\OC_{10}H_8N\end{cases}$

Lässt man auf die Natriumverbindung des Phenols Chlorameisensäureäthylester einwirken, so bildet sich bekanntlich Phenyläthylcarbonat. In derselben Weise gestaltet sich die Reaction mit Chlorameisensäureester bei α- oder β-Naphtol, bei Resorcin und allen phenolartigen Körpern. Für den Nachweis einer Hydroxylgruppe im Oxychinaldin ist daher dessen Ueberführbarkeit in einen Kohlensäureester von wesentlicher Bedeutung.

Das Chinaldyläthylcarbonat wird so dargestellt, dass man zu scharf getrocknetem in Benzol suspendirten Natriumoxychinaldin die äquivalente Menge Chlorameisensäureäthylester hinzufügt. Es tritt sofort unter Abscheidung von Kochsalz eine Umsetzung ein, die sich, wie dies leicht durch den Eintritt der neutralen Reaction erkenntlich ist, nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler vollendet.

Das Chinaldyläthylcarbonat krystallisirt in weissen glänzenden Prismen, die bei 48° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Benzol, in Aether und Alkohol. Die Krystalle rufen auf der Zunge das Gefühl von Wärme hervor.

I. 0.1534 g gaben 0.073 g Wasser und 0.1534 g Kohlensäure.

II. 0.1917 g gaben bei 25° und 756.5 mm Druck 10.8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_3$	Gefunden
H	5.63	5.72 pCt.
C	67.53	67.20 »
N	6.06	6.25 »

Versetzt man die alkoholische Lösung des Esters mit Platinchlorid, so erhält man einen gelben krystallinischen Niederschlag vom Chloroplatinat. Die exsiccatortrockene Substanz schmilzt beim Erhitzen auf 100° und erstarrt dann wieder, worauf sie erst wieder bei 130° unter Zersetzung und Gasentwicklung erweicht.

0.312 g exsiccatortrockene Substanz hinterliessen 0.0674 g Platin.

	Berechnet für $(C_{13}H_{13}NO_3HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
Pt	21.49	21.60 pCt.

Dass die obige Verbindung in der That der Aethylester der Chinaldylkohlensäure und nicht der einer Oxychinaldincarbonsäure ist, beweist ihr Zerfall in Oxychinaldin, Kohlensäure und Alkohol. Derselbe erfolgt schon beim Erhitzen mit Wasser, leichter noch durch verdünnte Säuren oder Alkalien.

Chinaldylbenzoat, $C_6H_5COOC_{10}H_8N$.

Beim Vermischen von mit Benzol oder Aether überschichtetem, trockenen Natriumoxychinaldin mit Benzoylchlorid findet sofort Erwärmung statt. Nach kurzem Erhitzen im Wasserbade am Rückflusskühler ist die nach der Reaction

$$C_{10}H_8NONa + C_6H_5COCl = C_{10}H_8NOOC . C_6H_5 + NaCl$$

erfolgende Reaction vollendet. — Das entstandene Benzoat ist in Aether, Alkohol und Benzol, besonders in der Wärme, sehr leicht löslich. Durch Umkrystallisiren aus diesen Solventien kann es leicht ganz rein und in grossen gut ausgebildeten Prismen erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 129°.

I. 0.1277 g Substanz gaben 0.058 g Wasser und 0.3616 g Kohlensäure.
II. 0.1956 g Substanz gaben bei 27° und 758 mm Druck 10.5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$	Gefunden
H	4.94	5.04 pCt.
C	77.57	77.21 »
N	5.32	5.92 »

Die alkoholische Lösung des Chinaldylbenzoats giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches gelbes Chloroplatinat, das unter Zersetzung zwischen 180—190° schmilzt. Beim Erwärmen mit Wasser, leichter noch mit Säuren oder Alkalien wird das Benzoat in Benzoësäure und Oxychinaldin gespalten.

Sulfophenylazo-γ-oxychinaldin, $C_6H_4<^{SO_3H}_{N:N}.C_{10}H_8NO$

Eine charakteristische Reaction für Phenole ist deren Condensation mit Diazoverbindungen zu den farbstoffbildenden Oxyazokörpern. Es war zu erwarten, dass Oxychinaldin mit der *p*-Diazobenzolsulfosäure eine dem α-Naphtolorange entsprechende Verbindung liefert.

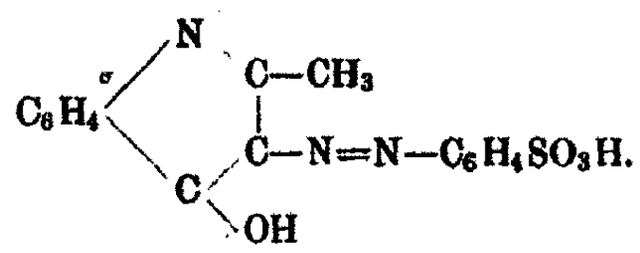
Zu diesem Behufe brachten wir γ-Oxychinaldin in alkalischer Lösung nach bekannter Methode mit diazobenzolsulfosaurem Natrium zusammen. Aus der gelbroth gefärbten Lösung konnte durch Kochsalz das Natriumsalz der Oxychinaldinazobenzolsulfosäure gefällt werden. Durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser erhält man dasselbe in schönen orangerothen Nadeln. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

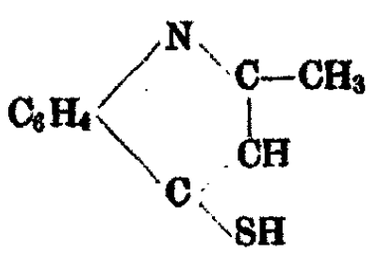
Wird dieses Präparat mit etwa der dreifachen Menge Zinnchlorür vermengt und mit Salzsäure in der Wärme bis zur vollständigen Entfärbung digerirt, so erhält man ein Gemisch von in Wasser schwer löslichen Zinndoppelverbindungen, die nach ihrer Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff Sulfanilsäure und Amido-γ-oxychinaldinchlorhydrat liefern.

Aus der Lösung dieser Körper scheidet sich auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak das Amido-γ-oxychinaldin in weissen glänzenden prismatischen Krystallen aus. Die verdünnte wässerige Lösung zeigt eine prachtvolle bläuliche Fluorescenz. Die exsiccatortrockene Base zersetzt sich beim Erhitzen auf 255° ohne vorher zu schmelzen. Es liegt demnach hier dieselbe Amidoverbindung vor, die wir aus Nitro-γ-oxychinaldin dargestellt und schon früher beschrieben haben. Infolge eines Druckfehlers findet sich in der früheren Abhandlung [1]) der Zersetzungspunkt bei 225° statt bei 255° angegeben.

Die Constitution der Oxychinaldinazobenzolsulfosäure und des daraus entstehenden Amidooxychinaldins kann nach den bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole bisher gemachten Erfahrungen nicht zweifelhaft sein. Es ist bekannt, dass die Diazogruppe mit Vorliebe zum Hydroxyl in Parastellung tritt, dass sie aber befähigt ist, auch in die Orthostellung einzugreifen, wenn der von ihr bevorzugte Parapunkt nicht besetzt werden kann. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die Arbeiten von Liebermann und Jacobson [2]), sowie von Nölting und Witt [3]).

Danach kommt der Oxychinaldinazobenzolsulfosäure folgende Formel zu:



Thiochinaldin, 

Eine den Alkoholen und Phenolen zukommende Reaction ist deren Umwandlung in Sulfhydrate oder Mercaptane.

Hr. Dr. Epstein stellte daher im Anschluss an seine Untersuchung über das Thiolutidin [4]) das Thiochinaldin dar, indem er das mit der anderthalbfachen Menge Phosphorpentasulfid innig vermengte bei 110° getrocknete Oxychinaldin im Oelbade so lange auf 150° erhitzte, bis

[1]) Diese Berichte XX, 950.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 211, 60.
[3]) Diese Berichte XVII, 77.
[4]) Diese Berichte XX, 2111.

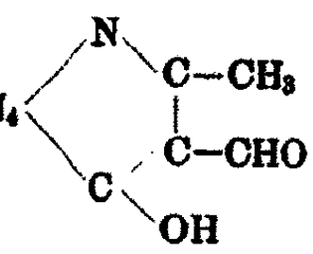
eine gleichmäfsige Schmelze entstanden war. Da die Reingewinnung und die Eigenschaften dieses Präparates inzwischen von anderer Seite beschrieben wurden[1]), so möge hier nur das bisher nicht bekannte Chlorhydrat des Thiochinaldins Erwähnung finden. Dasselbe scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Thiochinaldins in Form feiner weisser Nädelchen aus.

In Wasser ist es leicht löslich. Die bei 100° getrocknete Substanz schmilzt unter Zersetzung zwischen 205—210°. Die Analyse hiervon ergab die Formel $C_{10}H_9NS . HCl$.

I. 0.3188 g Substanz gaben 0.2177 g Chlorsilber.
II. 0.1624 g Substanz lieferten 0.177 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_{10}H_9NS . HCl$	Gefunden
Cl	16.75	17.11 pCt.
S	15.14	14.96 »

γ-Oxychinaldinaldehyd, C_6H_4



Nach den bekannten Untersuchungen von Reimer und Tiemann wird durch Einwirkung von Chloroform auf in überschüssigem Alkali gelöste Phenole ein zum Hydroxyl in der Ortho- oder Parastellung befindliches Wasserstoffatom leicht durch die Aldehydgruppe ersetzt und es entstehen Alkalisalze von Oxyaldehyden, aus denen die Oxyaldehyde selbst durch Säuren ausgeschieden werden. Diese Synthese ist bei den verschiedenartigsten phenolartigen Körpern zur Anwendung gekommen. Nur beim α-Naphtol[2]) und bei o-Oxychinolin[3]) führten entsprechende Versuche bisher nicht zu den erwarteten Aldehyden.

Es war daher von Interesse, die Ausführbarkeit der Tiemannschen Methode beim γ-Oxychinaldin zu prüfen. Unsere in dieser Hinsicht angestellten Bemühungen waren von dem gewünschten Erfolge begleitet.

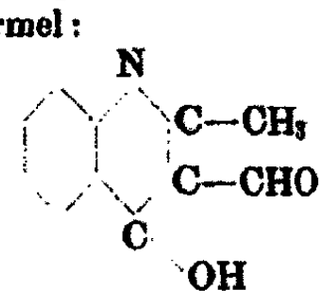
Zur Darstellung von γ-Oxychinaldinaldehyd erwies sich folgendes Verfahren am geeignetsten.

10 Theile Oxychinaldin werden mit einer Lösung von 15 Theilen Wasser unter allmählichem Zusatz von 20 Theilen Chloroform am Rückflusskühler erhitzt. Nach etwa 5—6 Stunden wird die entstandene breiartige Masse mit 250 Theilen Wasser übergossen und dadurch in

[1]) Diese Berichte XXI, 628.
[2]) Diese Berichte XV, 804.
[3]) Diese Berichte XIX, 2471.

Lösung gebracht. Nachdem das in geringer Menge entstandene Isocyanphenyl und das noch vorhandene Chloroform durch Erwärmen der Reactionsmasse in einer offenen Schale am Wasserbade entfernt ist, filtrirt man nach dem Erkalten von einer geringen Menge eines hellgelben in Alkali unlöslichen Rückstandes ab und fällt aus dem erwärmten Filtrat durch Zusatz von Essigsäure den Aldehyd des γ-Oxychinaldins aus. Durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist kann derselbe sehr leicht rein erhalten werden. Man gewinnt bei Befolgung der beschriebenen Methode aus 10 g Oxychinaldin 5.3 g Aldehyd und 0.7 g des oben erwähnten Nebenproductes; ein grosser Theil von Oxychinaldin bleibt unverändert.

Ueber die Constitution des γ-Oxychinaldinaldehyds dürfte kaum ein Zweifel bestehen. Da der Eintritt der Aldehydgruppe in den Benzolkern nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen höchst unwahrscheinlich ist, so kann nur die Formel:



in Betracht kommen.

Der γ-Oxychinaldinaldehyd löst sich nur sehr wenig in Wasser, leicht in siedendem Weingeist und krystallisirt daraus in hellgelben durchsichtigen Blättchen, die bei 273° unter Zersetzung schmelzen.

I. 0.1178 g Substanz gaben 0.0538 g Wasser und 0.3051 g Kohlensäure.
II. 0.1343 g Substanz gaben 0.0608 g Wasser und 0.3466 g Kohlensäure.
III. 0.1493 g Substanz gaben 9.8 ccm Stickstoff bei 25° und 756 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden I.	II.	III.
H	4.81	5.01	5.03	— pCt.
C	70.59	70.65	70.58	— »
N	7.49	—	—	7.28 »

Von Aether und Benzol wird der Aldehyd nur wenig aufgenommen, leicht löslich ist er in verdünnten Alkalien und concentrirter Salzsäure.

Das Chlorhydrat von γ-Oxychinaldinaldehyd hat die Formel: $C_{10}H_9NO_2HCl$. Es entsteht beim Verdunsten einer Lösung des Aldehyds in concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen mit Wasser dissociirt das Salz unter Abscheidung von Aldehyd.

0.123 g exsiccatortrockne Substanz gaben 0.0785 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2HCl$	Gefunden
Cl	15.84	15.76 pCt.

Die Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid einen orangegelben krystallinischen in heissem Wasser ohne Veränderung löslichen Niederschlag. Das so erhaltene Chloroplatinat schmilzt zwischen 215—220° unter Zersetzung.

0.3068 g exsiccatortrockne Substanz hinterliessen 0.0762 g Platin.

	Berechnet für $(C_{11}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	24.87	24.83 pCt.

Als Aldehyd charakterisirt sich die Verbindung durch ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin. Bringt man beide Substanzen in salzsaurer Lösung zusammen, so scheidet sich sofort eine tief gelb gefärbte voluminöse Masse aus. Das erhaltene Präparat ist das salzsaure Salz von der Phenylhydrazidverbindung.

Es krystallisirt in feinen gelben Nadeln und ist in heissem Wasser nur wenig, in siedendem Weingeist verhältnissmässig leicht löslich.

I. 0.144 g bei 100° getrockneter Substanz erforderten nach Volhard's Methode 4.4 ccm $^1/_{10}$ normaler Silberlösung.

II. 0.0759 g Substanz gaben 9.3 ccm Stickstoff bei 19° und 741 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O \cdot HCl$	Gefunden
Cl	11.29	10.85 pCt.
N	13.40	13.73 »

Das bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Oxychinaldinlösung neben Aldehyd entstehende in Alkali unlösliche Nebenproduct hat Hr. Dr. Eckhardt im hiesigen Laboratorium untersucht. Dasselbe wurde gut ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Es löst sich leicht in heissem Benzol und kann dadurch von einer es verunreinigenden harzartigen Masse befreit werden. Die nach dem Verdunsten des Benzols zurückbleibende gelbe Substanz ist durch Umkrystallisiren aus siedendem Essigäther leicht rein zu erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°. Die Analyse ergab Zahlen, die zur Formel: $C_{31}H_{25}N_3O_3$ führen.

I. 0.1016 g Substanz gaben 0.2835 g Kohlensäure und 0.0484 g Wasser.

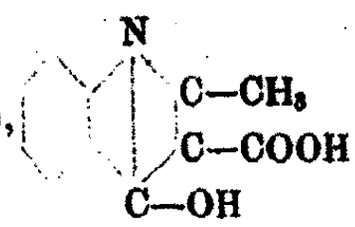
II. 0.1108 g Substanz gaben 8.8 ccm Stickstoff bei 22° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_{31}H_{25}N_3O_3$	Gefunden
H	5.13	5.29 pCt.
C	76.38	76.10 »
N	8.62	8.81 »

Es liegt demnach ein Condensationsproduct vor, das aus Oxychinaldin und Aldehyd nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_8NO \,.\, COH + 2\, C_{10}H_9NO = H_2O + C_{31}H_{25}N_2O_3$$

entstanden sein dürfte. — Hierfür spricht auch noch nachfolgendes Verhalten. Wird das Präparat längere Zeit mit Wasser erhitzt, so schmilzt es anfänglich und geht schliesslich grösstentheils in Lösung. Filtrirt man von etwas entstandener harzartiger Substanz ab und engt das Filtrat ein, so erscheinen beim Erkalten schöne weisse bitterschmeckende Krystalle, die bei 230° schmelzen und sich bei der Analyse als γ-Oxychinalidin erwiesen. Offenbar ist dasselbe beim Erhitzen mit Wasser aus obigem Condensationsproduct regenerirt worden.

γ-Oxychinaldin-β-carbonsäure, 

Die Oxydation des Oxychinaldinaldehyds zur Carbonsäure gelingt leicht und vollkommen glatt durch Behandlung seiner alkalischen Lösung mit der entsprechenden Menge von Kaliumpermanganat. Nach eingetretener Entfärbung wird heiss vom Braunstein abfiltrirt und letzterer, da er noch bedeutende Mengen Salz zurückhält, mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Ansäuern mit Salzsäure Oxychinaldincarbonsäure aus. — Dieselbe ist in kochendem Wasser fast gar nicht löslich, ebenso wenig in Aether und Benzol, dagegen lässt sie sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren.

0.084 g Substanz gaben 0.035 g Wasser und 0.1992 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_3$	Gefunden
H	4.34	4.63 pCt.
C	65.00	64.68 »

Bei 238° beginnt die Säure zu erweichen und bei 245° schmilzt sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Rückbildung von γ-Oxychinaldin, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser durch seinen bei 230° liegenden Schmelzpunkt nachgewiesen wurde.

Die vorliegende Säure leitet sich aller Wahrscheinlichkeit nach von der aus *o*-Amidobenzaldehyd und Acetessigester dargestellten α-Methylchinolin-β-carbonsäure[1]) dadurch ab, dass das in γ-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist.

Die wässerige Lösung des Ammonsalzes der Oxychinaldincarbonsäure giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, mit Blei-

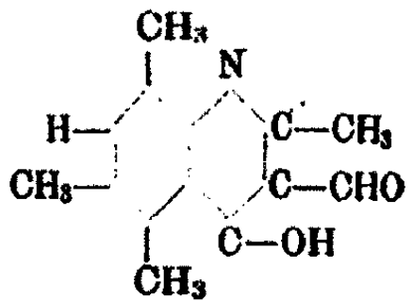
[1]) Diese Berichte XVI, 1836.

acetat eine in der Hitze und im Ueberschuss des Fällungsmittels lösliche flockige Ausscheidung. Kupfersulfat ruft eine gallertartige in der Hitze nicht lösliche Fällung hervor; Mercurinitrat und Silbernitrat erzeugen Niederschläge, die in heissem Wasser sich lösen; nach dem Erhitzen der Ammoniaklösung mit Zinksulfat scheidet sich ein Zinksalz in büschelförmig gruppirten Nadeln aus. Versetzt man die Ammonsalzlösung mit Magnesiumsulfat, so scheiden sich in der Kälte nach einiger Zeit durchsichtige Prismen aus, erhitzt man dagegen, so erhält man sofort einen aus undurchsichtigen weissen büschelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag. Dieses Magnesiumsalz wurde analysirt.

0.2891 g bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen 0.0259 g Magnesiumoxyd.

Ber. für $(C_{11}H_8NO_3)_2Mg$		Gefunden
Mg	5.61	5.36 pCt.

Trimethyl-γ-oxychinaldinaldehyd,



Um nachzuweisen, dass auch die im Benzolkern substituirten Oxychinaldine nach der Tiemann-Reimer'schen Methode in Aldehyde übergeführt werden können, behandelten wir das aus Pseudocumidin und Acetessigester entstehende *o-p*-ana-Trimethyl-γ-oxychinaldin[1]) in ganz analoger Weise wie das Oxychinaldin mit Chloroform und Natronlauge.

5 g Trimethyloxychinaldin wurden mit einer Lösung von 10 g Natronhydrat in 40 g Wasser unter allmählichem Eintröpfeln von 6 g Chloroform und 20 g Weingeist im Wasserbade am Rückflusskühler mehrere Stunden erhitzt. Auf nachherigen Zusatz von 120 g Wasser zu der stark nach Isocyancumyl riechenden Reactionsmasse schied sich zuerst ein Oel und dann später ein fester gelber Körper aus. Die hiervon abfiltrirte Lösung gab beim Neutralisiren mit Essigsäure einen Niederschlag. Derselbe löste sich leicht in heisser verdünnter Salzsäure und gab mit salzsaurem Phenylhydrazin sofort die Hydrazinverbindung von Trimethyloxychinaldinaldehyd. Dieselbe ist eine gelbe krystallinische, in Wasser und Weingeist schwer lösliche Substanz.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 528.

0.109 g der bei 160° getrockneten Verbindung gaben 11 ccm Stickstoff bei 18° und 760 mm Druck.

0.5565 g Substanz erforderten nach dem Glühen mit Soda und Salpeter nach Volhard's Methode 15.3 ccm $^1/_{10}$ norm. Silberlösung.

Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O$. HCl		Gefunden
N	11.82	11.63 pCt.
Cl	9.93	9.71 »

γ-Oxychinaldinsulfosäure, $C_{10}H_8NO.SO_3H$.

Zur Sulfurirung des γ-Oxychinaldins wurde ein Theil desselben in 4 Theile rauchende Schwefelsäure (10 pCt. Anhydrid enthaltend) eingetragen und die Lösung auf 110—115° solange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag gab. Die Reactionsmasse wurde dann in eiskaltes Wasser gegossen und dadurch die schwerlösliche Sulfosäure zur Abscheidung gebracht. Erhitzt man das Filtrat zur Entfernung der Schwefelsäure mit einer zur Neutralisation nicht hinreichenden Menge von Baryumcarbonat, so erhält man daraus nach der Entfernung des Baryumsulfates beim Einengen nochmals eine Krystallisation obiger Säure. Aus der Mutterlauge hiervon resultirt nach vollständiger Neutralisation mit Baryumcarbonat eine geringe Menge Barytsalz, das nach dem Trocknen bei 100° 28 pCt. Baryumgehalt zeigte und wahrscheinlich aus einem Gemenge von mono- und disulfosaurem Salz bestand (für monosulfosaures Baryum berechnen sich 22.34 pCt. für disulfosaures Baryum 30.1 pCt. Baryum). Die ursprünglich ausgeschiedene und in grösster Menge entstandene Säure konnte durch Absaugen, Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden Sie krystallisirt in glänzenden langen Prismen, die im wasserfreien Zustande bei 283° schmelzen. Die exsiccatortrockene Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

I. 0.6217 g verloren bei 100° 0.081 g Wasser.
II. 0.5835 g verloren bei 100° 0.077 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_8NOSO_3H + 2\,H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	13.09	13.03	13.19 pCt.

0.558 g bei 100° getrockneter Säure gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0.555 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_8NOSO_3H$		Gefunden
S	13.38	13.63 pCt.

Löslichkeit. 100 Theile kochenden Wassers lösen 0.93 Theile Oxychinaldinsulfosäure 100 Theile Wasser von 18° lösen 0.15 Theile Oxychinaldinsulfosäure.

Die Säure löst sich auch in heissem Weingeist.

Das oxychinaldinsulfosaure Baryum, $(C_{10}H_8NOSO_3)_2Ba + 4\,H_2O$, krystallisirt aus kochendem Wasser in grossen glänzenden Prismen.

0.3135 g exsiccatortrockenes Salz verloren bei 100° 0.034 g Wasser.

Ber. für $(C_{10}H_8NOSO_3)_2Ba + 4\,H_2O$		Gefunden
H_2O	10.51	10.83 pCt.

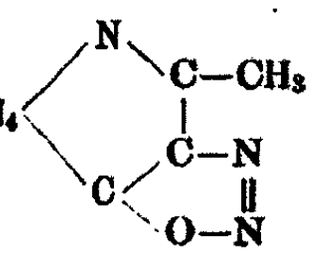
0.2785 g bei 110° getrocknetes Salz gaben 0.104 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_{10}H_8NOSO_3)_2Ba$		Gefunden
Ba	22.34	22.00 pCt.

100 Theile kochendes Wasser lösen 0.54 Theile wasserfreies Baryumsalz.

Die neutrale wässrig verdünnte Lösung von oxychinaldinsulfosaurem Ammon giebt mit Magnesiumsulfat und Silbernitrat keinen Niederschlag: Chlorbaryum erzeugt sofort eine Fällung. Chlorcalcium erst beim Erwärmen; mit Bleiacetat entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen wieder abscheidet; Eisenchlorid giebt orangefarbige amorphe Flocken, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen.

Diazooxychinaldinanhydrid, C_6H_4



von M. Conrad und W. Epstein.

Zur Darstellung dieses Präparates wurde ein Theil Amidooxychinaldin in etwa 20 Theilen verdünnter Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen gelöst und die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugefügt. Wird dann nach Verlauf von etwa 10 Minuten die Säure mit Natriumbicarbonat abgestumpft, so lässt sich mittelst Aether die Diazoverbindung aus der wässerigen Lösung ausschütteln. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether und Benzol bildet dieselbe glänzend gelbe Nadeln, die zwischen 129—131° unter plötzlicher Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Die Ausbeute nach diesem Verfahren entspricht ungefähr der angewendeten Menge des Amidokörpers. Da die Krystalle beim Erhitzen explodiren, so wurde zur Analyse die exsiccatortrockene Substanz mit ausgeglühtem Quarzsand vermengt.

I. 0.1279 g Substanz gaben 0.046 g Wasser und 0.3025 g Kohlensäure.

II. 0.1225 g Substanz gaben 24.8 ccm Stickstoff bei 17.5° und 745 mm. Druck.

Ber. für $C_{10}H_7N_3O$		Gefunden
H	3.78	3.99 pCt.
C	64.86	64.50 »
N	22.70	22.96 »

Während aus den Salzen des Diazobenzols und der Diazophenole sich die Base nicht ohne weitergehende Zersetzung durch Natriumcarbonat frei machen lässt, gelingt dies ähnlich wie bei den halogen- oder nitrosubstituirten *o*-Diazophenolen beim Diazooxychinaldin. Allerdings erhält man in allen diesen Fällen das Anhydrid, indem der Sauerstoff der Hydroxylgruppe mit einem Atom Stickstoff verbunden ist.

Das Diazooxychinaldinchlorid, $C_{10}H_8N_3OCl$ scheidet sich auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zu der ätherischen Lösung von Diazoanhydrid als röthlich gefärbter krystallinischer Niederschlag aus. Die über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknete Substanz wurde analysirt.

0.1198 g gaben 0.0762 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_8N_3OCl$		Gefunden
Cl	15.99	15.71 pCt.

Die Lösung des Diazooxychinaldins in überschüssiger concentrirter Salzsäure lässt sich mittelst Zinn leicht reduciren. Es scheidet sich anfangs ein Zinndoppelsalz aus, das sich aber nach längerem Erhitzen wieder löst. Wird durch Schwefelwasserstoff entzinnt und dann heiss filtrirt, so krystallisirt aus der eingeengten Lösung das Chlorhydrat von Amidooxychinaldin wieder aus.

I. 0.1552 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0.0782 g Wasser und 0.2985 g Kohlensäure.

II. 0.0671 g Substanz gaben 7.6 ccm Stickstoff bei 17° und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_8NO(NH_2)HCl + H_2O$		Gefunden
H	5.69	5.59 pCt.
C	52.54	52.45 »
N	12.26	12.89 »

Oxydation des Amidooxychinaldins mittelst Chromsäure

von M. Conrad und Fr. Eckhardt.

Nachdem Döbner und v. Miller[1]) constatirt haben, dass Chromsäure die im Pyridinkern methylirten Chinoline zu den entsprechenden Chinolincarbonsäuren oxydirt, war es interessant zu versuchen, welche Veränderung das Amidooxychinaldin durch dieses Reagens erleidet. Möglicherweise konnte hierbei eine dem *β*-Naphtochinon analoge Verbindung entstehen.

Zur Oxydation des Amidooxychinaldins wurden dessen Sulfat mit etwa 80 Theilen Wasser und 20 Theilen verdünnter Schwefelsäure angerührt und hierzu eine concentrirte Lösung von 2 Theilen Kalium-

[1]) Diese Berichte XIX, 1196.

bichromat gegeben. Die erhaltene Lösung extrahirten wir sofort mit Chloroform. Beim Verdunsten dieses Lösungsmittels blieb eine weisse krystallinische Säure zurück, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether und heissem Wasser und Alkohol gereinigt wurde. Durch die Analyse wurde dieses Oxydationsproduct als Acetanthranilsäure erkannt.

I. 0.1379 g Substanz gaben 0.0655 g Wasser und 0.3057 g Kohlensäure.

II. 0.1181 g Substanz gaben 8.2 ccm Stickstoff bei 761.5 mm Druck und 21°.

	Ber. für $C_9H_9NO_3$	Gefunden
H	5.03	5.28 pCt.
C	60.33	60.46 »
N	7.82	7.92 »

Bedson und King[1]) sowie Jackson[2]) fanden den Schmelzpunkt der Acetanthranilsäure bei 180°. Auch von uns[3]) ist früher dieser Schmelzpunkt angegeben worden. Nach Döbner und v. Miller[4]) schmilzt diese Säure dagegen bei 185°. Unsere neueren Beobachtungen, die wir an mehrmals umkrystallisirter und sorgfältig gereinigter Säure angestellt haben, stimmen ebenfalls mit denen der letztgenannten Forscher überein.

Die Entstehung der Acetanthranilsäure ist ein neuer Beweis dafür, dass im Nitro- und Amidooxychinaldin die Nitro- resp. Amidogruppe nicht im Benzolkern sondern im Pyridinrest in der β-Stellung sich befindet.

Amidochinaldin aus Amidooxychinaldin.

Die Reduction des Amidooxychinaldins zu Amidochinaldin führte Hr. Fr. Eckhardt in der Weise aus, dass er 2 g der ersteren Base mit 40 ccm Eisessig, der mit Jodwasserstoff gesättigt war, im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 180—210° erhitzte. Die erhaltene braune Flüssigkeit wurde mit schwefliger Säure entjodet und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das hierdurch ausgeschiedene Oel konnte durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht von einem harzartigen Nebenproduct befreit und rein und farblos erhalten werden. Das dem Destillat mittelst Aether entzogene Oel besitzt einen chinaldinähnlichen Geruch und stark alkalische Reaction. Es siedet bei etwa 270° und kann durch Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden. Mit alkoholischer Picrinsäure erhält man ein schwerlösliches gelbes krystallinisches Picrat. Das Chlorhydrat des Amidochinaldins

---

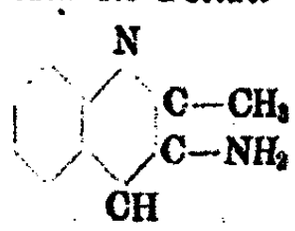
[1]) Journ. chem. soc. 1880, 752.
[2]) Diese Berichte XIV, 885.
[3]) Diese Berichte XX, 951.
[4]) Diese Berichte XV, 3078.

ist ein weisser krystallinischer, sehr hygroscopischer Körper. Versetzt man die wässerige Lösung desselben mit Platinchlorid, so scheidet sich das Chlorplatinat als gelber krystallinischer, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag ab.

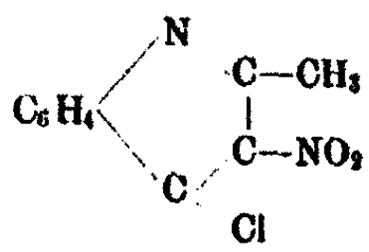
0.1492 g exsiccatortrockenes Chlorplatinat hinterliessen 0.0397 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{10}N_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	26.75	26.61 pCt.

In dem Amido-γ-oxychinaldin ist mit Rücksicht auf seine Entstehung aus Oxychinaldinazobenzolsulfosäure, wegen seiner den *o*-Amidophenolen entsprechenden Umwandlung in das Anhydrid einer Diazoverbindung und wegen seines Verhaltens bei der Oxydation die Amidogruppe in der β-Stellung anzunehmen. Demnach wird auch dem eben beschriebenen Amidochinaldin die Formel



zuerkannt werden müssen, wodurch sich denn auch erklärt, dass diese Base isomer aber nicht identisch mit dem von Döbner und v. Miller[1]) dargestellten Ortho- und Metaamidochinaldin ist.

Nitrochlorchinaldin, 

Zur Darstellung des Nitrochlorchinaldins erhitzt man Nitrooxychinaldin mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid solange auf 120°, bis die anfangs sehr heftige Salzsäureentwicklung beendigt ist. Nach dem Erkalten giesst man die Reactionsmasse auf Eis und filtrirt den entstandenen Niederschlag von der sauren Lösung ab. Aus dem Filtrat lässt sich durch Aether nur eine geringe Menge einer gelbgefärbten Masse extrahiren, dagegen wird eine grosse Quantität des in Wasser unlöslichen Theiles von Aether aufgenommen. Dieses in Aether lösliche Product ist das erwartete Nitrochlorchinaldin. Im Ganzen wurden hiervon aus 10 g Nitrooxychinaldin 5 g erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Aether oder heissem Benzol ist das Präparat leicht zu reinigen.

I. 0.2419 g exsiccatortrockene Substanz gaben bei der Bestimmung des Chlors nach der Methode von Kekulé 0.1521 g Chlorsilber.

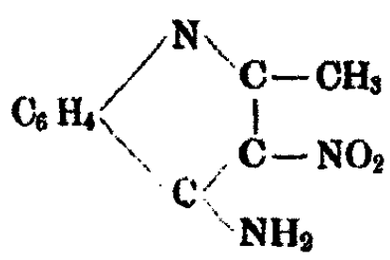
II. 0.1505 g Substanz gaben 0.0461 g Wasser und 0.2975 g Kohlensäure.

[1]) Diese Berichte XVII, 1702.

Ber. für $C_{10}H_7N_2O_2Cl$		Gefunden
H	3.15	3.40 pCt.
C	53.96	53.91 »
Cl	15.91	15.52 »

Das gelbgefärbte Nitrochlorchinaldin löst sich wenig in Wasser, leicht in Aether, sowie in siedendem Alkohol oder Benzol. Es schmilzt zwischen 93—94°. Seine Dämpfe greifen die Augen und die Athmungsorgane heftig an.

Nach früheren Untersuchungen schien die leichte Ersetzbarkeit des Chlors in Chinolinderivaten für die Py-1-Stellung charakteristisch. Diese Ansicht ist aber entschieden nicht richtig, da das Chlor im α-Chorlepidin ebenso leicht eliminirt werden kann, wie im γ-Chlorchinaldin. Gleichzeitig substituirende andere Atome oder Atomgruppen sind hierbei von nicht zu unterschätzendem Einfluss. Während zum Beispiel das Chlorchinaldin etwa wie das Chlorlepidin erst beim Erhitzen auf 200° das Chloratom gegen Hydroxyl austauscht, wird das Nitrochlorchinaldin schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser zu Nitrooxychinaldin regenerirt.

Nitroamidochinaldin, 

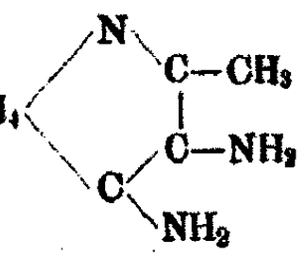
Der Einfluss der Nitrogruppe auf die Haftenergie des an dem benachbarten Kohlenstoffatom befindlichen Chlors zeigt sich auch in dem Verhalten des Nitrochlorchinaldins gegen Ammoniak. Zur Darstellung des Nitroamidochinaldins sättigt man die Benzollösung von Nitrochlorchinaldin mit Ammoniak, setzt noch eine kleine Menge von concentrirter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit zu und erhitzt das Ganze im zugeschmolzenen Rohr etwa 3 Stunden auf 180—200°. Die vollendete Umsetzung ist nach dem Erkalten der Röhre an der Ausscheidung von Salmiak zu erkennen. Von etwa noch unverändertem Ausgangsmaterial, sowie von anderen Verunreinigungen kann die neue Base durch Schütteln der Benzollösung mit verdünnter Salzsäure befreit werden. — Hat man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge alkalisch gemacht, so lässt sich das Amidonitrochinaldin durch Aether leicht extrahiren. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen, hellgelben Nadeln, die theilweise sublimirbar sind und bei 201° schmelzen.

I. 0.1141 g Substanz gaben 0.0513 g Wasser und 0.2477 g Kohlensäure.

II. 0.0652 g Substanz gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 754 mm Druck und 18°.

Ber. für $C_{10}H_9N_3O_2$		Gefunden
H	4.43	4.99 pCt.
C	59.11	59.11 »
N	20.78	20.73 »

Diamidochinaldin, C_6H_4



Fein granulirtes Zinn entwickelt in der salzsauren Lösung von Nitroamidochinaldin lebhaft Wasserstoff. Anfangs bildet sich ein schwer lösliches Zinndoppelsalz, das sich auf Zusatz von mehr Zinn wieder löst. Daraus wurde nach dem Verdünnen mit Wasser das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die von Schwefelzinn abfiltrirte Lösung gab beim Einengen schöne, weisse Krystalle vom Chlorhydrat des Diamidochinaldins[1]).

0.0656 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 11.3 ccm Stickstoff bei 739 mm Druck und 16°.

Ber. für $C_{11}H_{11}N_3HCl$		Gefunden
N	20.05	19.52 pCt.

Trichlorchinaldin, $C_{10}H_6NCl_3$.

In unserer ersten Abhandlung über das γ-Oxychinaldin und dessen Derivate[2]) haben wir die Darstellung des bei 43° schmelzenden und bei 270° siedenden Chlorchinaldins bereits ausführlich beschrieben. Es erübrigt uns, nur noch eine von Hrn. Dr. Epstein gemachte Beobachtung über ein hierbei auftretendes Nebenproduct anzufügen. Als Epstein 16 g des bei 130° getrockneten γ-Oxychinaldins mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid längere Zeit im Oelbade auf 140° erwärmte und hernach das Phosphoroxychlorid soweit als möglich abdestillirte, fand er, dass entsprechend unseren Angaben der grösste Theil des Rückstandes sich in Wasser löste und dass daraus 16 g reines Chlorchinaldin gewonnen werden können. Er erhielt aber noch nebenbei 2.4 g einer in Wasser und Salzsäure unlöslichen braunen flockigen Masse. Etwa die Hälfte hiervon konnte mittelst Aether extrahirt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt werden.

---

[1]) Die Untersuchung des Nitrochlorchinaldins und seiner Derivate wurde im hiesigen Laboratorium von den Herren Dr. W. Epstein und Fr. Eckhardt ausgeführt.

[2]) Diese Berichte XX, 952.

Die Analyse der exsiccatortrockenen Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0.1541 g Substanz gaben 0.276 g Kohlensäure und 0.0415 g Wasser.
II. 0.0994 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0.0432 g Chlor.

	Ber. für $C_{10}H_6NCl_3$	Gefunden
C	48.74	48.84 pCt.
H	2.44	2.99 »
Cl	43.13	43.46 »

Es ist also als Nebenproduct Trichlorchinaldin entstanden. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 102° schmelzen. Von den drei Chloratomen des Trichlorchinaldins befindet sich das eine sicher in der γ-Stellung, die beiden anderen dürften nach den Resultaten, welche Colson und Gautier[1]) bei ihrem Studium über die Einwirkung von Phosporpentachlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe erzielten, zu schliessen, in die Methylgruppe eingetreten sein.

Auch an dieser Stelle müssen wir erwähnen, dass wir der Direction der Farbwerke zu Höchst für Beschaffung von Material verpflichtet sind; insbesondere sprechen wir Hrn. Dr. B. Homolka für die Ueberlassung des von ihm zuerst dargestellten γ-Oxychinaldinaldehyds unseren verbindlichsten Dank aus.

362. G. Minunni: Ueber die Einwirkung des *p*-Toluidins und des Anilins auf Phloroglucin.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Unter den hydroxylirten aromatischen Kohlenwasserstoffen setzen sich, soweit bisherige Erfahrung lehrt, die zweiwerthigen Phenole mit den Aminen am leichtesten um. Sie entlassen die eine, dann auch die andere Hydroxylgruppe im Tausch gegen basische Molecularreste und gehen derart zuletzt in zweiwerthige secundäre Amine über.

Die Einwirkung der Amine auf dreiwerthige Phenole scheint noch unerforscht zu sein.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz habe ich hierauf bezügliche Versuche unternommen. In erster Linie wurde das Verhalten des symmetrischen Trioxybenzols (Phloroglucin) zu überschüssigem

[1]) Diese Berichte XIX, Ref. 291, 396.

Paratoluidin untersucht, weil ein gut charakterisirtes, krystallisirendes Reactionsproduct ganz besonders für diese Körper und beim erwähnten Mischungsverhältniss zu erwarten war.

Symmetrisches Tri-*p*-tolytriamidobenzol, $C_6H_3(NH.C_7H_7)_3$.

Phloroglucin wurde mit *p*-Toluidin und Chlorcalcium, im Verhältniss von 1 : 5 : 5 Gewichtstheilen, 8 Stunden auf 200—210° erhitzt. Spätere Versuche zeigten übrigens, dass das Chlorcalcium ohne besonderen Einfluss ist und wegfallen kann. Das Versuchsrohr enthielt stets eine graue krystallinische Masse mit eingestreuten deutlichen Nadeln und eventuell ausserdem zuunterst als compacte Schicht röthlichweisses Chlorcalcium.

Ich habe das Reactionsproduct unter allen Umständen durch Destillation mit Wasser vom überschüssigen Toluidin befreit. Der unflüchtige Rückstand bestand aus einem rothbraunen bis braunen, *meistens ausgesprochen nadlig bis fein prismatisch krystallinischen* Körper, welcher in der Regel lockere, leicht theilbare, kugelähnliche Absonderungen bildete.

Der gepulverte Körper löste sich langsam in vielem kochendem Weingeist und krystallisirte daraus in feinen, braunen Nädelchen; sie wurden mit Wiederholung, auch unter Zusatz von Thierkohle, aus Weingeist umkrystallisirt, blieben aber stets noch stark grau gefärbt. Nach mehrfacher Erfahrung wird am besten so verfahren, dass man den unflüchtigen Körper mit Benzol rückfliessend bis zu complet erfolgter Lösung kocht, dann diese stark einengt und heiss in ein Becherglas umfüllt; sie gesteht zu einem dicken Brei oder bei grösserer Concentration zu einer halbfesten Masse aus feinen Nadeln, welche durch scharfes Pressen von dunkler Mutterlauge befreit werden und nur noch grau gefärbt sind. Den Pressrückstand nimmt man in warmem Benzol auf und setzt überschüssigen Petroläther dazu; sofort entsteht ein starker, voluminöser, krystallinisch flockiger Niederschlag. Dieser Niederschlag ist abermals nach dem eben mitgetheilten Verfahren zu behandeln und der neue, zunächst abgepresste Niederschlag auf unglasirtem Porzellan zu trocknen. Man erzielt so eine weisse, nadlig krystallinische Substanz, welche zum Schluss noch aus heissem Alkohol umkrystallisirt, so rein und mit constantem Schmelzpunkt erhalten wird.

Die Elementaranalyse stimmte auf das erwartete Tri-*p*-tolyltriamidobenzol: $C_6H_3(NH.C_7H_7)_3 = C_{27}H_{27}N_3$.

	Berechnet	Gefunden		
Kohlenstoff	82.44	82.75	—	pCt.
Wasserstoff	6.88	7.21	—	»
Stickstoff	10.68	—	10.62	»

Das Tri-*p*-tolyltriamidobenzol bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 186—187°; hoch erhitzt, destillirt es nicht, sondern verkohlt unter reichlichem Ausstossen von *p*-Toluidin, welches in einem Probirrohr an der Wandung in Blättern anfliegt. In kaltem Weingeist löst sich die Tritolylverbindung nur sehr wenig, im heissen spärlich, aber relativ leicht in warmem Benzol oder Aether. Auch concentrirte Mineralsäuren wirken lösend.

Die nahezu farblose Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen intensiv blaugrün, schliesslich bei hoher Temperatur schwarz.

Kaliumnitrit, in Schwefelsäure gelöst, erzeugt in obiger Solution eine schwärzlich grüne und dann, bei reichlichem Zusatz, eine braune Färbung.

Die Ausbeute an reinem Tri-*p*-tolyltriamidobenzol betrug gegen 40 pCt. der möglichen Menge. Ich erhielt auf 10, 12 und 5 g Phloroglucin, 12, 15 und 6 g Tri-*p*-tolyltriamidobenzol. Beim III. Versuch ist kein Chlorcalcium mitangewandt worden.

Salzsaure Salze.

Dunstet eine Lösung des Tri-*p*-tolyltriamidobenzols in concentrirter Salzsäure über Aetzkalk langsam ein, so entstehen a) kleine, baumzweigartig gruppirte Nadeln. Dagegen fällt trockner Chlorwasserstoff aus benzolischer Lösung der Base b) gelbliche, anscheinend amorphe Flocken. Ueberschüssiger Chlorwasserstoff unstatthaft, da die Flocken sonst verschmieren, in dicken Syrup übergehen.

Das Präparat sub a) ist biacides, dasjenige sub b) monacides Salz.

a) $C_{27}H_{27}N_3 . 2HCl$. b) $C_{27}H_{27}N_3 . HCl$.

Chlorgehalt der über Aetzkalk getrockneten Salze:

	Berechnet		Gefunden		
	a	b	a	a	b
Chlor	15.24	8.26	15.12	15.05	8.38 pCt.

Durch überschüssiges namentlich warmes Wasser zerfallen beide salzsaure Salze vollständig in ihre Bestandtheile.

Platindoppelsalz, $(C_{27}H_{27}N_3)_2 . H_2PtCl_6$.

Vermischt man eine alkoholische Lösung des Tri-*p*-tolyltriamidobenzols mit überschüssiger salzsaurer Platinchloridlösung, so entsteht sofort ein gelber körnig krystallinischer Niederschlag, welcher über Paraffin und Aetzkali getrocknet wurde.

Platinbestimmung:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Platin	16.26	16.40 pCt.

Das Platindoppelsalz ist in den üblichen Solventien nicht löslich. Kochendes Wasser wirkt auf dasselbe unter Graufärbung und Eintritt saurer Reaction offenbar zersetzend ein.

Säureanhydride und Säurechloride reagiren unschwer mit dem tolylirten Triamidobenzol.

Triacetylirtes Tri-*p*-tolyltriamidobenzol, $C_6H_3(NC_7H_7 . C_2H_3O)_3$.

Die Triamidobase färbt sich mit Essigsäureanhydrid gelb. Bei Wasserbadtemperatur erfolgte leicht Lösung. Die anfangs hellrothe, später dunkler gewordene Lösung wurde in viel überschüssiges Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel mit Wasser, dann mit Sodalösung extrahirt. Es verwandelte sich in eine amorphe, zusammenhängende, noch weiche Substanz. Ich habe diese ein paar Mal mit Aether ausgekocht, welcher dunkle schmierige Theile entfernte und ein schwach graues Pulver zurückliess. Das Pulver löste sich schon in wenigem warmen Weingeist und schied sich daraus erst nach längerem Stehen in weissen, aus mikrokrystallinischen Blättchen gebildeten Körnern wieder ab. Geringer Wasserzusatz bis zu anhebender Trübung beschleunigt sehr die Ausscheidung. Das Lösungsverfahren u. s. w. ist zu wiederholen. — Schmelzpunkt der Verbindung 192—193°.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{33}H_{33}N_3O_3$	Gefunden
Kohlenstoff	76.30	76.36 pCt.
Wasserstoff	6.36	6.63 »

Das triacetylirte Tri-*p*-tolyltriamidobenzol wird von Wasser nicht, von Aether wenig, aber von warmem Alkohol oder Benzol leicht aufgenommen.

Auch concentrirte Salzsäure wirkt lösend — wenigstens zunächst ohne weiteres. Auf Zusatz von Ammoniak entstand sofort ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag (central gestellte Nädelchen oder rechtwinklig gekreuzte Stäbchen) vom Schmelzpunkt 192—193° des ursprünglichen Acetylkörpers.

Tribenzoylirtes Tri-*p*-tolyltriamidobenzol, $C_6H_3(NC_7H_7 . C_7H_5O)_3$.

Tritolyltriamidobenzol und Benzoylchlorid, 1 : 5 Gewichtstheile, reagiren schon in der Kälte. Das Gemisch wurde so lange auf dem Wasserbade erwärmt als Chlorwasserstoff auftrat und dann das ölige Reactionsproduct mit Sodalösung anhaltend digerirt. Rückständig eine dunkle halbweiche Substanz. Ich habe diese mit Aether behandelt

und wie bei dem acetylirten Tritolyltriamidobenzol so hier ein graues Pulver erhalten, welches von kochendem Weingeist zwar schwer gelöst, aber hintendrein erst bei starker Concentration, nun völlig weiss, (mikroskopisch kleine vierseitige Prismen) wieder abgesetzt wurde. — Schmelzpunkt der Verbindung 281—282°.

Ihre Elementaranalyse bestätigte, dass tribenzoylirtes Tritolyltriamidobenzol entstanden war.

	Ber. für $C_{49}H_{39}N_3O_3$	Gefunden	
Kohlenstoff	81.70	81.10	81.81 pCt.
Wasserstoff	5.53	5.67	5.79 »

Die benzoylirte Triamidoverbindung wird von kaltem Aether so gut wie nicht, von warmem nur spurenweise aufgenommen; in warmem Alkohol und Benzol ist sie schwer löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst den benzoylirten Körper schon in der Kälte und farblos. Auf reichlichen Wasserzusatz fällt er in weissen krystallinischen Flocken mit unverändertem Schmelzpunkt wieder aus.

Symmetrisches Triphenyltriamidobenzol, $C_6H_3(NH.C_6H_5)_3$.

Phloroglucin und Anilin reagiren ebenso leicht wie jenes und das Paratoluidin.

Die beiden ersten Körper, 1 : 4 Gewichtstheile wurden mitsammt Chlorcalcium (das aber entbehrt werden kann) 8 Stunden auf 210° erhitzt. Oberer organischer Theil der Reactionsmasse braune körnig- bis nadeligkrystallinische Substanz mit stellenweise eingemischtem dunklem Oel (Anilin). Unverändertes Anilin wurde mit Wasserdampf abdestillirt. Rückständig eine langstrahlig krystallinische Masse. Diese wurde in Pulverform von warmem Benzol leicht gelöst und schied sich daraus, nach ausreichender Concentration, massenhaft in deutlichen Nadeln aus.

Weiteres Verfahren mit demjenigen bei der Reindarstellung des Tri-*p*-tolyltriamidobenzols übereinstimmend. Die schliessliche Krystallisation aus Weingeist ergab zu Büscheln gestellte, feine, weisse Nadeln vom bleibenden Schmelzpunkt 193°.

Nach Analysenergebniss war die erwartete Verbindung, $C_6H_3(NH.C_6H_5)_3$, entstanden.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	82.06	82.26	— pCt.
Wasserstoff	5.98	6.28	— »
Stickstoff	11.96	—	12.03 »

Das Triphenyltriamidobenzol wird von Alkohol und Benzol in der Kälte spärlich, in der Hitze reichlich bis leicht aufgenommen und

noch leichter von Aether. Concentrirte Mineralsäuren bringen ebenfalls Lösung. Zur salzsauren Solution nach längerer Zeit gesetztes Ammoniak fällte unveränderte Substanz.

Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wurde beim Erwärmen zunehmend intensiv violettroth, bei höherer Temperatur schwärzlichgrün und schliesslich schwarz. Mit Kaliumnitrit (in Schwefelsäure gelöst) färbte sich die schwefelsaure Lösung violettroth und, nach reichlichem Zusatz von Nitrit, gelbbraun bis braun.

Die Ausbeute an Triphenyltriamidobenzol auf 12, 15 und 4 g Phloroglucin (letzter Versuch ohne Chlorcalcium) betrug 14, 15 und 4.5 g d. s. ca. 40 pCt. der theoretischen Menge.

Salzsaures Salz, $C_6H_3(NH.C_6H_5)_3.HCl$.

Versuche, solches Salz aus einer chlorwasserstoffsauren Lösung des Triphenyltriamidobenzols über Aetzkalk anzukrystallisiren, brachten braune, pulverige Substanz im Gemisch mit einzelnen gelben Nadeln und führten nicht zum Ziel.

Die benzolische Lösung des Triphenyltriamidobenzols wird durch trocknen Chlorwasserstoff in gelben, amorphen Flocken gefällt. Auch hier, wie bei der entsprechenden Tritolylverbindung, ist überschüssiger Chlorwasserstoff zu vermeiden, da sonst leicht dunkle schmierige Substanz entsteht.

Der Chlorgehalt des exsiccatortrockenen Körpers stimmte auf monacides Salz, $C_6H_3(NH.C_6H_5)_3.HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	9.16	9.30 pCt.

Die trockene Salzsäureverbindung, ein gelbes Pulver, schmilzt noch unter 100°. Kaltes Wasser wirkt kaum zersetzend, warmes spaltet Säure ab.

Platindoppelsalz, $(C_{24}H_{21}N_3)_2.H_2PtCl_6$.

Die alkoholische Lösung der triphenylirten Base und salzsaures Platinchlorid liefern sofort einen gelben, körnig-krystallinischen Niederschlag.

Platingehalt des exsiccatortrockenen Niederschlages:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Platin	17.49	17.40 pCt.

Das Doppelsalz ist so gut wie unlöslich in Aether und Benzol, aber etwas löslich in kochendem Weingeist. Gegen 250° schmilzt es unter Schwärzung.

Triacetylirtes Triphenyltriamidobenzol, $C_6H_3(NC_6H_5 . C_2H_3O)_3$.

Bei Darstellung dieses Körpers wurde unter Benutzung von Essigsäureanhydrid genau ebenso verfahren wie bei derjenigen der entsprechenden Tritolylverbindung.

Die schliesslich in kochendem Weingeist aufgenommene Acetylverbindung schied sich daraus nur langsam als weisses Pulver ab. Mikroscopische Untersuchung liess weisse Nadeln erkennen. Schmelzpunkt constant 172—173°.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{30}H_{27}N_3O_3$	Gefunden	
Kohlenstoff	75.47	75.75	75.80 pCt.
Wasserstoff	5.66	5.70	5.97 »

Das triacetylirte Triphenyltriamidobenzol wird von Weingeist und Benzol in der Kälte spärlich, beim Erwärmen reichlich gelöst. Verhält sich zu Säuren nicht anders als die Acetylverbindung des tritolylirten Triamidobenzols.

Tribenzoylirtes Triphenyltriamidobenzol, $C_6H_3(NC_6H_5 . C_7H_5O)_3$.

Darstellungsverfahren für obige Verbindung in der Hauptsache übereinstimmend mit demjenigen für das tribenzoylirte Tritolyltriamidobenzol.

Die schliesslich aus benzol-alkoholischer Lösung abgeschiedene benzoylirte Phenylverbindung von pulverigem Aussehen bestand aus weissen, mikroskopischen Nadeln. Schmelzpunkt über 300° gelegen. Beim Schmelzen keine Zersetzung ersichtlich.

Elementaranalyse:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	81.45	81.60 pCt.
Wasserstoff	4.98	5.11 »

Die Tribenzoylverbindung löst sich bei Siedhitze in Weingeist wenig, in Benzol etwas reichlicher, aber in den beiden kalten Flüssigkeiten nur spurenweise.

Ueberschüssiges Wasser scheidet aus der farblosen Lösung in concentrirter Schwefelsäure den ursprünglichen Körper wieder ab.

Eine Uebersicht der Mittheilung zeigt:

Phloroglucin und überschüssiges *p*-Toluidin oder Anilin liefern beim Erhitzen tritolylirtes resp. triphenylirtes symmetrisches Triamidobenzol, z. B.:

$$C_6H_3(OH)_3 + 3HNH . C_6H_5 = C_6H_3(NH . C_6H_5)_3 + 3H_2O .$$

Die eben genannten secundären dreiwerthigen Amine krystallisiren in weissen feinen Nadeln. Löslichkeit in Weingeist gering bis mässig, grösser in Aether und Benzol, nimmt in allen Solventien beim Erwärmen zu. (Triphenyltriamidobenzol ist übrigens ohne Zweifel der leichter lösliche Körper.)

Schmelzpunkt des phenylirten Derivats 193°, der Tolylverbindung 186—187°. Bei stärkerem Erhitzen erfolgt Verkohlung. Beide dreiwerthige Amine sind schwache Basen.

Dargestellte Salze:

$C_6H_3(NH.C_6H_5)_3.HCl$, $C_6H_3(NH.C_7H_7)_3.HCl$, ausserdem $C_6H_3(NH.C_7H_7)_3.2HCl$; ferner die Doppelsalze: $C_6H_3(NH.C_6H_5)_3.H_2PtCl_6$ und $C_6H_3(NH.C_7H_7)_3.H_2PtCl_6$.

Kochendes Wasser wirkt mehr oder weniger zersetzend.

Die Einwirkung von warmem Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid auf die beiden secundären Triamine brachte, wie erwartet, Trisubstitutionsderivate:

$C_6H_3(NC_6H_5.C_2H_3O)_3$, $C_6H_3(NC_6H_5.C_7H_5O)_3$ u. s. w.

Alle diese Verbindungen bilden weisse, pulverig krystallinische Körper.

Ihre leicht vor sich gehende Bildung scheint wenigstens dafür zu sprechen, dass das sogenannte Tritolyl- und Triphenyltriamidobenzol, beides zudem unfarbige Körper, diese Bezeichnungen wirklich verdienen und also nicht dem Phloroglucintrioxim analog constituirte Verbindungen sind.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und ich hoffe in nicht langer Zeit weitere Mittheilungen, namentlich auch über die Durchgangsverbindungen vom Phloroglucin zum Tritolyl- und Triphenyltriamidobenzol machen zu können.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

363. St. Niementowski und Br. Rożański: Zur Geschichte der Nitrotoluylsäuren.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Kraków.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Vor längerer Zeit haben Laudolph[1]) und F. Fittica[2]) durch Oxydation des flüssigen Nitrocymols mit Chromsäuregemisch eine neue sogenannte β-Nitrotoluylsäure gewonnen, die beim Erhitzen sublimiren soll, ohne vorher zu schmelzen. Ausserdem hat Fittica durch Oxydation des festen β-Nitrocymols noch eine zweite sogenannte γ-Nitrotoluylsäure erhalten, die in ihren Eigenschaften mit der β-Säure sehr nahe übereinstimmen soll. — Es sind nun im Laufe der Zeit fast die sämmtlichen von der Kekulé'schen Theorie vorausgesehenen isomeren Nitrotoluylsäuren bekannt geworden, und keine derselben hat sich identisch erwiesen mit den von Laudolph und Fittica beschriebenen. Die Angaben dieser Forscher wurden noch dadurch in hohem Grade zweifelhaft gemacht, dass nach einer Untersuchung von Gerichten[3]) das sogenannte feste β-Nitrocymol, welches Hrn. Fittica bei der Oxydation die γ-Nitrotoluylsäure ergeben hat, hauptsächlich aus Paratoluylsäure bestehen soll, — während wieder das sogenannte flüssige Nitrocymol, einer Untersuchung von Widmann und Bladin[4]) zufolge, nichts anderes als Paratolylmethylketon darstellt. — Trotzdem sind die Säuren von Laudolph und Fittica in die Lehrbücher der Chemie übergegangen, — Roscoe und Schorlemmer[5]) haben einer derselben, der β-Säure, eine bestimmte Structurformel zugeschrieben, nämlich diejenige einer o-Nitro-p-Toluylsäure. — Wir haben gerade diese Säure, d. h. die o-Nitro-p-Toluylsäure, auf synthetischem Wege gewonnen, so dass kein Zweifel über die ihr zugeschriebene Structurformel herrschen kann, wir haben uns weiter bemüht, sie genau zu charakterisiren, um dadurch einen sicheren Beitrag zur Klärung der Frage nach der Constitution der isomeren Nitrotoluylsäuren zu liefern, — und wir wollen gleich bemerken, dass wir die o-Nitro-p-Toluylsäure grundverschieden von den Säuren von Laudolph und Fittica gefunden haben.

---

[1]) Laudolph, diese Berichte VI, 937.

[2]) F. Fittica, Ann. Chem. Pharm. 172, 316; diese Berichte VII, 1357.

[3]) Gerichten, diese Berichte XI, 1092.

[4]) O. Widmann und J. A. Bladin, diese Berichte XIX, 584.

[5]) H. E. Roscoe und C. Schorlemmer, Lehrb. d. Chemie Bd. IV, 699.

o-Nitro-*p*-Toluylsäure, ($COOH : NO_2 : CH_3 = 1:2:4$).

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Säure bildete das zuerst von R. Leuckart und Holzborn [1]) dargestellte, später von dem einen von uns [2]) näher untersuchte *o*-Nitro-*p*-Tolunitril.

Nach vielen Vorversuchen haben wir folgendes Verfahren als das zweckmässigste zur Darstellung der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure befunden: Je 4 g des *o*-Nitro-*p*-Tolunitrils werden mit 12 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.17) in dickwandigen Röhren aus böhmischem Glase 8—10 Stunden lang auf ca. 195° C. erhitzt. Wenn die Reaction richtig verlaufen ist, so sind die Röhren nach dem Erkalten von einem Brei langer, weisser Nadeln der Säure erfüllt, — und sie öffnen sich dann ohne Druck. Wenn man aber etwa die Temperatur höher steigen lässt oder länger erhitzt, so ist der Röhreninhalt, in Folge einer tiefergehenden Zersetzung der Nitrosäure, dunkel gefärbt — und die als Spaltungsproduct in grösseren Mengen auftretende Kohlensäure kann dann auch das Zerplatzen der Röhren verursachen. Zur Reindarstellung wird die Säure mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Soda gelöst, die Lösung behufs Entfernung geringer Mengen von Verunreinigungen mit Aether ausgeschüttelt und durch Salzsäure wieder ausgefällt. Sie scheidet sich dann in schneeweissen, mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 158—161° C. ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, welches mit etwas Salzsäure angesäuert ist, wird sie in centimeterlangen, ziemlich dicken Nadeln von gelblicher Farbe erhalten, welche bei 161° C. constant schmelzen. — Die Ausbeute beläuft sich auf 82 pCt. der theoretischen Zahl.

Bei den Verbrennungen wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.2356 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0.4590 g Kohlensäure und 0.0885 g Wasser.

II. 0.09285 g Substanz gaben 6.2 ccm Stickstoff bei $t = 8°$ C. und 747.5 mm Barometerstand.

---

[1]) R. Leuckart und Holzborn, diese Berichte XIX, 175.

[2]) St. Niementowski, diese Berichte XXI, 1535. — Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Irrthum corrigiren, der sich in diese meine Arbeit eingeschlichen hat. Es ist mir nämlich entgangen, dass schon in vorigem Jahre die Hrn. A. Weddige und H. Finger (Journ. f. pr. Chemie 35, 262), die Einwirkung der salpetrigen Säure auf *o*-Amidobenzamid studirt haben, und dass sie dabei ebenfalls eine Azimidoverbindung erhalten haben. Den genannten Herren gebührt somit die Priorität der Entdeckung dieser interessanten Körperklasse, die sie auch schon, wie mir Hr. Weddige mittheilt, nach verschiedenen Richtungen hin mit günstigem Resultate näher untersucht haben. Es ist einleuchtend, dass ich angesichts dieser Thatsachen auf eine nähere Untersuchung des Toluylazimids, wenigstens vorläufig, verzichten muss.

St. Niementowski.

III. 0.2988 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0.5838 g Kohlensäure und 0.1116 g Wasser.

IV. 0.1668 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 11.8 ccm Stickstoff bei t = 20° C. und 737 mm Barometerstand.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NO_2 \\ COOH \end{matrix}$
C	53.13	—	53.28	—	53.04 pCt.
H	4.17	—	4.15	—	3.87 »
N	—	7.89	—	7.86	7.73 »

Die *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, schwer löslich in siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol. Löslich in siedendem Aether, Chloroform und Benzol, bedeutend weniger in der Kälte. Aus verdünntem Alkohol, sowie aus Benzol krystallisirt sie bei langsamem Erkalten in hübschen Säulchen, die nach einer Mittheilung von Prof. Dr. K. Haushoffer dem monoklinen System angehören. Derselbe theilt uns über die Krystallform der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure folgendes mit:

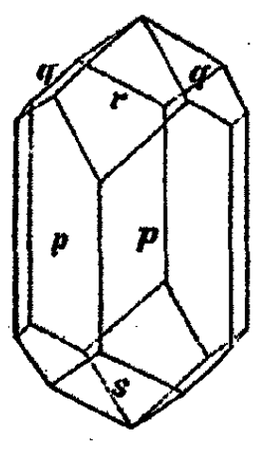
Krystallsystem monoklin.

$$a : b : c = 0.7564 : 1 : 0.8226$$
$$\beta = 82^0\ 46'.$$

Kleine prismatische Krystalle der Combination (vergl. d. Fig.):

$$\infty P (110) = p,\ \breve{P} \infty (011) = q,\ P \infty (\bar{1}01) = s,$$

$-P \infty (101) = r$, $\infty \breve{P} \infty (010) = b$. Die Flächen b sind meist sehr schmal entwickelt, die Flächen r stets so stark gekrümmt, dass auch eine annähernde Messung nicht möglich war.



	Gemessen	Berechnet	
p : p = (110) $(1\bar{1}0)$ =	*106° 23'	—	—
p : q = (110) (011) =	*117° 42	—	—
q : q = (011) $(0\bar{1}1)$ =	*101 35	—	—
q : b = (011) (010) =	129 25	129°	11'
s : p = $(\bar{1}01)$ (110) =	123 28	123	49
q : p = (011) $(\bar{1}10)$ =	107 41	107	32
q : s = (011) $(\bar{1}01)$ =	118 45	118	57

Die Auslöschungsrichtungen auf p schneiden die Prismenkante unter circa 43°.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sublimirt die Säure ohne Zersetzung in schneeweissen, haarfeinen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Den Aethyläther der Säure darzustellen ist uns nicht gelungen, weder beim Behandeln des Silbersalzes der Nitrotoluylsäure

mit Aethylbromid noch durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in die alkoholische Lösung der Nitrosäure. Wir erhielten allerdings in beiden Fällen sehr geringe Mengen eines Oeles, das aber nicht krystallisiren wollte und auch zur Analyse nicht ausreichte, neben unveränderter *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure. (Die Analysen III. und IV. der Säure sind gerade mit einer solchen Substanz ausgeführt, die bei einem Aetherificirungsversuche wiedergewonnen wurde.)

Das Ammoniumsalz krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Mit Bleiacetat liefert dasselbe einen weissen, käsigen Niederschlag des Bleisalzes, welches in siedendem Wasser schwer löslich ist und beim Erkalten der Lösung in feinen Nadeln krystallisirt.

Mit Eisenchlorid ein rehbrauner, amorpher Niederschlag.

Mit Mercurinitrat entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der in siedendem Wasser schwer löslich ist und daraus in feinen concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt.

Mit Nickel-, Cobalt- und Zinksalzen wurden keine Niederschläge erhalten.

Silbersalz, $CH_3 . C_6H_3 . NO_2 . COOAg$,

wurde erhalten durch Kochen der wässerigen Lösung der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure mit Silberoxyd. Krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. In kaltem Wasser, sowie in Weingeist unlöslich -- schwer löslich in siedendem Wasser.

I. 0.1345 g Substanz gaben 0.0499 g Silber.
II. 0.2613 g Substanz gaben 0.0978 g Silber.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Ag	37.12	37.42	37.50 pCt.

Baryumsalz, $(CH_3 . C_6H_3 . NO_2 . COO)_2 Ba + 4 aq$,

wurde erhalten durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Aus den stark eingedampften Filtraten wurde es durch Zusatz von Alkohol ausgeschieden. Krystallisirt in perlmutterglänzenden, zu Rosetten gruppirten Blättchen, welche 4 Molekel Krystallwasser enthalten, dass schon theilweise im Exsiccator, über Schwefelsäure, entweicht.

Alles Wasser verliert das Salz erst beim Trocknen bei etwa 135° C. — es wird dabei theilweise in eine glasige Masse umgewandelt.

In Wasser äusserst leicht löslich — in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich.

I. 0.54825 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 135° C. 0.06875 g Wasser.
II. 0.7825 g Substanz (getr. bei 135°) gaben 0.3661 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für das wasserhaltige Salz
H_2O	12.54	12.65 pCt.
		Ber. für das wasserfreie Salz
Ba	27.50	27.56 pCt.

Calciumsalz, $(CH_3 . C_6H_3 . NO_2COO)_2Ca$.

Dargestellt in analoger Weise wie das Barymsalz. Es ist in Wasser bedeutend schwieriger löslich als jenes. Krystallisirt in sehr gut ausgebildeten, ziemlich grossen, prismatischen Kryställchen, die schwach gelblich gefärbt sind. Es enthält kein Krystallwasser.

0.4926 g Substanz (bei 120° getrocknet) gaben 0.0682 g Calciumoxyd.
0.4474 g Substanz (bei 120° getrocknet) gaben 0.0624 g Calciumoxyd.

	Gefunden		Berechnet
Ca	9.88	9.96	10.00 pCt.

Kupfersalz, $(CH_3 . C_6H_3 . NO_2 . COO)_2Cu + 1$ aq,

wurde erhalten durch Fällen der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat. Es scheidet sich dabei in kleinen, bläulichgrün gefärbten Schuppen ab. In kaltem Wasser und in Alkohol ist es fast völlig unlöslich, in siedendem Wasser löst es sich ein wenig und krystallisirt dann nach dem Eindampfen in kleinen rhombischen Täfelchen. Beim längeren Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

I. 0.38935 g Substanz (exsiccatr.) gaben bei 130° C. 0.01625 g Wasser.
II. 0.3065 g Substanz (exsiccatr.) gaben bei 130° C. 0.0123 g Wasser.
III. 0.2570 g Substanz (exsiccatr.) gaben 0.4065 g Kohlensäure u. 0.0808 g Wasser.
IV. 0.3060 g Substanz (exsiccatr.) gaben 0.04455 g Kupfer (bestimmt elektrolytisch).
V. 0.2838 g Substanz (getr. bei 130° C.) gaben 0.4681 g Kohlensäure und 0.0784 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet für das wasserhaltige Salz
H_2O	4.17	4.00	—	—	4.07 pCt.
C	—	—	43.13	—	43.48 »
H	—	—	3.49	—	3.17 »
Cu	—	—	—	14.55	14.38 »

	V.	Ber. für das wasserfreie Salz
C	44.98	45.34 pCt.
H	3.07	2.83 »

Die sämmtlichen Salze der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Amid, $CH_3 . C_6H_3 . NO_2 . CO . NH_2$.

Zur Darstellung des Amids wurde das *o*-Nitro-*p*-Tolunitril bis zu dem Punkte mit überschüssiger Kalilauge erhitzt, wo sich schon

alles Nitril aufgelöst hat und eine deutliche Ammoniakentwickelung sich bemerkbar macht. Beim Abkühlen, zweckmässig bis auf den Nullpunkt, scheidet sich das Amid am Boden des Gefässes als ein gelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 95 procentigem Weingeist.

I. 0.11205 g Substanz (exsiccatr.) gaben 15.5 ccm Stickstoff bei t = 15° C. und 724 mm Barometerstand.

II. 0.1495 g Substanz (exsiccatr.) gaben 21.1 ccm Stickstoff bei t = 17° C. und 724 mm Barometerstand.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $CH_3 . C_6H_3 . NO_2 . CONH_2$
N	15.48	15.66	15.56 pCt.

Das *o*-Nitro-*p*-Toluylamid schmilzt bei 153° C. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus beim langsamen Erkalten in undeutlich ausgebildeten Säulchen oder Blättchen. Löslich in Wasser, Methylalkohol und siedendem Aether. Aus siedendem Benzol und aus siedendem Petroläther (Fr. 110—125°) (in letzterem ist es sehr schwer löslich) krystallisirt es in haarfeinen, langen Nadeln.

Durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure wird es zu *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure (Schmelzpunkt 161° C.) verseift.

Das *o*-Nitro-*p*-Toluylamid ist einer kurzen Mittheilung von R. Leuckart[1]) zufolge von demselben und Hrn. Holzborn bei der Reduction des *o*-Nitro-*p*-Tolunitrils mit Schwefelwasserstoff beobachtet worden. Doch sind unseres Wissens die näheren Angaben über diesen Körper von den genannten Herren noch nicht gemacht worden.

Reduction der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure.

Die *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure lässt sich im Gegensatz zu den Säuren von Laudolph und Fittica durch Zinn und Salzsäure reduciren. Sie liefert dabei die von dem einen von uns[2]) beschriebene *m*-Homoanthranilsäure. Dieselbe wird bei dieser Reaction mit ausnehmender Leichtigkeit und, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, in analysenreinem Zustande erhalten. Die Ausbeute beträgt 46 pCt. der theoretischen.

Da wir auf diesem Wege leicht zu grösseren Mengen der *m*-Homoanthranilsäure gelangen konnten, so haben wir versucht, dieselbe in eine Homophtalsäure überzuführen, nach Muster der von Traugott Sandmeyer[3]) ausgeführten Synthese der Phtalsäure aus Anthranilsäure. Indessen sind wir bei der Ausführung dieses Vorhabens auf

[1]) R. Leuckart und A. Hermann, diese Berichte XX, 31.
[2]) St. Niementowski, diese Berichte XXI, 1539.
[3]) Traugott Sandmeyer, diese Berichte XVIII, 1499.

grosse Schwierigkeiten gestossen. Sowohl beim Eintragen der Lösung des Diazosalzes in die auf etwa 80—90° C. erwärmte Lösung von Kupfercyanürcyankalium, wie auch beim Arbeiten bei einer 0° C. nicht übersteigenden Temperatur, konnte die Einführung der Cyangruppe an Stelle der Diazogruppe nicht erreicht werden. In beiden Fällen erhält man schliesslich die in Nadeln krystallisirende, bei 175° C. (uncorr.) schmelzende *m*-Homosalicylsäure, die sich nach unseren Erfahrungen leicht sublimiren lässt und die im übrigen alle die für sie angegebenen charakteristischen Eigenschaften besass.

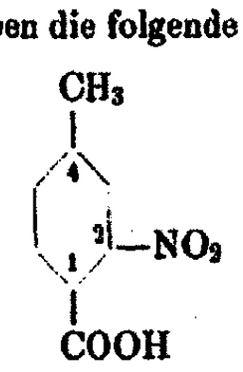
Bei einer Analyse derselben wurden auch ganz gut mit der Theorie stimmende Zahlen erhalten.

0.2245 g Substanz (exsiccatr.) gaben 0.5189 g Kohlensäure und 0.1095 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix}$
C	63.03	63.15 pCt.
H	5.41	5.26 »

Es scheint somit, dass bei derartigen Diazokörpern, die in der *o*-Stellung zur Diazogruppe eine COOH- oder eine OH-Gruppe enthalten, die Einführung der Cyangruppe nach der Methode von Sandmeyer bei weitem schwieriger erfolgt als bei anderen Diazokörpern; — es sprechen wenigstens dafür die schon von Sandmeyer selbst bei der Anthranilsäure, von F. Ahrens [1]) bei dem *o*-Amido-Phenol und von uns bei der Homoanthranilsäure gemachten Erfahrungen. — Uebrigens möchten wir noch bemerken, dass wir die Versuche in der angedeuteten Richtung noch weiter fortzusetzen gedenken.

Der Weg, auf dem die beschriebene Nitrotoluylsäure erhalten worden ist, sowie die Ueberführung derselben in die *m*-Homoanthranilsäure und schliesslich in die *m*-Homosalicylsäure lassen es unzweifelhaft erscheinen, dass derselben die folgende Structurformel zukommt:

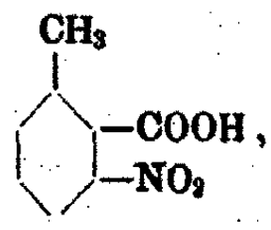


Sie stellt somit die zweite theoretisch mögliche, bis jetzt noch fehlende Nitroparatoluylsäure vor, — denn die *m*-Nitro-*p*-Toluylsäure ist bereits seit 1847 bekannt, in welcher Zeit sie zum ersten Male

---

[1]) F. Ahrens, diese Berichte XX, 2953.

von H. Noad [1]) durch Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol erhalten worden ist. In der Reihe der *m*-Toluylsäure sind bereits alle vier theoretisch möglichen Nitrosäuren bekannt, — dagegen in der Reihe der *o*-Toluylsäure hat man bis jetzt die Constitution von nur drei Nitrosäuren mit Sicherheit festgestellt, es erübrigt somit noch eine Nitrotoluylsäure darzustellen, nämlich diejenige von der Constitution



die sich wahrscheinlich identisch erweisen wird mit einer von W. Ahrens (Zeitschr. für Chem. 1869, 103) durch Nitriren der rohen Toluylsäure dargestellten Nitrotoluylsäure vom Schmelzpunkt 217—218° C.

Lwów, 8. Juni 1888.

Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

---

364. H. E. L. Horton: Ueber einige Hexamethylenaminderivate.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Als ich mich mit Darstellung von Formaldehyd und Hexamethylenamin beschäftigte, erregte das von Legler [2]) kurz beschriebene Verhalten des Hexamethylenamins gegen Brom und Jod meine Aufmerksamkeit.

Legler theilt mit, dass Hexamethylenaminlösungen mit Brom und Jod Niederschläge geben, und beschreibt ein schwefelgelbes Hexamethylenamindibromür, welches aus einem orangegelben bromreicheren Körper beim Liegen an der Luft entsteht.

Da keine weitere Angaben erschienen sind, schien mir interessant, die obige Angaben durch nähere Versuche zu vervollständigen, um womöglich mehrere Additionsproducte des Hexamethylenamins zu charakterisiren; und dies ist mir in der That gelungen.

---

[1]) H. Noad, Ann. Chem. Pharm 63, 297.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3350.

Hexamethylenaminbromüre.

1. Hexamethylenamintetrabromür, $C_6H_{12}N_4 . Br_4$.

Dieser Körper entsteht bei Zusatz von Brom oder Bromwasser zu wässerigen Lösungen von Hexamethylenamin, und es kann in der That sein Erscheinen als Reaction auf die Gegenwart von Hexamethylenamin benutzt werden. Er entsteht auch beim Leiten von Bromdampf mittelst eines Luft- oder Kohlensäurestromes über trocknes Hexamethylenamin, oder beim Aufbewahren von Hexamethylenamin unter einer Glocke, welche zugleich eine Schale mit Brom enthält. Letztere Bereitung ist die empfehlenswertheste, weil man das Bromür auf diese Weise am leichtesten rein erhält.

Das Hexamethylenamin färbt sich mit dem Bromdampf tief rothbraun, schwillt an, und man braucht, sobald die Masse sich nicht mehr verändert, nur mit trockenem Aether auszuwaschen, um das Product rein zu erhalten.

Es ist krystallinisch, ziegelroth, von schwach bromartigem Geruch. Beim Versuche, es aus Aceton umzukrystallisiren, zersetzte es sich, hierbei entstanden scharf riechende Producte. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich.

I. 0.3254 g Substanz gaben nach Carius' Methode 0.5303 g Bromsilber.

II. 0.1638 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 14° C. und 751 mm Druck 17.5 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_{12}N_4 . Br_4$		Gefunden
N	12.17	12.42 pCt.
Br	69.56	69.36 »

2. Hexamethylenamindibromür, $C_6H_{12}N_4 . Br_2$.

Das Dibromür hat Legler aus dem obigen ziegelrothen Producte durch Stehenlassen an der Luft erhalten und ich kann dies bestätigen. Es geht die Umwandlung des Hexamethylenamintetrabromüres an trockener Luft ziemlich langsam vor sich, schneller unter einer Glocke über Kalilauge. Zugleich bemerkt man die Umwandlung der ziegelrothen Farbe in Schwefelgelb.

Hexamethylenamindibromür ist so erhalten unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.1173 g Substanz gaben nach Carius' Methode 0.1458 g Bromsilber.

II. 0.1796 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 15° und 745 mm Druck 30 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_{12}N_4 . Br_2$		Gefunden
Br	53.33	52.90 pCt.
N	18.66	19.17 »

Hexamethylenaminjodüre.

Mit Jod geben Hexamethylenaminlösungen Niederschläge. Wenn man Hexamethylenaminlösung mit festem Jod schüttelt, löst sich letzteres langsam und es scheidet sich ein braunes Pulver ab, doch bleibt leicht ein Rückstand von Jod, welcher schwer zu beseitigen ist.

Wenn man dagegen Hexamethylenaminlösungen mit vorher in Alkohol oder aber in Jodkaliumlösung aufgelöstem Jod zusammenbringt, erhält man leichter die Jodüre rein.

Ich habe das Dijodür durch Zusatz der berechneten Menge in Alkohol gelösten Jods erhalten.

1. Hexamethylenamindijodür, $C_6H_{12}N_4 . J_2$.

Zu 2.8 g Hexamethylenamin, welche in Wasser gelöst waren, wurde in Alkohol gelöstes Jod hinzugesetzt, worauf sich ein grüngelber Niederschlag bildete, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und Aether nach dem Trocknen unter einer Glocke mit Schwefelsäure rein war.

I. 0.2351 g Substanz gaben nach Carius' Methode 0.2813 g Jodsilber.

II. 0.1212 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 20° C. und 748 mm Druck 15 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_6H_{12}N_4 . J_2$		Gefunden
J	64.13	64.68 pCt.
N	14.21	13.93 »

Das Dijodür ist krystallinisch und löst sich in Alkohol sehr schwer.

2. Hexamethylenamintetrajodür, $C_6H_{12}N_4 . J_4$.

Zu einem Moleküle Hexamethylenamin, welches in Wasser gelöst war, wurden vier Atome Jod in Alkohol gelöst gebracht, wodurch ein hell rothbrauner Niederschlag gewonnen wurde, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Aceton schön krystallinisch mahagonibraun aussah und aus schönen mikroskopischen Rhombenplättchen bestand. Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Jodabspaltung.

I. 0.2794 g Substanz gaben nach Carius' Methode 0.4046 g Jodsilber.

II. 0.2798 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 12° C. und 740 mm Druck 21.5 ccm feuchten Stickstoff.

III. 0.2754 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.1098 g Kohlensäure und 0.0518 g Wasser.

Ber. für $C_6H_{12}N_4 . J_4$		Gefunden
J	78.39	78.24 pCt.
N	8.64	8.84 »
C	11.11	10.87 »
H	1.85	2.09 »

Das Tetrajodür entsteht auch, wenn man zu Hexamethylenaminlösung eine nur für das Dijodür genügende Menge in Jodkalium gelöstes Jod giebt, denn ein auf diese Weise hergestelltes Präparat gab folgende Zahlen:

0.2297 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 16° C. und 739 mm Druck 18.3 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $C_6H_{12}N_4 . J_4$	Gefunden
N	8.64	9.02 pCt.

Wie mit Brom und Jod geben Hexamethylenaminlösungen auch mit Chlor Niederschläge, doch sind diese sehr zersetzlicher Natur, so dass es mir nicht gelungen ist, sie rein zu erhalten. Freilich zeigte die Analyse eines mit Chlorgas erhaltenen Präparates, welches rasch abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet war, annähernd den Chlorgehalt eines Tetrachlorides, doch will ich nichts weiteres daraus schliessen. Erwähnenswerth ist, dass bei der Wirkung von Chlor auf Hexamethylenaminlösungen sich stets ein starker Geruch nach unterchloriger Säure gezeigt hat.

Die beschriebenen Additionsproducte des Hexamethylenamins sind jedenfalls den interessanten von den Untersuchungen Pelletier's, Herapath's u. a. bekannten Additionsproducten des Chinins und anderer Alkaloïde, welche in neuerer Zeit besonders von Tilden[1]) und von Jörgensen[2]) genau untersucht sind, an die Seite zu stellen[3])[4]).

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind im Göttinger Agricultur-chemischen Laboratorium gemacht, dessen Director, Hr. Prof. Dr. B. Tollens, mich bei denselben auf's Freundlichste unterstützt hat.

Göttingen, 8. Juni 1888.

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

---

[1]) Journ. of the Chemical Soc. [2], 3, 99; Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 455.

[2]) Ann. Chim. Phys. [4], 11, 114; Zeitschr. f. Chem. 1867, 619; diese Berichte II, 460.

[3]) s. a. Grimaux, Bull. Soc. Chim. [2], 38, 124.

[4]) Ob ein Theil des Halogens als Wasserstoffverbindung vorhanden ist, habe ich nicht untersucht.

365. C. Graebe und P. Juillard: Ueber Benzilorthocarbonsäure.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Im Anschluss an unsere Arbeit über Diphtalylsäure haben wir es unternommen, die Benzilorthocarbonsäure darzustellen und vor Allem ihr Verhalten gegen Alkalien zu untersuchen.

Um diese bisher unbekannte Monocarbonsäure des Benzils zu erhalten, haben wir die von Gabriel aufgefundene Desoxybenzoïnorthocarbonsäure, $C_6H_5CH_2 . CO . C_6H_5CO_2H$, als Ausgangsmaterial gewählt. Durch Oxydation mittelst der berechneten Menge Kaliumpermanganat geht sie, in verdünntem kohlensaurem Natron oder Kali gelöst, leicht und ohne dass äusseres Erwärmen nöthig ist, in Benzilorthocarbonsäure,

$$C_6H_5CO . CO . C_6H_4CO_2H,$$

über. Die gelbe alkalische Lösung mit einer Säure gefällt, liefert die Benzilcarbonsäure zuerst theils gummiartig theils krystallisirt. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man zwei deutlich verschiedene Krystallisationen, die häufig gleichzeitig auftreten. Es bilden sich entweder blendend weisse oder schwefelgelbe Krystalle. Nach unseren bisherigen Versuchen rührt die gelbe Farbe nicht von einer Beimengung her, sondern hängt von den Krystallisationsbedingungen ab.

Erwärmt man die weissen Krystalle auf 115 — 125°, so nehmen sie die gelbe Farbe an und schmelzen dann wie die gelben Krystalle bei 141.5°. Es lässt sich diese Umwandlung besonders gut beobachten, wenn man die in einer Röhre befindliche Substanz in auf 125° erhitzte Schwefelsäure taucht. Die weissen Krystalle enthalten kein Krystallwasser, und tritt bei dem Uebergang derselben in die gelben kein Gewichtsverlust ein. Weisse und gelbe Krystalle gaben dieselben Zahlen bei der Analyse.

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_4$	Gefunden	
C	70.86	71.04	70.79 pCt.
H	3.93	3.93	3.95 »

Aus den gelben Krystallen konnte durch Auflösen in kohlensauren Alkalien und durch Ausfällen wieder farblose Säure erhalten werden. Doch können wir bisher nicht mit aller Sicherheit behaupten, ob die gelben Krystalle nicht weisse eingeschlossen enthielten. Wir werden die Beziehungen dieser beiden Modificationen genauer verfolgen. Es wird sich dann vielleicht entscheiden lassen, ob hier zwei Formen vorliegen, welche den beiden Dioximen des Benzils entsprechen

und es soll dann genauer besprochen werden, ob die interessanten theoretischen Entwicklungen V. Meyer's über die Dioxime des Benzils auch auf die beiden Formen der Benzilcarbonsäure Anwendung finden.

Da die Diphtalylsäure farblos ist, ihre aus den Silbersalzen erhaltenen Aether aber gelb sind, so liegen vielleicht in den Aethern Derivate der bisher nicht in freiem Zustand bekannten gelben Diphtalylsäure vor. Es würde dies auch die bisher unerklärte Thatsache verständlich machen, dass wir früher aus Diphtalylsäure mit Methylalkohol und Salzsäure[1]) einen farblosen neutralen Methyläther erhielten, der dieselbe Zusammensetzung wie der gelbe hat, aber einen ganz andern Schmelzpunkt zeigt. Beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 200° geht der farblose Aether theilweise in den gelben über.

Verhalten der Benzilmonocarbonsäure gegen Alkalien.

Die Benzilmonocarbonsäure wird durch Alkalien mit der grössten Leichtigkeit wie das Benzil und die Diphtalylsäure verwandelt. Es genügt mit einer etwa 25 procentigen Natron- oder Kalilauge zu erwärmen. Es zeigt sich vorübergehend Rothfärbung und dann scheidet sich das Natrium- oder Kaliumsalz der gebildeten Benzhydroldicarbonsäure sofort in krystallinischem Zustand aus. Auch in der Kälte erfolgt aber langsam obige Umwandlung. Es bilden sich allmählich die in überschüssigem Alkali schwer löslichen Salze. Das durch Auswaschen mit Alkohol vom anhängenden Kali befreite Kaliumsalz ist folgender Formel entsprechend zusammengesetzt:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . CO_2K \\ \quad\quad > C < \begin{matrix} OH \\ CO_2K \end{matrix} + 2\,H_2O. \\ C_6H_5 \end{array}$$

In der Kälte fällt Salzsäure aus der wässrigen Lösung dieses Salzes eine anfangs gummiartige Säure, welche in verdünntem Alkohol in der Kälte gelöst durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur schön krystallisirt erhalten wird. Sie entspricht dann der Formel:

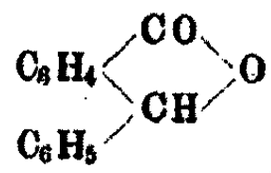
$$\begin{array}{l} C_6H_4 . CO_2H \\ \quad\quad > C < \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}, \\ C_6H_5 \end{array}$$

	Gefunden	Berechnet
C	66.14	66.50 pCt.
H	4.41	4.44 »

Sie ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, wenig in Wasser löslich.

Ann. Chem. Pharm. 242, 248.

Beim Erwärmen verliert die Benzhydroldicarbonsäure ein Molekül Wasser und ein Molekül Kohlensäure und geht in das von Rotering zuerst erhaltene bei 115° schmelzende Phenylphtalid:



über.

Die Benzhydroldicarbonsäure besitzt daher keinen bestimmten Schmelzpunkt. Wirft man sie in einer Capillarröhre in ein auf 80° bis 90° erwärmtes Bad, so schmilzt sie, doch tritt sofort Zersetzung ein. Erwärmt man sie sehr allmählich, so ist, ehe das Schmelzen eintritt, schon ein Theil verwandelt und der Schmelzpunkt steigt. Hat man längere Zeit auf 100° erhitzt, so schmilzt das Product bei 115° und ist die Umwandlung in Phenylphtalid alsdann vollständig eingetreten. Für dieses wurden bei der Analyse folgende Zahlen erhalten.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_2$	Gefunden
C	80.06	80.25 pCt.
H	4.76	4.82 »

Durch Oxydation wurde es in die Orthobenzoylbenzoësäure verwandelt.

---

366. T. Carnelley und J. Dunn: Ueber die Einwirkung von erhitztem Kupfer auf ein Gemisch der Dämpfe von Phenol und Schwefelkohlenstoff.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es ist allgemein bekannt, dass sich Methan bildet, wenn man ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff über erhitztes Kupfer leitet. Es erschien möglich, dass Diphenylmethan in ähnlicher Weise entstehen könnte beim Leiten von Phenol und Schwefelkohlenstoff über erhitztes Kupfer, und zwar nach folgender Gleichung:

$$CS_2 + 2C_6H_5OH + 6Cu = CH_2(C_6H_5)_2 + 2Cu_2S + 2CuO.$$

Der Versuch zeigte jedoch, dass die Hauptmenge des Phenols unverändert überging, und dass die Zersetzung, welche stattfand, nicht zur Bildung von Diphenylmethan, sondern zu einer neuen Substanz führte, welche mit dem schon bekannten Diphenylenketon isomer ist. Bei unseren Versuchen wurden die durch die obige Gleichung geforderten Mengen von Phenol und Schwefelkohlenstoff in einander ge-

löst und die Mischung tropfenweise aus einem Tropftrichter über Kupferschnitzel geleitet, welche sich in einer eisernen Röhre befanden, die in einem Erlenmeyer'schen Verbrennungsofen so stark als möglich erhitzt wurden. Das so gewonnene Product wurde alsdann fractionirt. Die erhaltenen Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich, und zwar sind sie auf 1000 g der durch die heisse Röhre geleiteten Mischung berechnet:

Nummer des Versuchs	In 1 Stunde durchgeleitet g	Zusammensetzung der durch die Röhre geleiteten Mischung			Product vor der Fractionirung	Gewicht der Fractionen				
		CS_2	C_6H_6O	Summe		bis 100°	100 bis 184°	184 bis 235°	235 bis 350°	oberhalb 350°
I.	17	290	710	1000	601	44.7	497	26.1	9.8	22.2
II.	17				610	45.8	498	28.6	10.0	25.2
III.	27				695	21.1	635	20.4	10.2	8.7
IV.	28				676	58.5	503	52.0	6.5	55.1
V.	33				682	48.0	583	13.8	4.8	32.1
VI.	33				727	33.6	650	21.0	2.8	20.2
Mittel	26	290	710	1000	665	42.0	561	27.0	7.3	27.3
Zusammensetzung der Fractionen						19 CS_2 23 H_2O	unverändert C_6H_6O	21 C_6H_6O 6 ?	neue Verbindung	theoretisch Produ

Die beste Ausbeute an der neuen Verbindung wurde mithin erhalten, wenn ungefähr 25 g pro Stunde durch die Röhre geleitet wurden.

Die Fraction 235—350° bestand aus einer gelblich weissen, festen Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 83° schmolz. Sie stellt alsdann eine weisse, federartige Nadeln oder Blättchen dar, welche sich schwer in kaltem, viel leichter in heissem Alkohol lösen. In Wasser sind sie unlöslich, lösen sich jedoch leicht in Eisessig. Die Substanz war schwefelfrei. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Versuch	Berechnet für $C_{13}H_8O$	Berechnet für $C_{13}H_{10}O$
C	86.4	86.66	85.72 pCt.
H	5.31	4.44	5.49 »

Die Analyse stimmt zwar besser auf die Formel $C_{13}H_{10}O$ als auf $C_{13}H_8O$, aber aus weiter unten mitgetheilten Gründen erscheint die letztere Formel als die wahrscheinlichere. Dampfdichte (nach V. Meyer's Methode).

Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}O$	Berechnet für $C_{13}H_8O$
90.3	91	90

Oxydation.

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird die Verbindung nicht oxydirt. Beim Erwärmen mit einer Lösung von Kaliumpermanganat wird das letztere zwar entfärbt, doch konnte ein fassbares Oxydationsproduct nicht erhalten werden. Durch Kochen mit Chromsäure und Eisessig wurde die Verbindung kaum angegriffen: sie erwies sich also äusserst beständig gegen Oxydationsmittel; auch beim Schmelzen mit Kalihydrat wurde sie nicht zersetzt.

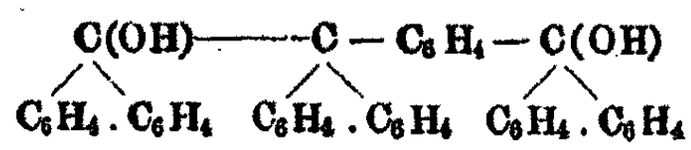
Ein Monobromproduct wurde erhalten durch Behandeln der in Schwefelkohlenstoff gelösten Substanz mit Brom. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in silberweissen glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 104°. Eine Brombestimmung ergab 30.97 pCt. Brom, berechnet für $C_{13}H_7BrO$ 30.88 pCt. Brom.

Ein Nitroderivat wurde gebildet beim Erhitzen der ursprünglichen Substanz mit starker Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 170°. Dasselbe war unlöslich in Alkohol und Wasser und schmolz bei 220—230°. Die Menge des erhaltenen Materials war zu gering, um die Ausführung einer Analyse zu gestatten.

Unter der Voraussetzung, dass die ursprüngliche Substanz das schon bekannte Diphenylenketon $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CO$ sei, sollte dieselbe bei der Reduction den Alkohol $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CHOH$ liefern; das ist jedoch nicht der Fall, sondern man erhält eine Verbindung, welche aus Alkohol in winzigen Blättchen krystallisirt, die bei 79—80° schmelzen. In heissem Alkohol sind sie mässig, in kaltem weniger löslich. Bei der Analyse wurden die folgenden Resultate erhalten:

	Versuch I.	Versuch II.	Berechnet für $C_{45}H_{32}O_2$	Berechnet $C_{45}H_{30}O_2$
C	89.35	89.51	89.40	89.70 pCt.
H	5.30	5.17	5.29	4.98 »

Die Zahlen scheinen auf eine Verbindung $C_{45}H_{30}O_2$ (oder ihr Dihydroderivat) von folgender Formel hinzudeuten:



Dieselbe könnte sich nach folgender Gleichung gebildet haben:

$$4\,C_{13}H_8O + 2H_2 = C_{45}H_{30}O_2 + C_6H_5 . CO_2H.$$

Die vollständige Erschöpfung unseres Materials hinderte uns an der weiteren Fortsetzung unserer Untersuchung. Nach dem Gesagten scheint es jedoch klar, dass die neue Verbindung vom Schmelzpunkt 83°, welche bei der Einwirkung von erhitztem Kupfer auf ein Gemenge der Dämpfe von Phenol und Schwefelkohlenstoff entsteht, nicht die Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O$ haben kann. In diesem Falle könnte es nur entweder Diphenylketon, $(C_6H_5)_2CO$, dessen eine Modification bei 26°, die andere bei 48° schmilzt, oder Methylendiphenylenoxyd, $C_6H_4 . O . C_6H_4 . CH_2$ sein, welches nur in einer Form vom Schmelzpunkt 98° bekannt ist. Wäre dieses die Constitution der neuen Verbindung, so müsste sie bei der Oxydation leicht in das Keton, $C_6H_4 . O . C_6H_4 . CO$ übergehen, wogegen es sich gezeigt hat, dass der Körper sehr beständig ist und selbst beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig kaum eine Oxydation erleidet. Wir gelangen daher zu dem Schluss, dass die neue Verbindung, welche sich bildet, wenn ein Gemenge von Phenol und Schwefelkohlenstoff über erhitztes Kupfer gleitet wird, ein neues Diphenylenketon sein muss (Schmelzpunkt 83°), welches isomer und nicht identisch ist mit der schon bekannten Diorthoverbindung (Schmelzpunkt 84°). Die Reaction ist also die folgende:

$$2\,C_6H_5OH + CS_2 + 4\,Cu = 2\,CuS + H_2O + H_2 + C_6H_4 . CO . C_6H_4.$$

In vielen Beziehungen, wie in ihrem Schmelzpunkt und dem ihrer Derivate, hat die Verbindung grosse Aehnlichkeit mit dem Diorthoketon, aber die Verschiedenheit in anderen Punkten ist gross genug, um sie als einen von diesem verschiedenen Körper zu charakterisiren.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der neuen Verbindung mit denen des Diorthodiphenylenketons zusammengestellt.

Diorthodiphenylenketon, $C_6H_4 . CO . C_6H_4 = (1.2)_2$	?-diphenylenketon (neue Verbindung), $C_6H_4 . CO . C_6H_4 = ?$
1. Schmp. 84°.	1. Schmp. 83°.
2. Dampfdichte = 90° (berechnet).	2. Dampfdichte = 90.3 (gefunden).
3. Krystallisirt in gelben Platten.	3. Krystallisirt in weissen, federartigen Nadeln oder Platten.
4. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkokol.	4. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Diorthodiphenylenketon, $C_6H_4 . CO . C_6H_4 = (1 . 2)_2$	?-diphenylenketon (neue Verbindung), $C_6H_4 . CO . C_6H_4 = ?$
5. Mit Wasserdämpfen flüchtig.	5. Mit Wasserdämpfen flüchtig.
6. Giebt mit starker Schwefelsäure eine weinrothe Färbung.	6. In kalter, starker Schwefelsäure unlöslich, löst sich bei gelindem Erwärmen mit blassgrüner Farbe, welche bei stärkerem Erhitzen in braun und schliesslich in schwarz übergeht.
7. Liefert bei der Oxydation Phtalsäure.	7. Sehr beständig und kaum oxydationsfähig.
8. Giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam Fluorenalkohol, $C_{13}H_{10}O$ (Schmp. 153°).	8. Giebt bei der Reduction mit Natriumamalgam $C_{46}H_{38}O_2$ (Schmp. 79—80°).
9. Bildet beim Schmelzen mit Kalihydrat $C_6H_5 . C_6H_4 . CO_2H$ (Schmp. 110—111°).	9. Die Kalischmelze giebt kein Resultat.
10. Monobromverbindung $C_{13}H_7BrO$, dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 104°.	10. Monobromverbindung $C_{13}H_7BrO$, silberweisse, glänzende Schuppen, Schmp. 104°.
11. Mononitroverbindung $C_{13}H_7(NO_2)O$ schmilzt bei 220°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.	11. Mononitroverbindung $C_{13}H_7(NO_2)O$ (?) schmilzt bei 220—230°, unlöslich in Wasser, spärlich löslich in Alkohol.

University College, Dundee, im Mai 1888.

367. Wilhelm Bruns und Otto von der Pfordten: Ueber das Quecksilberoxydul.

[Aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Silberoxydul hatte der eine von uns die Vermuthung ausgesprochen[1]), dass der Zerfall des Quecksilberoxyduls durch die Einwirkung indifferenter Körper unter Bildung von Metall und Sauerstoff statthaben könne. Wir haben desshalb neue Versuche über das Quecksilberoxydul gemacht, welche im Allgemeinen ergeben haben, dass das Oxydul überhaupt nicht frei von Quecksilber und Oxyd erhalten werden kann, dass aber obige Annahme über seinen Zerfall sich nicht bestätigt hat. Dagegen wurde der Grund jener Einwirkung indifferenter Stoffe klar gelegt und diese, nur in dem Handbuch von Gmelin[2]) enthaltenen Beobachtungen, die in neuere Lehrbücher nicht übergingen, richtig gestellt. Als Kriterien zur Beurtheilung der Zusammensetzung der Präparate wurden betrachtet:

Quecksilberoxydul in völlig reinem Zustand, also frei von Metall und Oxyd, musste

1. mit Salzsäure kein lösliches Chlorid geben (HgO),
2. mit Gold keine Amalgamirung (Hg),
3. sich in Essigsäure ohne Rückstand auflösen (Hg_2O).

Die Probe mit Gold ist unzweifelhaft die empfindlichste; sie wurde mit sorgfältig gereinigten Goldmünzen angestellt.

Zunächst wurde, da eine Zersetzung durch Wasser von H. Rose[3]) angegeben war, das Quecksilberoxydul ohne alle Anwendung von Wasser dargestellt.

Die Behandlung einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit alkoholischem Kali erwies sich als unthunlich, weil das entstehende Kaliumnitrat mit Alkohol nicht ausgewaschen werden kann. Dabei wurde nur constatirt, dass man einen Ueberschuss von Alkali anwenden muss, da nur dann die Fällung schwarz ist; mit wenig Alkali entsteht ein heller gelblicher Körper, wahrscheinlich ein basisches Quecksilberoxydulsalz.

Es wurde nunmehr essigsaures Quecksilberoxydul mit überschüssigem alkoholischem Kali im Mörser angerieben und das gebildete Oxydul mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und getrocknet.

---

[1]) von der Pfordten, diese Berichte XX, 1471.
[2]) Gmelin-Kraut III, 748.
[3]) loc. cit.

Schon im feuchten frisch gefällten Präparat konnte mit der Goldreaction metallisches Quecksilber nachgewiesen werden, auch wenn der ganze Fällungsprocess bei Lichtabschluss vorgenommen wurde. Die mit Salzsäure erzeugte Menge Chlorid war noch minimal; in Essigsäure war das Product scheinbar vollkommen löslich. Aber beim Trocknen und Aufbewahren nahm sowohl der Oxydgehalt beträchtlich zu, als auch wurde beim Behandeln mit Essigsäure ein deutlicher Rest von zurückbleibendem grauen metallischen Quecksilber erhalten.

Ganz ebenso verhielten sich nach den in den Lehrbüchern beschriebenen Methoden unter Anwendung wässriger Lösungen dargestellte Präparate von Quecksilberoxydul; nur war der Oxyd- und Metallgehalt hier schon von Anfang an viel beträchtlicher.

Diese Beobachtungen gewannen eine andere Beleuchtung durch die Feststellung, dass das trockene Quecksilberoxydul an der Luft an Gewicht zunimmt, also nur in geschlossenen Gefässen abgewogen werden kann. Die Präparate waren völlig frei von Alkali. Ein Wassergehalt war überhaupt nicht die Veranlassung der Gewichtszunahme, denn mehrere Versuche von Wasserbestimmungen führten zu negativen Resultaten. Es kann also nur Sauerstoff sein, was aus der Luft hinzutritt; mit anderen Worten: Quecksilberoxydul oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich an der Luft zu Oxyd. Diese Thatsache war bisher noch unbekannt.

Diese Oxydation scheint nun bei Gegenwart von Feuchtigkeit leichter von Statten zu gehen, als über Schwefelsäure. Denn während ein offen liegendes Präparat in 12 Stunden von 5.7635 auf 5.7727 stieg, also 0.16 pCt. zunahm, geht diese Oxydation in trockner Luft weit langsamer. Eine im Vacuum getrocknete Portion wog 10.8543; nun wurde sorgfältig getrocknete Luft in den Glasexsiccator durch das Ansatzrohr einströmen lassen und die Substanz 24 Stunden mit dieser in Berührung gelassen. Sie wog nun 10.8634, bei nochmaliger Wiederholung 10.8715; also nahm sie 0.08—0.09 pCt. zu.

Quecksilberoxydul zersetzt sich also nicht nur nach der Gleichung:

$$Hg_2O = Hg + HgO$$

in entsprechende Mengen Oxyd und Metall, sondern es oxydirt sich auch unter Sauerstoffaufnahme nach der Gleichung:

$$Hg_2O + O = 2HgO.$$

Dafür, dass beide Processe leichter bei Gegenwart von Wasser vor sich gehen, spricht auch, dass die mit wässrigen Lösungen dargestellten Producte von Anfang an mehr Oxyd enthielten, als die mit Alkohol erhalten. Man kann sich daher der Empfehlung von Duflos[1]) anschliessen, das Präparat mit Alkohol zu bereiten, muss aber con-

[1]) Gmelin, l. c.

statiren, dass es auch auf diese Weise niemals frei von Metall und Oxyd zu erhalten ist.

Das Licht scheint im Zeitraum der Darstellung eine besondere Zersetzung des Quecksilberoxyduls nicht hervorzurufen.

Bei tagelangem Erhitzen auf 100° zerfällt das trockene Präparat völlig in Oxyd und Metall, jedoch entsteht durch Oxydation relativ viel mehr von ersterem.

Es wurden endlich folgende quantitative Versuchsreihen angestellt:

Ein Präparat ergab bei der ersten Analyse einen Gesammtquecksilbergehalt von 95.76 pCt. Quecksilber (berechnet sind 96.17 pCt.), bei der zweiten 95.1 pCt., hatte also schon, trotzdem es in verschlossenem Gefäss aufbewahrt wurde, Feuchtigkeit angezogen.

Es wurde nun zuerst versucht, Quecksilber, Oxydul und Oxyd durch Behandeln mit Essigsäure quantitativ zu trennen und zu bestimmen. Dies erwies sich aber nach mehrfachen Versuchen als unthunlich, da die Lösung in Essigsäure ziemlich schwierig von Statten geht, bei längerem Erwärmen damit aber augenscheinlich das fein vertheilte Quecksilber sich partiell mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Es wurde bedeutend weniger Gesammtquecksilber gefunden und trat schliesslich eine fast klare Lösung ein, während graues Quecksilber hätte zurückbleiben sollen. Man war also im Unklaren, wie stark und lange man hätte erhitzen sollen, um einerseits alles Oxydul zu lösen, andererseits kein Quecksilber zu verlieren. Ueberdies konnte auch bei dem langen Kochen Oxydulsalzlösung durch den Luftsauerstoff partiell in Oxydsalzlösung übergehen.

Es wurde darum das Präparat mit kalter verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei sowohl Metall als auch Oxydulsalz als Oxydul in Lösung gehen, Oxyd aber als Oxydsalz. Aus der Lösung fällte Kochsalzlösung 85.0 pCt. Quecksilber, aus der zurückbleibenden Oxydsalzlösung Schwefelwasserstoff 10.01 pCt.

Der Gesammtgehalt betrug sonach 95.01 pCt. Quecksilber, während 95.1 pCt. anfänglich gefunden waren. Nun wurde die Substanz 12 Stunden lang unter Wasser erhitzt (unter Erneuerung des Wassers) und wiederum analysirt.

Nunmehr waren 76.70 pCt. Quecksilber als Oxydul, 14.02 pCt. als Oxyd in Lösung. Der Gesammtgehalt hatte um 4.29 pCt. abgenommen, wohl durch Verdampfung von Quecksilber. Der Oxydgehalt aber war um 4.01 pCt. gestiegen.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde zuerst der Gesammtquecksilbergehalt zu 94.32 pCt. ermittelt, das aus 87.02 pCt. Oxydulsalzlösung (also von Hg und Hg_2O stammend) und 7.30 pCt. als Oxyd Vorhandenem bestand.

Nach dem diesmal 24 Stunden andauernden Erwärmen unter Wasser war der Oxydgehalt von 7.3 auf 28.67 pCt. gestiegen; durch Liegen an der Luft in derselben Zeit jedoch von 7.3 auf 16.24 pCt. (Vergl. die Zahlenangabe oben über die Zunahme an der Luft.)

Hierdurch sind unsere obigen Angaben zahlenmässig bestätigt; eine besondere Einwirkung indifferenter Körper konnte, wie gesagt, nicht constatirt werden; es scheint nur, dass Wasser die Oxydation beschleunigt. Die mehrfach erwähnten Angaben lassen sich darauf zurückführen, dass die Oxydation an der Luft von den früheren Beobachtern übersehen wurde.

368. H. Biltz: Ueber die Moleculargrösse des Schwefels[1]).

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die pyrochemischen Untersuchungen der letzten Zeit haben zu dem Resultat geführt, dass die complicirteren Moleküle verschiedener Metallchloride, auf deren Dasein man aus entsprechenden Dichtewerthen geschlossen hatte, in der That nicht existiren, und dass der Irrthum, der zu ihrer Annahme geführt hat, dadurch zu erklären ist, dass der Dampf dieser Substanzen erst ganz beträchtlich über ihrem Siedepunkt — ähnlich, aber in noch höherem Maasse als der Essigsäuredampf — sich in normales Gas von constanter Dichte verwandelt, während man bei dazwischen liegenden Temperaturen grössere Werthe findet, die mit einer Steigerung der Temperatur geringer werden und höher mit einer Abnahme derselben, nie aber innerhalb irgend erheblicher Intervalle constant sind[2]). So zeigten Nilson und Petterson, dass die von Deville und Troost aufgestellte Formel Al_2Cl_6 für das Aluminiumchlorid nicht zu halten sei; Biltz und V. Meyer, dass das Zinnchlorid nicht Sn_2Cl_4 sei, Letzterer und W. Grünewald, dass das Eisenchlorid nicht der Formel Fe_2Cl_6 entspreche. Diese Resultate machten es wünschenswerth, die Dichtebestimmungen des Schwefels, für den man bisher sechsatomige und zweiatomige Moleküle

[1]) Eine ausführliche Abhandlung über diese Untersuchung mit genauer Darlegung der dabei angewandten Methoden und Apparate, beabsichtige ich demnächst in der »Zeitschrift für physikalische Chemie« zu veröffentlichen.

[2]) Die Frage, ob diese Erscheinung allgemein eine rein physikalische oder aber auf sehr complicirte Polymerieen zurückzuführen ist, lasse ich hier unerörtert.

annahm, zu controlliren und vor allem festzustellen, ob innerhalb nachweisbarer Temperaturintervalle die auf die complicirteren Moleküle S_6 hinweisende Dichte constant bleibt. Diese Untersuchung wurde mir von Hrn. Prof. V. Meyer übertragen.

Im Laufe dieser Arbeit zeigten sich ganz eigenartige Schwierigkeiten. Als nämlich bei einer constanten Temperatur von 518° im Dampf siedenden Phosphorpentasulfids Dichtebestimmungen nach dem Gasverdrängungsverfahren ausgeführt wurden, gelang es mir nicht, irgend wie übereinstimmende Dichten zu erhalten, vielmehr schwankten die gewonnenen Werthe zwischen 7.1 und 4.5. Diese Bestimmungen wurden in einem mit reinem Stickstoff gefüllten Dichtebestimmungsapparat, wie er in der von W. Grünewald und V. Meyer veröffentlichten Arbeit[1]) beschrieben ist, ausgeführt, und waren, wie Dichtebestimmungen des Quecksilbers zeigten, die in ganz gleicher Weise vorgenommen wurden, einwurfsfrei. Eine zweite Reihe von Bestimmungen wurde bei der Temperatur von 606° im Dampf siedenden Zinnchlorürs angestellt und ergab Werthe, die leidlich untereinander übereinstimmten und im Mittel 3.6 betrugen.

So wenig diese Versuche auch zur Lösung der Frage nach der Moleculargrösse des Schwefels beizutragen schienen, eins ging aus ihnen hervor, nämlich, dass es nicht möglich ist, unter den angeführten Bedingungen von der Temperatur unabhängige Werthe, die einem sechsatomigen Schwefelmolekül entsprechen ($S_6 = 6.6$), zu erzielen. Da aber auf diesem Wege keine definitive Lösung der Frage zu erreichen war, versuchte ich die Dampfdichte des Schwefels nach dem Dumas'schen Verfahren zu bestimmen. Allerdings hatten schon aber Dumas[2]) und Mitscherlich[3]) seiner Zeit Werthe, die auf ein sechsatomiges Schwefelmolekül hinwiesen, gefunden; dennoch kann man aus ihren Werthen keinen definitiven Schluss auf die wirkliche Existenz solcher Moleküle ziehen, da beide Forscher bei Temperaturen gearbeitet haben, die nicht weit von einander abliegen, und die in den Grenzfällen ein Intervall von nur etwa 27° C. gewähren. Die Existenz von Molekülen bestimmter Zusammensetzung kann aber erst dann aus der Dampfdichte geschlossen werden, wenn letztere innerhalb eines erheblichen Temperaturintervalles constant bleibt.

Zunächst wurden Bestimmungen im Dampfe siedenden Phosphorpentasulfids also bei 518° nach Dumas ausgeführt; dieselben ergaben constante Werthe, die zwar nicht völlig mit den Dumas'schen[4]) über-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 687 sq.

[2]) Annales de Chimie et de Physique 1832, 50, 172.

[3]) Annales de Chimie et de Physique 1834, 12, 137.

[4]) Die eine Bestimmung Mitscherlich's hat einen Werth ergeben, der dem meinigen recht nahe steht, nämlich 6.9.

einstimmten, von ihnen jedoch nur wenig abwichen und im Mittel 7.0 betrugen. Auch Versuche, die bei 606° im Zinnchlorürdampf ausgeführt wurden, führten zu constanten Werthen von 4.7 im Mittel.

Während die eine Methode also constante Werthe lieferte, waren die nach der anderen erhaltenen ohne jede Uebereinstimmung. Bei beiden Temperaturen, bei denen ich diese Versuche angestellt habe, waren die nach dem Dumas'schen Verfahren erhaltenen Werthe grösser als die nach dem Luftverdrängungsverfahren erhaltenen. Diese Differenzen lassen sich nur auf einen in der Methode liegenden Unterschied zurückführen und zwar, da alle übrigen Bedingungen gleich waren, auf die Anwesenheit von Molekülen eines indifferenten Gases bei dem Glasverdrängungsverfahren, in unserm Fall von Stickstoffmolekülen. Ein solcher Einfluss ist schon früher in vielen Fällen beobachtet worden, so in den Untersuchungen Horstmann's über die Essigsäure[1]), bei Fr. Meier's und Craft's Bestimmungen der Dichte des Jods[2]); V. Meyer und C. Langer[3]) hatten den Kunstgriff der Verdünnung mit einem indifferenten Gase mit vielem Erfolg in ihrer Arbeit über das Brom verwandt.

Gesetzt nun, die Gegenwart von Stickstoffmolekülen vermöchte denselben Einfluss auszuüben wie die Erhöhung der Temperatur und die Dichte herabzudrücken, so wird das Resultat dieser Einwirkung ganz verschieden sein, je nachdem man eine grosse Menge Schwefel in der Birne verdampfen lässt oder eine geringe. Denn im ersten Fall wird ein geringerer Bruchtheil der vorhandenen Schwefelmoleküle mit den Molekülen des indifferenten Gases in Berührung kommen und von ihnen beeinflusst werden als im andern Fall; demnach wird bei Anwendung einer grösseren Substanzmenge die Dichte grösser ausfallen als bei Anwendung einer geringeren Menge. Von dieser Ueberlegung geleitet ordnete ich nun die bei gleicher Temperatur nach dem Gasverdrängungsverfahren erhaltenen Werthe nach der bei einem jeden Versuch verwandten Substanzmenge und wie nach obiger Ausführung zu erwarten war, zeigte es sich, dass den grössten Substanzmengen die höchsten Dichten und umgekehrt den geringsten Substanzmengen die niedrigsten Dichten entsprachen. Zwischen diesen Grenzwerthen liess sich eine vollkommene Scala von Dichten herstellen, in der denen bei einer jeden die Substanzmenge und Dichte kleiner war als bei der vorhergehenden und grösser als bei der folgenden. Vorausgesetzt ist war dabei natürlich, dass die sonstigen Bedingungen, zumal die Form und Grösse der Birne, genau gleich sind, wie sie es bei diesen Versuchen auch waren.

---

[1]) Diese Berichte III, 78.
[2]) Vgl. Compt. rend. 1881, 181.
[3]) Vgl. Pyrochemische Untersuchungen. Braunschweig 1885.

Tabelle der bei 518° mit verschiedenen Substanzenmengen nach dem Gasverdrängungsverfahren erhaltenen Werthe.

Substanzmenge	Dichte	Substanzmenge	Dichte
0.1067	7.104	0.0570	5.029
0.0983	6.972	0.0555	4.992
0.0866	6.745	0.0543	4.945
0.0838	5.789	0.0539	4.984
0.0675	5.661	0.0507	4.603
0.0623	5.359	0.0450	4.509
0.0595	5.138		

Dass diese Verdünnung mit Stickstoffmolekülen der einzige Grund einer Abweichung zwischen den nach beiden Dichtebestimmungsmethoden gefundenen Werthen ist, wurde noch besonders durch einige weitere Versuche bestätigt, in denen gezeigt wurde, dass man auch nach dem Dumas'schen Verfahren ähnliche niedrigere und wechselnde Werthe erhalten kann, wenn man für die reichliche Anwesenheit von Stickstoffmolekülen im Dichtegefäss sorgt. Dieselben müssten, so war zu erwarten, die Dichte des Schwefels herabdrücken. Diese Versuche wurden so ausgeführt, dass die Kugel des Dumas'schen Dichtebestimmungsgefässes zunächst mit Stickstoff gefüllt wurde und dann eine zur Verdrängung des Stickstoffs völlig unzureichende Menge Schwefel angewandt ward, so dass bei Beendigung des Versuches die Kugel mit einer Mischung von Schwefel und einer grossen, genau bestimmbaren Menge von Stickstoff erfüllt war. Die Dampfdichte lässt sich hierbei so gut wie bei dem gewöhnlichen Dumas'schen Verfahren bestimmen, da ja auch dort meist eine bestimmte, allerdings nur geringe Luftmenge im Kölbchen bleibt, die als Luftblase in Rechnung geführt wird. Nach diesem Verfahren wurden mit Jod Dichtebestimmungen ausgeführt, die auf die normale Dichte für J_2 stimmten. In der That zeigte sich dabei, dass nach dieser Methode viel niedrigere Zahlen erhalten werden und zwar um so niedrigere, je weniger Schwefel verwandt wurde.

Noch harrte ein Punkt der Klärung. Wenngleich meine nach dem unveränderten Dumas'schen Verfahren bei 518° erhaltenen Werthe von dem für S_6 erforderlichen etwas abweichen, so war doch von vorn herein die Annahme nicht ausgeschlossen, dass diese Abweichung von den Dumas'schen Resultaten durch Versuchsfehler meinerseits zu erklären wäre, obwohl Parallelversuche mit Jod genau stimmende Resultate ergeben hatten, und dass, wie jener Forscher annahm, sechsatomige Moleküle existiren, die jedoch sowohl durch die

Anwesenheit eines fremden Gases als auch durch Temperaturerhöhung zersetzt werden. Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine grössere Anzahl von Dichtebestimmungen nach dem gewöhnlichen Dumas'schen Verfahren bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt; nach mannigfachen Misserfolgen gelang es, eine Reihe von Versuchen, bei denen die Temperatur von Versuch zu Versuch je um 10° etwa steigt, zu erhalten, und es zeigte sich dabei, dass die Werte für die Dichte nirgends constant sind, sondern stetig mit der Temperaturerhöhung sinken.

Tabelle der bei verschiedenen Temperaturen nach dem gewöhnlichen Dumas'schen Verfahren erhaltenen Werthe für die Dichte des Schwefels[1]).

Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
467.9°	7.937	523.0°	7.086
480.5	7.448	534.4	6.975
487.4	7.301	580.9	5.607
501.7	7.015	580.9	5.412
518.0	7.036	606.0	4.734

Somit existirt keine Thatsache mehr, welche auf die Existenz von Molekülen der Formel S_6 deutet; höhere Dichtewerthe als der Formel S_2 entsprechen, können von jeder beliebigen Grösse gefunden werden, und könnte man mit demselben Recht, mit dem man auf die Existenz von Molekülen S_6 schliesst, auch auf Moleküle S_5, S_7 S_2, überhaupt S_n schliessen. Nur die auf die Formel S_2 weisenden Dichtezahlen zeigen sich bei verschiedener Temperatur und bei Anwendung der verschiedenen Bestimmungsmethoden innerhalb sehr bedeutender Grenzen constant und können bei Beurtheilung der Frage nach der Moleculargrösse des Schwefels Beachtung finden.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Construirt man aus diesen Werthen eine Curve, so zeigt es sich, dass diese bei den Temperaturen 502—524° etwas unregelmässig verläuft; bei der geringen Grösse der Abweichung ist es nicht ausgeschlossen, dass hier eine kleine Ungenauigkeit entweder in der Temperaturmessung oder in der Dichtebestimmung wahrscheinlich bei letzterer vorliegt.

369. Victor Meyer: Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die vorstehende, von Hrn. Biltz unter meiner Leitung gearbeitete, aber in allen Einzelnheiten von ihm selbständig durchgeführte Untersuchung lässt deutlicher, als irgend eine bisher vorliegende Arbeit, Eines erkennen: dass nämlich bei Dichtebestimmungen, die nach dem Gasverdrängungsverfahren ausgeführt sind, Substanzmenge und Grösse des Gefässes nur dann irrelevant sind, wenn die untersuchte Substanz bei der Versuchstemperatur bereits ein normales Gas von constanter, durch Druck und Temperaturdifferenzen nicht veränderlicher Dichte ist; dass aber, wenn Substanzen im Zustande der Dissociation oder bei Temperaturen untersucht werden, bei welchen sie sich noch nicht wie normale Gase verhalten, die gefundene Dampfdichte mit bedingt wird durch das Verhältniss der Mengen von Substanz einerseits und von mit deren Dampfe sich mischendem Gase (Stickstoff oder Luft).

Bekanntlich waren schon ähnliche Beobachtungen bei den Untersuchungen von Crafts und von mir über das Jod gemacht worden. Crafts hat denn auch gezeigt, dass man bei derselben Temperatur (etwas oberhalb 1000° C.) für die Dampfdichte des Jods nach Belieben Werthe erhalten kann, welche zwischen 7.0 und 5.8 schwanken, wenn man, bei gleichbleibenden Dimensionen des Gefässes, die Substanzmenge variiren lässt. Natürlich wird in solchen Fällen auch die Form des Gefässes von einigem Einflusse sein, da ja eine vollständige Mischung von Dampf und Stickstoff nicht stattfindet, der Umfang derselben aber von der Gestalt des Gefässes abhängig ist.

Diese Betrachtungen erklären es, wieso bei den gewöhnlichen, nach dem Gasverdrängungsverfahren ausgeführten Molecular-gewichts-Bestimmungen, die so zahlreich im Laufe der chemischen Untersuchung organischer Substanzen veröffentlicht werden, fast niemals Differenzen auftreten, während bei der Untersuchung von schwer flüchtigen unorganischen Substanzen, wie sie neuerdings wieder mehrfach ausgeführt worden sind, die Ergebnisse verschiedener Beobachter, und selbst die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Resultate desselben Experimentators, Abweichungen zeigen können.

Wer die Dampfdichte eines organischen Körpers zum Zwecke seiner Moleculargewichtsbestimmung ermittelt, findet in der Regel keine Schwierigkeit, denselben in den normalen Gaszustand zu verwandeln, während bei der Untersuchung von Dissociationsproblemen, oder überhaupt bei der Verfolgung der Veränderung von Dichten mit der Temperatur, letzteres zunächst gar nicht erstrebt wird.

Nach all' dem erscheint es wichtig, dass man bei den Untersuchungen über Dissociation und über die Aenderung von Dampfdichten mit der Temperatur zweierlei beobachtet: wird eine Reihe unter einander vergleichbarer Zahlen erstrebt, so unterlasse man nicht, die einzelnen Dampfdichtebestimmungen in möglichst gleichen Gefässen und mit solchen Substanzmengen auszuführen, dass das Verhältniss von Dampf und Luft, resp. Stickstoff, annähernd dasselbe bleibt; ferner sollte bei derartigen Untersuchungen in jedem Falle Form und Grösse des Gefässes, ebenso wie die Substanzmenge, angegeben werden, damit ein die Untersuchung später wiederholender Experimentator in der Lage ist, unter denselben Bedingungen zu arbeiten, welche bei der ersten Untersuchung geherrscht haben.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

370. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Schlusswort an Hrn. G. H. Bailey.

(Eingegangen am 4. Juni.)

Die letzte Notiz [1]) des genannten englischen Chemikers zeigt so augenscheinlich, wie unmöglich es ist, mit ihm eine wissenschaftliche Discussion zu führen, dass uns nur übrig bleibt, dieselbe hiermit abzubrechen. Wer nämlich, um ein Beispiel unter vielen anzuführen unsere letzte Mittheilung [2]) so wiedersinnig auffasst, dass er wiederholt sagt, wir behaupteten daselbst, er habe mit zwei verschiedenen Spectroskopen gearbeitet, der kann oder will nicht das geschriebene Wort verstehen. Weit wichtigere Aufgaben liegen uns deshalb vor, als die Anfälle des Verfassers abzuwehren und mit ihm zu streiten.

München-Stockholm, Mai 1888.

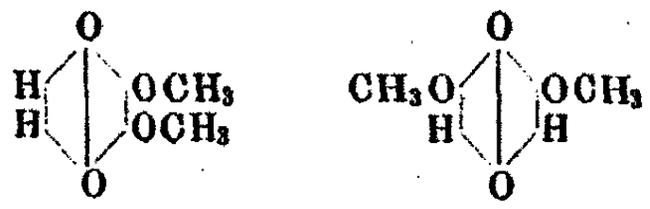
[1]) Diese Berichte XXI, 1520 (1888).
[2]) Diese Berichte XXI, 585 (1888).

371. W. Will: Zur Constitution der aus Trimethylpyrogallol durch concentrirte Salpetersäure entstehenden Verbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Mai 1888 vom Verfasser.)

Vor einigen Wochen habe ich bei Vergleichung der neutralen Methyläther der Trioxybenzole die Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Trimethylpyrogallol etwas näher studirt und gezeigt, dass dabei zwei Körper neben einander gebildet werden, ein Mononitroproduct der Trimethylpyrogallussäure und ein Dimethoxychinon $C_8H_8O_4$. Letzteres und sein Reductionsproduct, der Dimethyläther eines Tetroxybenzols wurde durch Ueberführung in eine Reihe von Derivaten eingehender charakterisirt, auch erwähnt, dass nach unseren Theorien von einem derartigen Chinon zwei Isomere möglich sind, deren Zusammensetzung sich durch die beiden folgenden Schemata anschaulich machen lässt:



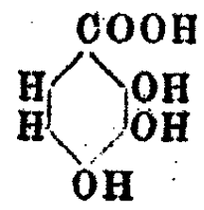
Es wurde auch eine Methode angedeutet, nach welcher versucht werden sollte, die Frage nach der Constitution des Körpers endgültig zu lösen.

Inzwischen habe ich nun gefunden, dass dieses Chinon und eine Reihe seiner Derivate schon vor vielen Jahren dargestellt worden sind. Hofmann[1]) hat gezeigt, dass der Propylpyrogallussäuredimethyläther, welcher den wesentlichen Bestandtheil der bei 285° siedenden Fraction des Buchenholztheeröls ausmacht, durch Kochen mit Salpetersäure in der Weise zersetzt wird, dass an Stelle der Propylgruppe und der freien Hydroxylgruppe die Chinongruppe tritt, und so dasselbe bei 249° schmelzende Dimethoxychinon entsteht, welches ich kürzlich aus dem Trimethyläther des Pyrogallols erhalten habe.

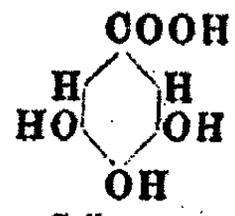
Die Kenntniss dieser Thatsache erschliesst nun einen Weg, auf welchem sich rasch Aufklärung über die Constitution dieser Verbindung erhalten liess. Durch Einführung einer Carboxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes des Benzolrestes der Pyrogallussäure können je nach der Stelle, an welche die Carboxylgruppe tritt, zwei verschiedene trihydroxylirte Carbonsäuren erhalten werden, welche beide ihrer Constitution nach bekannt sind: nämlich die Gallussäure

[1]) Diese Berichte XVIII, 67; XI, 332.

und die Pyrogallocarbonsäure. In letzterer nimmt die Carboxylgruppe die α-Stellung gegenüber den Hydroxylgruppen, in ersterer die β-Stellung ein.



Pyrogallocarbonsäure



Gallussäure.

In beiden lassen sich die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen leicht durch Methyl ersetzen, und es entstehen so die beiden allein möglichen, von der Pyrogallussäure sich ableitenden, trimethoxylirten Benzoësäuren.

Eine dieser Säuren musste nun aber auch entstehen, wenn der Propylpyrogalloldimethyläther $C_6H_2(OH)(OCH_3)_2(C_3H_7)$ mit Hülfe von Jodmethyl und Alkali in den Trimethyläther übergeführt wurde und dann die Propylgruppe durch geeignete Oxydationsmittel zu einer Carboxylgruppe oxydirt wurde. Die auf diesem Wege dargestellte Säure war nur mit einer der vorgenannten Trimethoxybenzoësäuren zu identificiren, um somit über die Stellung der Propylgruppe gegenüber den Hydroxylgruppen in dem bekannten Propylpyrogallussäureäther Aufschluss zu erhalten.

In dem von Hofmann studirten Propylpyrogallussäuredimethyläther steht die Propylgruppe gegenüber der nicht substituirten Hydroxylgruppe in Parastellung, denn wenn derselbe mit Salpetersäure erwärmt wird, resultirt das dimethoxylirte Parachinon d. h., während die Methoxylgruppen unverändert bleiben, tritt an Stelle der freien Hydroxylgruppe sowohl, wie der Propylgruppe je ein Sauerstoffatom und diese beiden Sauerstoffatome stehen zu einander als Chinonsauerstoffatome in der Parastellung. Hat man aber durch Ueberführung des Propyldimethylpyrogallols in die trimethylirte Gallussäure resp. Pyrogallocarbonsäure Kenntniss erlangt von der Stellung, welche die Propylgruppe gegenüber den Hydroxylgruppen in dem Propylpyrogallol einnimmt, so ist damit auch die Natur des vorliegenden Dimethoxychinons und diejenige des ihm zu Grunde liegenden Tetraoxybenzols aufgeklärt, denn die Stellung der substituirenden Gruppen ist in diesen dieselbe, wie in dem Propyldimethylpyrogallol.

Ich beschreibe im Folgenden kurz die Versuche, welche zur Lösung dieses Problems ausgeführt wurden.

Während die Aethylverbindungen der Gallussäure schon genauer studirt sind, findet sich über die Methyläther dieser Säure keine Angabe in der Literatur. Ich habe daher zunächst diese Derivate dargestellt.

Methylester der Gallussäure,

$$C_6H_2<\begin{matrix}COOCH_3\ (1)\\(OH)_3\quad(3.4.5)\end{matrix}$$

Löst man Gallussäure in Methylalkohol und leitet Salzsäure bis zur Sättigung ein, so scheidet sich eine Krystallmasse aus, die zum grössten Theil aus dem gewünschten Ester besteht. Nach dem Abdunsten des Alkohols wird Wasser zugesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung etwa noch nicht veränderter Säure mit Baryumcarbonat geschüttelt und hinterlässt dann nach dem Abdunsten den schön krystallisirten Methylester, welcher zur völligen Reinigung nochmals aus Aether umkrystallisirt wurde. Er stellt farblose noch wasserhaltige Krystalle dar, welche bei 192° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

	Ber. für $C_8H_8O_5$	Gefunden
C	52.17	52.10 pCt.
H	4.34	4.47 »

Die Substanz ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Zur Ueberführung in den

Trimethylgallussäuremethylester,

$$C_6H_2<\begin{matrix}(OCH_3)_3\\COOCH_3\end{matrix}$$

wurden die Krystalle in methylalkoholischer Lösung mit dem gleichen Gewicht Kalihydrat und dem 3fachen Gewicht Jodmethyl am Rückflusskühler bis zum Eintritt der neutralen Reaction erhitzt.

Aus der Lösung erhält man nach Zusatz von Wasser und etwas Alkali durch Ausschütteln des gebildeten neutralen Körpers mit Aether und Absieden des letzteren als Rückstand farblose Krystalle, welche, wie die Analyse zeigt, aus dem Methylester der Trimethylgallussäure bestehen.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_5$	Gefunden
C	58.40	58.65 pCt.
H	6.19	6.46 »

Die Krystalle schmelzen glatt bei 81°, sieden unzersetzt bei 274—275° und sind in kalter verdünnter Natronlauge völlig unlöslich. Kocht man die Verbindung einige Minuten mit alkoholischer Kalilösung, so wird sie leicht verseift und aus der Lösung scheidet dann nach Verjagen des Alkohols unter Wasserzusatz Schwefelsäure, die

Trimethylgallussäure, $C_6H_2<\begin{matrix}COOH\\(OCH_3)_3\end{matrix}$

als weisser Niederschlag ab. Man reinigt durch Aufnehmen in Natriumbicarbonatlösung, Ausschütteln der Lösung mit Aether, Fällen

der Salzlösung mit Schwefelsäure und abermaliges Ausschütteln mit Aether. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Säure in feinen Krystallnadeln, welche sich schön aus Wasser umkrystallisiren lassen und im reinen Zustand bei 167° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$	Gefunden
C	56.60	56.30 pCt.
H	5.66	5.80 »

Derselbe Weg, auf welchem die Methylverbindungen der Gallussäure gewonnen wurden, diente zur Darstellung der entsprechenden Aether der Pyrogallocarbonsäure. Diese Säure ist zuerst durch Senhofer und Brunner[1]) erhalten worden durch Erhitzen von Pyrogallol mit Ammoniumcarbonat im geschlossenen Rohr auf 130°. Ich habe dann in Gemeinschaft mit Hrn. Albrecht[2]) zuerst beim Phloroglucin gezeigt, dass sich die Carboxylgruppe hier sehr einfach durch Kochen mit Kaliumhydrocarbonat in wässriger Lösung im offenen Gefäss einführen lässt und dass dabei die Phloroglucincarbonsäure ganz rein und in der von der Theorie angezeigten Menge erhalten wird. v. Kostaniecki[3]) hat diese Methode dann für andere Phenole geprüft und gefunden, dass sie nur bei denjenigen anwendbar ist, welche zwei Hydroxylgruppen in der Metastellung enthalten. Die Pyrogallocarbonsäure lässt sich auf diese Weise ohne Mühe ganz rein erhalten.

Pyrogallocarbonsäuremethylester,

$$C_6H_2<\begin{matrix}COOCH_3 & (1)\\ (OH)_3 & (2.3.4)\end{matrix}$$

Dieser Ester lässt sich, wenn auch nicht ganz so glatt, wie die entsprechende Verbindung der Gallussäure, durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung darstellen. Es bleibt ein viel grösserer Procentsatz von Säure bei diesem Verfahren unverändert, als dies bei der Methylirung der Gallussäure der Fall ist. Man trennt den Ester von der Säure mittelst Baryumcarbonat. Er lässt sich leicht aus Wasser umkrystallisiren und wird so in langen, glänzenden, farblosen Nadeln erhalten, welche noch Krystallwasser besitzen, das sie schon unter 100° rasch abgeben.

	Berechnet für $C_8H_8O_5 + 2^1/_2 H_2O$	Gefunden
H_2O	19.65	19.76 pCt.

[1]) Monatshefte für Chemie 1880, 460.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1323.
[3]) Diese Berichte XVIII, 3202.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

	Ber. für $C_8H_8O_5$	Gefunden
C	52.17	52.23 pCt.
H	4.34	4.27 »

Der Ester schmilzt bei 151—152° und zeigt noch die Farbenreactionen, welche die Säure auf Zusatz von Eisenchlorid und Barytwasser giebt.

Trimethylpyrogallocarbonsäuremethylester,

$$C_6H_2 < \begin{matrix} COOCH_3 & (1) \\ (OCH_3)_3 & (2.3.4) \end{matrix}$$

Wird die vorbeschriebene Substanz mit den berechneten Mengen Jodmethyl und Kalihydrat bis zum Eintritt der neutralen Reaction gekocht, so entsteht neben theilweise methylirten, in Alkalien noch löslichen Derivaten der Pyrogallocarbonsäure in geringer Menge die neutrale, in Wasser und Alkali unlösliche vierfach methylirte Verbindung. Sie wird isolirt durch Ausschütteln des Reactionsproductes mit Aether und Behandeln des letzteren mit verdünntem, wässrigem Alkali, so lange als noch etwas dadurch aus der ätherischen Lösung ausgezogen wird.

Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein farbloses Oel, das auch bei 0° noch nicht erstarrt, bei 281° siedet, in Wasser und verdünnten Alkalien völlig unlöslich ist und die oben erwähnten Farbenreactionen nicht mehr zeigt. Der folgende Versuch zeigt, dass diess in der That die 4fach methylirte Pyrogallocarbonsäure darstellt.

Trimethylpyrogallocarbonsäure,

$$C_6H_2 < \begin{matrix} COOH & (1) \\ (OCH_3)_3 & (2.3.4) \end{matrix}$$

Das Oel lässt sich leicht verseifen. Man kocht einige Minuten mit einer concentrirten, frisch bereiteten, alkoholischen Kalilösung, verdampft den Alkohol unter Wasserzusatz und setzt die Säure durch Salzsäurezusatz in Freiheit. Die in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung wird mit Aether ausgeschüttelt und zweckmässig aus wenig wasserhaltigem Aether umkrystallisirt. Man erhält schöne glänzende Kryställchen, welche bei 99° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$	Gefunden
C	56.60	56.59 pCt.
H	5.66	6.12 »

Der Trimethyläther der Pyrogallocarbonsäure unterscheidet sich also sehr wesentlich schon im Schmelzpunkt von dem der Gallussäure. Mit dem einen derselben musste die durch Oxydation des Trimethylpropylpyrogallols entstehende Säure zu identificiren sein.

Der

Trimethyläther des Propylpyrogallols,

$$C_6H_2 < \begin{matrix} C_3H_7 \\ (OCH_3)_3 \end{matrix}$$

entsteht aus dem im Buchenholztheeröl sich findenden Dimethylpropylpyrogallol durch Behandlung mit Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung. Er stellt ein farbloses, bei 164° siedendes Oel dar, welches unlöslich ist in Wasser, aber leicht von Alkohol und Aether gelöst wird.

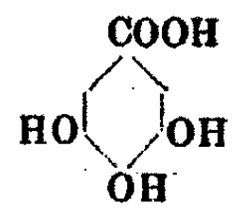
Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_3$	Gefunden
C	68.57	68.73 pCt.
H	8.57	8.86 »

Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt liefert die Verbindung glatt das bei 149° schmelzende Dimethoxychinon.

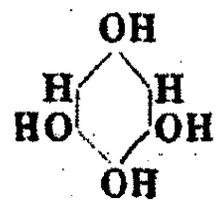
Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man den Aether (2 g) in Wasser suspendirt und mit Kaliumpermanganat (9 g) kocht. Dabei bleiben die Methoxylgruppen intact und die Propylgruppe wird durch Carboxyl ersetzt. Die Oxydation geht ziemlich langsam von statten und liefert keine guten Ausbeuten der gewünschten Säure. Man isolirt, nachdem das Oel verschwunden ist, die Säure durch Ausschütteln mit Aether nach vorherigem Ansäuern mit Schwefelsäure und reinigt das Product durch Lösen in kalter Kaliumbicarbonatlösung, Filtriren und abermaliges Ausschütteln der wieder angesäuerten Lösung. Man erhält glänzende, spiessige Krystalle, welche genau bei 167° schmelzen und in jeder Beziehung mit der aus Gallussäure erhaltenen trimethylirten Verbindung identisch sind.

Hiermit ist also nun die Constitution des Propylpyrogalloldimethyläthers, wie auch der aus dem Trimethylpyrogallol durch Salpetersäure entstehenden stickstofffreien Verbindungen aufgeklärt. Die Constitution der Gallussäure wird wiedergegeben durch die Formel

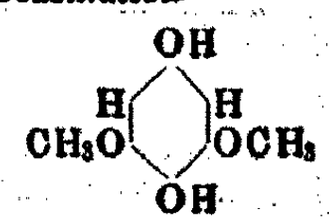


Im Propylpyrogalloldimethyläther steht hiernach die Propylgruppe in der Parastelle zur freien Hydroxylgruppe, in der Metastellung zu den beiden Methoxylgruppen $C_6H_2(\overset{1}{C_3H_7})(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{H})(O\overset{5}{C}H_3)$. Das beschriebene Dimethoxychinon und das entsprechende Hydrochinon

leiten sich ab von einem Tetraoxybenzol, das man als β-Oxypyrogallol bezeichnen kann. Es kommt ihm die Constitution



und darnach dem Dimethoxyhydrochinon die Constitution



zu. Ich will versuchen, das β-Oxypyrogallol selbst aus diesen Verbindungen darzustellen und näher zu charakterisiren.

---

372. B. Tollens und F. Mayer: Zusatz zu der Mittheilung auf Seite 1566 dieser Berichte.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wir bitten, in unsere Abhandlung auf S. 1566 und 1571 das Citat: Paternò und Nasini, diese Berichte XIX, S. 2527 einzufügen.

Paternò und Nasini haben verschiedene, u. A. polymere Stoffe mittelst Raoult's Methode geprüft und z. B. für Paraldehyd, welcher in der Kälte in Wasser gelöst war, die dreifache Moleculargrösse des Acetaldehyds gefunden.

Berichtigung:

Jahrg. XX, No. 16, S. 3136, Anmerkung[2]) lies: »Diese Berichte XX, 1607« statt »1617«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Juni 1888, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 25. Juni 1888.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit folgender Ansprache, wobei sich die Mitglieder von ihren Sitzen erheben:

Hochgeehrte Herren!

Seitdem wir das letzte Mal zu wissenschaftlicher Thätigkeit hier versammelt waren, ist unser von tiefer Trauer um unsern Kaiser Wilhelm erfülltes Land von Neuem in Schmerz und Kummer versetzt worden durch den Hintritt Kaiser Friedrichs III.

Sie alle wissen, mit welchem Heldenmuthe dieser königliche Dulder sein qualvolles Leiden ertrug. Sie alle wissen aber auch, dass er trotz dieser Leiden nicht zögerte, dem Ruf des Vaterlandes zu folgen, dass er das sonnige Italien mit dem rauhen Klima des Nordens sofort vertauschte, als seine Herrscherpflichten ihn in sein Land zurückriefen und wie er, als ein echter Hohenzoller, bis zum letzten Athemzuge diese Pflichten erfüllte.

Meine Herren! Es ist herkömmliche Sitte in wissenschaftlichen Vereinen, der Trauer um den Verlust eines geliebten, allverehrten Mannes dadurch Ausdruck zu geben, dass die Sitzung nach der Kundgebung dieses Verlustes aufgehoben wird, aber, da sich die Gruft über Kaiser Friedrich bereits geschlossen hat, so glaube ich das Andenken an diesen Fürsten, der sich bis zu seinem Ende keine Rast gönnte, am besten dadurch zu ehren, wenn ich vorschlage, dass auch wir, diesem Vorbilde folgend, unser Thätigsein nicht vertagen, sondern an die uns obliegenden Arbeiten herantreten.

Das Andenken an Kaiser Friedrich, der unserer Wissenschaft stets das lebhafteste Interesse zugewendet hat, wird in uns immerfort ein lebendiges bleiben.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Bauch, Heinrich,
Hirschberger, Joseph,
Jaumel, Fritz,
Sattler, Wilhelm,
Stahel, Rudolph,
Wagner, Theodor, } Würzburg;
Moore, Ira, Zürich;
Heilmann, Ernst, Berlin;
Schulhöfer, Louis,
Breuninger, Friedr.,
Hägele, Carl,
Heimsch, E.,
Rothberg-Roitenberg, M.,
Twerdomedoff, Sergius, } Stuttgart;
Bredig, Georg, Berlin;
Goldsmith, Byron B., Berlin;
Dufton, S. F.,
Elliott, W. J., } Cambridge (Engl.);
Blachstein, Dr. Arthur, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Palmer, Prof. Ch. S., Boulder, Colorado, U. S. A. (durch J. F. Holtz und J. Biedermann;
Pinnow, Johannes, Auguststr. 87, III,
Hirsch, Philipp, Hallesches Ufer 9, } Berlin (durch W. Will und F. Mylius);
Biehler, Paul,
Stoecklin, Louis,
Schwarz, Charles, } Chemieschule, Mülhausen i./E. (durch E. Nölting und E. Wild).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

585. Richter, V. von, Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 5. Aufl. Bonn 1888.
586. Pictet, Amé, La constitution chimique des alcaloïdes végétaux. Paris 1888.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Professor Dr. F. Beilstein aus St. Petersburg.

Der Vorsitzende: C. Scheibler. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

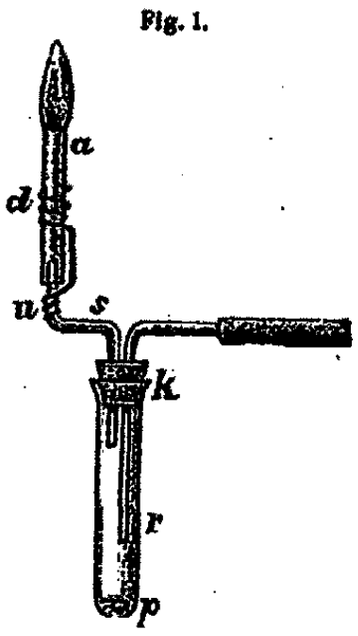
373. H. W. Vogel: Spectroskopische Notizen.

(Eingegangen am 14. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Der Leuchtgasverflüchtiger. Bekanntlich benutzt man bei spectroskopischen Untersuchungen zum Verflüchtigen von Schwermetallchloriden nach A. Mitscherlich's[1]) Vorgang den Wasserstoffstrom, indem man denselben über eine erhitzte, mit dem Metallchlorid gefüllte Kugel streichen lässt und dann entzündet. Die Flamme giebt dann das Spectrum des Chlorids (wie beim Kupfer) oder aber das des Oxyds (wie beim Blei und Mangan) in ausgezeichneter Weise. Die Benutzung des Wasserstoffstroms ist jedoch selbst bei Anwendung eines Kipp'schen Apparates an eine beschränkte Zeit gebunden und reicht selbst für eine zweistündige Experimentirzeit nur schwer aus. Ferner ist die Anwendung der Kugelröhren unbequem, indem das Füllen nicht so leicht von Statten geht.

Ich bediene mich deshalb seit einem Jahre für meine länger dauernden Spectralversuche eines Apparates, der die Anwendung von Leuchtgas erlaubt. Das Leuchtgas wird durch einen doppelt durchbohrten Stopfen *k* (Fig. 1) in ein Reagensrohr *r* eingeführt, strömt hier über die erhitzte Probe *p* und tritt durch das zweimal gebogene und zu einer Spitze ausgezogene Rohr *s* heraus. Hier würde es angezündet mit leuchtender Flamme verbrennen, welche ein störendes continuirliches Spectrum liefert. Um diese Flamme zu »entleuchten«, dient eine Vorrichtung, wie ich sie schon vor 28 Jahren als »leicht aus Glas zu construirenden Bunsenbrenner« beschrieb[2]). Ein Glasrohr *a* etwa 57 mm weit und 10 cm lang, wird über die Spitze von *s* gestülpt mit Hülfe eines Drahtes *d*, der oben zu einer breiten, unten bei *u* zu einer engen Spirale ausgezogen ist, so dass die Röhren *a* und *s* federnd umschlossen werden. Man kann dann leicht durch Heben und Senken von *a* den Luftzufluss regeln, bis die Flamme völlig »entleuchtet« ist. Ist die Spitze von *s* breiter, so braucht man auch ein entsprechend breiteres Rohr für *a*.

Fig. 1.



[1]) Poggendorff's Annalen 122, 420.
[2]) Poggendorff's Annalen 111, 634.

Erhitzt man die Probe *p*, nachdem die Flamme ordentlich eingestellt ist, so färbt sich letztere alsbald und zwar je nach dem beigemischten Chlorid verschieden.

Die Färbung hält lange an und ist mit sehr geringem Materialverlust verbunden. Kostbare Chloride wie Goldchlorid lassen sich in dieser Weise ohne sonderlichen Stoffverlust viertelstundenlang beobachten. Die Spectren, die man erhält, sind viel schöner als die in der Bunsenflamme durch am Platindraht eingeführte Proben erzeugten. Ich habe diesen Apparat »Leuchtgasverflüchtiger« genannt, im Gegensatz zum »Wasserstoffverflüchtiger«. Der letztere wird freilich nicht völlig durch ersteren ersetzt; denn für alle Verflüchtigungen, wo es auf Färbung des Innenkegels ankommt (Zinn, Phosphor, Silicium u. s. w.), ist die heissere und engere Wasserstoffflamme von viel besserer Wirkung als die breite Gasflamme. Für Beobachtungen von Mangan, Kupfer-, Blei-, Gold- und Wismuthchlorid, Chromoxychlorid leistet aber der Leuchtgasverflüchtiger vortreffliche Dienste. Am besten nimmt man Reagensröhren von schwer schmelzbarem Glase, die sich nach Reinigung wiederholt benutzen lassen.

2. Nachweis von Chromaten durch Spectralanalyse. Für Chromidsalze gewährt die Absorptionsspectralanalyse vortreffliche Erkennungszeichen[1]), weniger gute für Chromate. Hier bleibt die gelbe Farbe der löslichen Chromate das charakteristische Kennzeichen. Dieses lässt jedoch im Stich, falls noch andere färbende Stoffe (Ferridsalze u. s. w.) gegenwärtig sind. In solchem Falle gewährt die Ueberführung in Chromoxychlorid (CrO_2Cl_2) ein vortreffliches Kennzeichen.

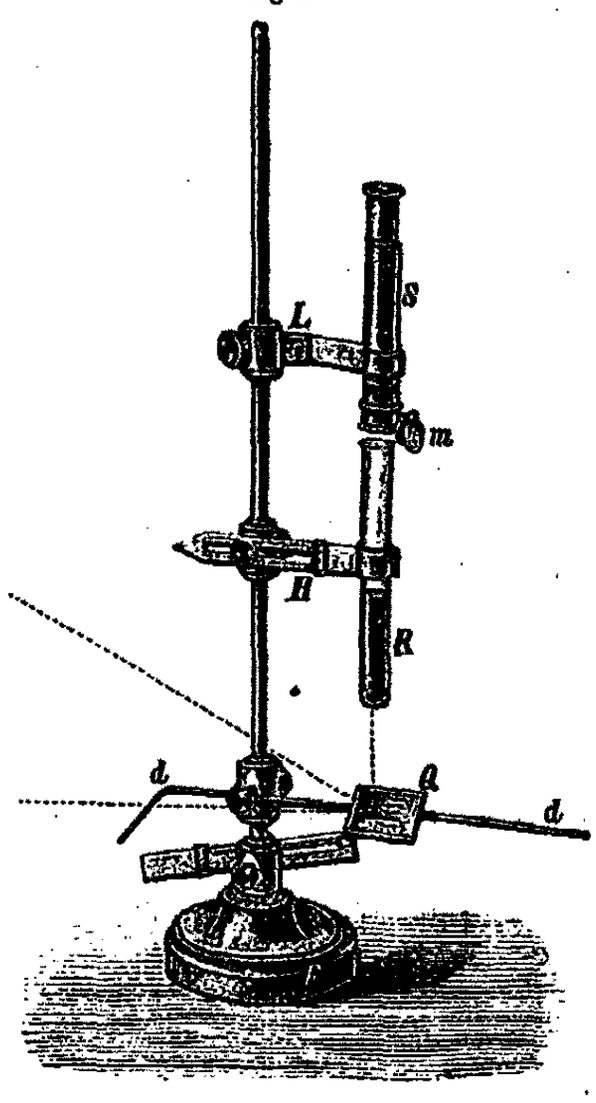
Chromoxychlorid giebt einen braunen Dampf, sehr ähnlich Untersalpetersäure, jedoch ohne Absorptionslinien. Mit Wasserstoff oder aber Leuchtgas im oben gedachten Verflüchtiger verbrannt, giebt es eine violette Flammenfärbung (nicht unähnlich Kalium) und zahlreiche bereits von Reynolds beobachtete, leuchtende Bänder (Philosoph. Magazine, Juli 1871), deren hellste Seite nach Blau hin liegt. Die wichtigsten derselben zeigen sich in meinem Spectralapparat (welcher K_α bei -23, Li_α bei -18, Na auf 0, Tl bei $+18.25$ und Sr_δ bei $+57$ zeigt) mit ihrer hellsten, stärker brechbaren Seite bei -12.5, -4.5, $+2.5$, $+10$, $+24$. Sie erlauben eine Erkennung der Chromsäure mit grosser Sicherheit selbst bei Gegenwart von nur 1 mg Substanz. Andere durch Leuchtgas zu verflüchtigende Stoffe wie: $CuCl_2$, $PbCl_2$ u. s. w. stören hierbei nicht, da sie erst in höherer Temperatur verdampfen. Auch die Gegenwart von NO_2, HCl, NO_3H ist ohne Nachtheil. Zur Anstellung des Versuchs erhitzt man die Probe im Reagensrohr des Verflüchtigers (s. o.) zunächst mit einer

[1]) Siehe des Verfassers praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, I. Aufl., pag. 241. II. Aufl. (Berlin bei Oppenheim) pag. 253.

Prise Kochsalz bis zum Zusammenfritten, verjagt die im Obertheil der Röhre sich condensirende störende Feuchtigkeit durch Erhitzen und Einblasen von Luft, giesst dann $^1/_2$ ccm Schwefelsäure auf, lässt Leuchtgas durchströmen und entzündet dasselbe. Bei leichtem Erwärmen der Probe steigen dann braune Dämpfe auf. Die Flamme färbt sich violettroth und zeigt dann die erwähnten Linien, welche man am bequemsten mit dem vorher eingestellten Taschenspectroskop beobachtet. Bei 1 mg Substanz zeigt sich das Spectrum nur wenige Secunden.

3. Beobachtung langer Flüssigkeitsschichten in Reagensröhren. Bekanntlich wächst die Absorption einer Lösung mit dem Gehalt an absorbirender Substanz oder aber mit der Dicke der Flüssigkeitsschicht, welche das Licht durchstrahlt, ehe es ins Spectroskop gelangt. Bei schwach absorbirenden Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol, Eisessig, Ammoniak) muss man deshalb Flüssigkeitsschichten von 2 bis 3 m Dicke anwenden, um die Absorptionsstreifen zu sehen (Schönn). Bei Farbstofflösungen begnügt man sich zumeist mit Flüssigkeitsschichten von 1 bis 2 cm Dicke.

Fig. 2.



Die schwächer färbenden Chromidsalze lassen sich bei solcher Dicke nur in Lösungen von mindestens $1^1/_2$ pCt. Stärke entdecken. Ich schlug deshalb bei Beschreibung meines Universalspectroskops in diesen Berichten vor, schwach gefärbte Lösungen in der Art zu beobachten, dass man senkrecht durch die in einem Reagensglase befindliche 10 bis 20 cm hohe Flüssigkeitssäule hindurch sieht [1]). Bei diesen Beobachtungen stört jedoch der Umstand, dass der kugelförmig gekrümmte Boden des Reagensglases mit der eingeschlossenen Flüssigkeit eine optische Linse bildet, welche die parallel von dem Spiegel *Q* senkrecht in das Glas *R* reflectirten Strahlen (Fig. 2) in einem Brennpunkt innerhalb der Flüssig-

[1]) Diese Berichte VIII, 1534.

keit vereinigt und dann zu Wandreflexen Veranlassung giebt, so dass nur ein Theil der Strahlen direct ins Spectroskop gelangt.

Diesem Uebelstand kann man durch folgende sehr einfache Vorrichtung abhelfen:

Man nimmt ein Reagensrohr R', welches etwas breiter ist als dasjenige, welches die Probe enthält R'', so dass letzteres sich in ersterem mit sanfter Reibung verschieben lässt (Fig. 3). In das äussere Glas giesst man etwas Wasser, so dass dieses auf dem Boden des Glases eine planconvexe Linse bildet. Dann setzt man das andere Rohr R'' ein und spannt das Ganze in den Apparat, Fig. 2, dreht den Spiegel Q, Fig. 2, bis Himmelslicht senkrecht in das Glas R' fällt und schiebt dann das andere Glas R'' innerhalb R' auf oder abwärts, bis man einen Punkt trifft, bei welchem dem über R'' befindlichen Auge das aus dem Glase kommende Licht am hellsten erscheint. Dann stellt man das Spectroskop S, Fig. 2, ein.

Fig. 3.

Durch Anwendung von Flüssigkeitsschichten von 16 cm Höhe ist man im Stande, die Chromidreaction noch bei einem Gehalt von 1.5 pro mille wahrzunehmen. Entsprechend können dadurch andere Absorptionsspectralreactionen erheblich in ihrer Empfindlichkeit gesteigert werden. So giebt z. B. die spektroskopische Blutprobe auf Kohlenoxydgas, welche ich zuerst in diesen Berichten X, 792 publizirte, in der von Hempel und Wolff verbesserten Methode bei 1 cm Schichtendicke noch einen Gehalt von 0.05 pCt. Kohlenoxyd an. Bei einer fünfmal längeren Flüssigkeitsschicht aber einen Gehalt von 0.01 pCt., welcher die von Gruber festgesetzte Schädlichkeitsgrenze für Kohlenoxyd noch um 0.015 überschreitet.

Berlin, im Juni 1888.

---

374. G. T. Hartshorn und C. Loring Jackson: Ueber Anilintrisulfosäure.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit John F. Wing eine Methode zur Darstellung von Benzoltrisulfosäure publicirt, welche auf der Einwirkung von schwefelsaurem Kali und gewöhnlicher Schwefelsäure auf Benzolmonosulfosäure in offenen Gefässen beruht. Im Verfolg unserer Untersuchungen, welche wir an-

gestellt haben, um zu entscheiden, ob die erwähnte Methode einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig ist, ist es uns gelungen, eine Anilintrisulfosäure darzustellen. Wir halten es für angezeigt, jetzt eine kurze Beschreibung derselben zu geben und ihre genauere Charakterisirung, sowie die Einzelheiten der oben erwähnten Untersuchung für eine Mittheilung in den »Proceedings of the American Academy of Arts and Science« aufzusparen.

Die Anilintrisulfosäure wurde dargestellt durch Erhitzen von β-anilinmetadisulfosaurem Kali mit gewöhnlicher Schwefelsäure oder von Anilin mit einem Ueberschuss von gewöhnlicher Schwefelsäure und der berechneten Menge Kaliumsulfat in einer Porcellanschaale, bis die Mischung zu verkohlen beginnt. Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in glänzenden, flachen Prismen von beträchtlicher Grösse, welche nicht sehr leicht in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löslich sind. Beim Erhitzen schwärzen sie sich und decrepitiren, ohne zu schmelzen; sie verbrennen rasch unter häufigen kleinen Explosionen.

Das Kaliumsalz, $C_6H_2 . NH_2 . SO_3H(SO_3K)_2 + 3H_2O$, krystallisirt in dünnen Nadeln, welche oft 2 cm lang sind, und enthält 3 Mol. Krystallwasser. Wasser berechnet 11.66 pCt., gefunden 11.74 pCt. Kalium in dem getrockneten Salz berechnet 19.07 pCt., gefunden 18.90 pCt.

Die Thatsache, dass dieses Salz nur 2 Atome Kalium im Molekül enthält, kann durch die Annahme erklärt werden, dass einer der drei Sulfonsäurereste mit der Amidogruppe zu einem Salz vereinigt ist, welches jedoch einen überraschenden Grad von Beständigkeit zeigt, denn selbst beim Behandeln der Substanz mit Kalihydrat wird es nicht gespalten; man erhält beim Krystallisiren das secundäre Salz unverändert zurück.

Das Baryumsalz, $C_6H_2 . NH_2 . SO_3H(SO_3)_2Ba + 3^1/_2H_2O$, krystallisirt in sehr gut charakterisirten strahlenförmigen Prismen. Wasser berechnet 11.87 pCt., gefunden 11.71 pCt. Baryum in dem getrockneten Salz berechnet 29.27 pCt., gefunden 29.30 pCt.

Das Bleisalz, $C_6H_2 . NH_2 . SO_3H(SO_3)_2Pb$, bildet seidenartige Nadeln, welche selbst bei 200° nicht an Gewicht verlieren. Blei berechnet 38.47 pCt., gefunden 38.50 pCt.

375. C. Loring Jackson und W. S. Robinson: Ueber die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Tribromdinitrobenzol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Wenn man eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester zu in Aether gelöstem Tribromdinitrobenzol fügt, so färbt sich die Flüssigkeit fast momentan tief blutroth und enthält nach zwei- bis dreistündigem Stehen in der Kälte eine beträchtliche Menge des Natriumsalzes einer neuen Substanz, welche folgendermaassen gereinigt werden kann.

Die dunkelrothe Flüssigkeit wird von dem gebildeten Bromnatrium abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach Entfernung des Natriumsulfat-Niederschlages durch Destillation im Wasserbad von dem Aether befreit. Die in dem Kolben zurückbleibende alkoholische Lösung setzt beim Abkühlen Krystalle ab, welche aus der neuen Substanz, gemischt mit unverändertem Tribromdinitrobenzol, bestehen, und die Mutterlauge liefert beim Verdampfen ein Oel, aus welchem sich beim Stehen eine weitere Menge der Krystalle abscheidet.

Das Tribromdinitrobenzol lässt sich durch Behandeln des Gemenges mit kalter Natronlauge entfernen; dieselbe löst die neue Substanz auf, und man kann sie nach dem Abfiltriren des ungelösten Tribromdinitrobenzols durch verdünnte Schwefelsäure wieder ausfällen und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigen.

Die Ausbeute ist sehr wenig zufriedenstellend, da ein grosser Theil des Tribromdinitrobenzols nicht an der Reaction theilnimmt und ferner ein Theil der Substanz in dem Oel, welches beim Verdampfen der ersten Mutterlaugen zurückbleibt, gelöst bleibt; es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, günstigere Reactionsbedingungen aufzufinden. Die im Vacuum getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

Ber. f. $C_6H_2(NO_2)_2.Br.CH(CO_2C_2H_5)_2$		Gefunden
C	38.51	38.51 pCt.
H	3.21	3.24 »
N	6.91	7.17 »
Br	19.75	19.88 »

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass nur ein Bromatom im Tribromdinitrobenzol durch den Rest des Malonsäureesters: $CH(CO_2C_2H_5)_2$ ersetzt, ein anderes durch Wasserstoff substituirt worden ist. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Arbeit ziehen wir es vor keine Erklärung für dieses merkwürdige Ergebniss zu suchen.

Bromdinitrophenylmalonsäureester,
$C_6H_2(NO_2)_2Br.CH(COOC_2H_5)_2$.

Die Substanz bildet blassgelbe flache Nadeln oder kleine Blättchen, welche bei 75° schmelzen. Sie lösen sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol und leicht in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel mit Ausnahme von Wasser, worin sie ganz unlöslich sind. Mit Natronhydrat bildet die Substanz ein rothes Salz, welches sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und bei der Analyse die folgenden Resultate gab:

	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2Br.C.Na(CO_2C_2H_5)_2$	Gefunden
Na	5.39	5.38 pCt.

Wir sind augenblicklich mit dem weiteren Studium dieser Verbindung beschäftigt und haben schon gefunden, dass das Brom, welches in derselben enthalten ist, sich leicht durch andere Radicale ersetzen lässt. Wir können hinzufügen, dass Acetessigester in ähnlicher Weise auf Tribromdinitrobenzol einwirkt und dass das Product dieser Reaction sowohl als diejenigen Körper, welche man durch die Einwirkung anderer Reagentien auf Tribromdinitrobenzol erhält, in diesem Laboratorium untersucht werden.

Tribromtrinitrobenzol wird in derselben Weise von Natriummalonsäureester angegriffen, aber das Reactionsproduct scheint von dem der Dinitroverbindung in einigen wichtigen Eigenschaften abzuweichen.

Harvard University, Cambridge U. S. A., 10. Mai 1888.

---

376. A. Marquardt: Ueber Wismuthalkyle.

Zweite Mittheilung [1]).

[Aus dem organischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner ersten Mittheilung über Wismuthalkyle habe ich die Darstellung und Eigenschaften des Wismuthmethyls und Wismuthäthyls beschrieben. Von der erstgenannten Verbindung habe ich jetzt noch eine Dampfdichtebestimmung ausgeführt, da von nur wenigen anorganischen Wismuthverbindungen und von gar keiner organischen

[1]) Diese sowie die erste Mittheilung (diese Berichte XX, 1516) bilden einen Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers, Tübingen 1888.

eine solche vorliegt. Die Ausführung geschah nach der Methode von V. Meyer in einer Atmosphäre von trocknem, vollkommen sauerstoffreiem Stickgas; als Heizflüssigkeit wurde Xylol vom Siedepunkt 139 bis 140° und in einem anderen Falle Brombenzol vom Siedepunkt 155° benutzt.

Die Bestimmung ergab: 1. Im Xyloldampf:

Angewandt: 0.1139 g Substanz. Erhalten: 11 ccm verdrängtes Stickgas bei 746.5 mm Barometerst. und 24° C.

2. Im Dampf von Brombenzol:

Angewandt: 0.0715 g. Erhalten: 7 ccm verdrängtes Stickgas bei 748 mm Barometerst. und 24° C.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
D	9.14	8.99	8.75

Schwefelverbindungen des Wismuthmethyls entstehen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholischen Lösungen von CH_3BiO oder $(CH_3)_2BiOH$ als orangegelbe voluminöse Niederschläge, die in Schwefelammonium leicht löslich sind und sich durch Säuren daraus wieder fällen lassen. Dieselben gehen jedoch beim Trocknen so leicht in schwarzes Schwefelwismuth über, dass die Darstellung einer analysenreinen Substanz nicht möglich war. Es ist jedoch wohl unzweifelhaft dass denselben die den Oxyden entsprechende Zusammensetzung, CH_3BiS und $(CH_3)_4Bi_2S$, zukömmt. Die Thatsache, dass dieselben roth und in Schwefelammonium löslich sind, scheint mir im Hinblick darauf, dass das Schwefelwismuth schwarz und in Schwefelammonium unlöslich ist, während Arsen und Antimonsulfid gefärbt und in der angegebenen Schwefelverbindung löslich sind, nicht ohne Interesse zu sein. Die Gruppeneigenschaften einer Reihe von Elementen treten in solchen organischen Verbindungen gleichsam deutlicher hervor als in den rein anorganischen Verbindungen.

Bei der Einwirkung der Halogene auf Wismuthmethyl und -äthyl entstanden, wie ich in meiner ersten Mittheilung gezeigt keine Halogenadditionsproducte, wie dies beim Wismuthphenyl der Fall ist, sondern es wurde Halogenalkyl abgespalten und Dialkylwismuthhalogen gebildet. Um zu entscheiden ob eine solche Addition vielleicht bei den Verbindungen des Wismuths mit Alkylen von höherem Kohlenstoffgehalt erfolge, habe ich das Wismuthtriisobutyl- und Wismuthtriisoamyl dargestellt und untersucht. Die Darstellung derselben ist indessen mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Da die Verbindungen des Zinks mit den höheren Alkoholradicalen sich nicht so leicht erhalten lassen, versuchte ich zunächst die Amylverbindung des Wismuths auf gleiche Weise wie das Wismuthtriphenyl darzustellen. Eine feingepulverte, zehnprocentige Legirung von Wismuth und Natrium wurde,

auf Zusatz von einigen Cubikcentimetern Essigäther, mit Isoamylbromid 36 Stunden lang in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben am Rückflusskühler gekocht.

Hierbei bildete sich indessen kein Wismuthamyl, sondern das Einwirkungsproduct war ein bei 36° schmelzender Kohlenwasserstoff, ein in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, der sich beim Erkalten des Kolbeninhaltes in weissen Flocken ausschied. Die Verbrennung erwies denselben als ein polymerisirtes Amyl.

Bei Anwendung einer schwächeren, zwei- bis fünfprocentigen Legirung bildete sich zwar augenscheinlich das Wismuthamyl, doch konnte dasselbe nicht als solches erhalten werden. Denn als man den Kolbeninhalt mit Aether auszog und den letzteren abdestillirte, blieb nichts zurück als reichliche Mengen eines weissen Pulvers von Wismuthhydroxyd, ein Beweis für die leichte Zersetzbarkeit des gesuchten Wismuthamyls.

Es musste daher wieder auf die ursprüngliche Methode zurückgegangen und versucht werden, die Butyl- resp. Amylverbindung vermittelst der entsprechenden Zinkverbindungen zu erhalten. Zur Darstellung dieser Zinkalkyle schlug ich einen Umweg ein. Wie Frankland und Duppa[1]), welche dieselben zuerst in grösserer Menge darstellten und eingehender untersuchten, angeben, ist es vortheilhaft, diese Zinkverbindungen durch Umsetzung aus den analogen Quecksilberverbindungen zu gewinnen, da die letzteren leicht in beliebiger Menge erhalten werden können und sich durch Erhitzen mit Zink fast quantitativ umsetzen.

Ich stellte demnach zunächst die Quecksilberverbindungen dar, indem ich dabei im Wesentlichen nach der von Frankland und Duppa angegebenen Methode verfuhr.

In einem geräumigen Scheidetrichter wird ein Gemisch von 50 g Isobutyl- resp. Isoamyljodid und 10 g Essigäther mit 0.25 pCt. Natriumamalgam kräftig geschüttelt. Ich wandte dabei so viel Natriumamalgam an, dass dasselbe für die doppelte Menge des vorhandenen Jodalkyls ausreichend war. Der Inhalt des Scheidetrichters erwärmt sich dabei stark, und es muss nun so lange geschüttelt werden, bis derselbe sich vollständig abgekühlt hat, was nach ungefähr einer Stunde der Fall ist. Man setzt dann Wasser und Aether zu, schüttelt die breiartige Masse noch einmal tüchtig durch, trennt den Aether von Wasser und Quecksilber und destillirt ihn im Wasserbade ab. Im Rückstande ist jetzt kein Alkyljodid mehr nachweisbar. Er besteht aus einem Gemenge der Quecksilberverbindung und Diisobutyl resp. Diisoamyl, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen von allen harzartigen Bestandtheilen getrennt wird. Das Destillat theilt sich

[1]) Ann. Chem. Pharm. 130, 122.

in zwei Schichten, von denen die obere an Kohlenwasserstoff reiche Schicht auf dem Wasser schwimmt, während die zweite, welche hauptsächlich die Quecksilberverbindung enthält, zu Boden sinkt. Diese letztere wird mittelst Scheidetrichter abgetrennt, der Rest, sowie die obere Schicht mit Aether ausgeschüttelt und die Lösung zu dem übrigen hinzugegeben.

Man destillirt nun den Aether ab, trocknet mit Chlorcalcium und kann dann die Kohlenwasserstoffe von den Quecksilberalkylen leicht durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck trennen. Das Quecksilberisobutyl siedet bei 70 mm Druck constant gegen 140°, das Diisobutyl unter gleichem Druck bei 100°, das Quecksilberisoamyl siedet unter gleichen Bedindungen bei 172° und das Diisoamyl bei 130°.

Die Ueberführung der Quecksilberalkyle in die entsprechenden Zinkverbindungen bewirkte ich durch Erhitzen derselben mit Zink im zugeschmolzenen Rohr. Um dem dazu angewandten Zink eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, liess ich es im geschmolzenen Zustande auf Thonteller tropfen und zerschnitt die dadurch erhaltene dünne Zinkfolie in kleine Stückchen.

Dieselben wurden dann nach Buttlerow's Vorschrift mit Schwefelsäure geätzt, abgewaschen, getrocknet und, um alles Oxyd zu entfernen, im Wasserstoffstrome reducirt. Das auf diese Weise behandelte Zink schloss ich mit den Quecksilberverbindungen in ein mit Kohlensäure gefülltes Rohr ein, so zwar, dass der vom Zink eingenommene Raum doppelt so gross als das Volumen der Flüssigkeit war und erhitzte nun 36 Stunden lang im Bombenofen auf 130°. Die Umsetzung scheint bei der Isoamylverbindung leichter von statten zu gehen, als bei der Isobutylverbindung. Letztere enthält auch nach längerem Erhitzen auf 150° noch geringe Mengen des Quecksilberalkyls beigemischt, von dem sie nur durch wiederholtes Fractioniren und nochmaliges Einschliessen mit Zink befreit werden kann; die Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck. Durch fractionirte Destillation ihres Inhaltes im Wasserstrom erhielt ich das Zinkbutyl und Zinkamyl als farblose bei 185° resp. 210° siedende Flüssigkeiten, welche an der Luft stark rauchten und sich erhitzten, ohne sich zu entzünden.

Wismuthtriisobutyl, $Bi(C_4H_9)_3$.

Aus Zinkisobutyl und Bromwismuth stellte ich nun nach der früheren Methode in der gleichen Weise das Wismuthtriisobutyl dar. Die Reaction verläuft ebenso glatt, wie bei den anderen Alkylen, doch ist die entstehende Zinkdoppelverbindung hier nicht so leicht in Aether löslich und scheidet sich daher gegen Ende der Reaction als weisses, lockeres Pulver aus. Man fährt nun mit dem Zusatz des Wismuthbromids so lange fort, als die gelbe Farbe der Lösung des-

selben noch verschwindet; zuletzt bringt ein überschüssig zugesetzter Tropfen eine intensive gelbe Färbung der ganzen Flüssigkeit hervor. Man muss dann noch einige Tropfen Zinkalkyl hinzufügen, da man sonst wiederum das Wismuthisobutylhydroxyd erhält. Nach dem Zersetzen mit Natronlauge scheidet sich das Wismuthbutyl am Boden des Kolbens aus und kann dann wie die anderen Alkyle abgetrennt und in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden.

Es ist eine farblose, schwere Flüssigkeit von schwachem, an die Butylverbindungen erinnerndem Geruch. An der Luft raucht es und verbrennt auf Fliesspapier gebracht mit dunkelgelber Flamme. Bei gewöhnlichem Druck lässt es sich nicht destilliren und siedet auch im Vacuum unter partieller Zersetzung und Ausscheidung von metallischem Wismuth.

Die Hauptmenge der Verbindung geht bei 74 mm Druck zwischen 160° und 162° über. Es ist daher nicht möglich, ein vollständig analysenreines Wismuthisobutyl zu erhalten. Denn da man bei der Darstellung desselben einen geringen Ueberschuss von Zinkisobutyl anwenden muss, so geht nachher beim Zersetzen der Doppelverbindung stets eine kleine Menge von Diisobutyl in das Alkyl über und haftet demselben hartnäckig an.

Eine Wismuthbestimmung der vorher im Vacuum auf 120° erhitzten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.2360 g Substanz lieferten 0.1420 g Bi_2O_3.

	Berechnet	Gefunden
Bi	54.82	54.19 pCt.

Wismuthdiisobutylbromid, $(C_4H_9)_2BiBr$.

Es kam nun zunächst darauf an, zu untersuchen, ob diese Butylverbindung Halogen addiren, oder ein dem Wismuthtrimethyl und Wismuthtriäthyl gleiches Verhalten zeigen würde. Zu diesem Zwecke löste ich 1—2 g Wismuthisobutyl in trockenem Petroläther, brachte die Lösung in ein mit Kohlensäure gefülltes Destillirkölbchen und liess nun, während das Kölbchen mit Eis und Kochsalz abgekühlt wurde, durch einen Tropftrichter die berechnete Menge Brom in Petroläther gelöst einfliessen. Da sich hierbei noch nichts Festes ausschied, destillirte ich den Aether zur Hälfte im Kohlensäurestrom aus dem Wasserbade ab, senkte das Kölbchen wieder in die Kältemischung und liess es darin erkalten. Nach kurzer Zeit bildeten sich in der Lösung weisse, tafelförmige Krystalle, welche schnell abfiltrirt, mit Aether abgespült und in einem mit Kohlendioxyd gefüllten, dann evacuirten Exsiccator getrocknet wurden. Die sogleich vorgenommene Analyse zeigte, dass dieselben kein Additionsproduct, sondern die Verbindung $(C_4H_9)_2BiBr$ waren.

0.0923 g Substanz lieferten 0.0422 g Bromsilber entspr. 0.1796 g Brom.

	Berechnet	Gefunden
Br	19.88	19.46 pCt.

Das Bromid ist demnach leichter löslich in Petroläther, wie die anderen analogen Verbindungen, es löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aethyläther und verbrennt beim Liegen an der Luft, sowie beim geringsten Erwärmen zu Wismuthoxyd.

Wismuthisobutyldibromid, $(C_4H_9)BiBr_2$.

Gegen Bromwismuth verhält sich das Wismuthisobutyl den anderen Alkylen gleich; es bildet damit die Verbindung $C_4H_9BiBr_2$. Ich erhielt dieselbe, indem ich moleculare Mengen von beiden Verbindungen in wasserfreiem Aether löste und die Lösungen in einem kleinen Kölbchen vereinigte. Die Flüssigkeit blieb anfänglich klar, erst nach längerem Stehen schied sich eine grosse Menge von Krystallen aus, welche auf ein Filter gespült, mit wenig Aether und Petroläther abgewaschen und getrocknet wurden.

Eine Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0.4995 g Substanz lieferten bei der Verbr. 0.2115 g Kohlensäure und 0.1040 g Wasser.

0.2302 g Substanz lieferten 0.2020 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
C	11.32	11.57 pCt.
H	2.12	2.31 »
Br	37.61	37.35 »

Das Wismuthisobutyldibromid bildet honiggelbe, deutlich gestaltete, anscheinend monokline Prismen, welche in Aether ziemlich schwer, in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Dieselben halten sich an der Luft unverändert und schmelzen bei 124°. Ein Oxyd liess sich aus demselben nicht darstellen. Ammoniak fällt zwar aus der Lösung des Bromids in Alkohol einen weissen, voluminösen Niederschlag, derselbe enthält aber nach dem Absaugen und Trocknen keine organische Substanz mehr. Jodäthyl oder Jodmethyl addirt das Wismuthisobutyl ebensowenig wie die anderen Alkyle. Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt es mit den genannten Jodiden nicht; erhitzt man es damit im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, so scheiden sich dunkelrothe Krystalle aus, welche sich in absolutem Alkohol nur theilweise unter Hinterlassung von Jodwismuth lösen. Sie scheinen daher aus einem Gemenge des Jodids und der Verbindung $Bi(C_4H_9)J_2$ zu bestehen, welche beiden Körper sich nicht von einander trennen lassen. Gleichzeitig tritt beim Oeffnen des Rohres deutlich der Geruch von Wismuthmethyl resp. Wismuthäthyl auf, was vielleicht darauf schliessen lässt, dass die Butylgruppen des Wismuthtriisobutyls abgespalten und durch Methyl- resp. Aethylgruppen ersezt werden.

Das Hydroxyd des Wismuthbutyls, welches sich bei der Darstellung dieser Verbindung bildet, falls nicht genügend Zinkbutyl zugesetzt wird, ist ein gelber, krystallinischer Körper, der ähnlich wie das Alkyl riecht und sich im trockenen Zustande an der Luft entzündet. Er wurde nicht weiter untersucht.

Wismuthtriisoamyl, $Bi(C_5H_{11})_3$.

Das Wismuthtriisoamyl zeigt sich in seinen äusseren Eigenschaften sowie seinem chemischen Verhalten nach der Butylverbindung äusserst ähnlich. Auf gleiche Weise wie diese dargestellt, wurde es als eine farblose, schwach rauchende, nach Amylalkohol riechende Flüssigkeit erhalten, die sich an der Luft sogleich veränderte und auf Fliesspapier gebracht, entflammte. Es lässt sich ebensowenig destilliren, wie die Butylverbindung. In einer Kohlensäureatmosphäre siedet es bei 70 mm Druck unter partieller Zersetzung zwischen 190° und 200°. Das Destillat enthält alsdann ein Gemenge von Wismuthtriisoamyl und Kohlenwasserstoffen, die Analyse giebt daher auch hier keine stimmenden Zahlen. Eine Wismuthbestimmung des zur möglichsten Entfernung von Kohlenwasserstoff im Vacuum auf 120° erhitzten Alkyls ergab 46.79 pCt. Wismuth, während die Theorie 49.34 pCt. verlangt. Dass die Verbindung trotzdem wesentlich aus Wismuthamyl bestand, ist ihrer Bildung nach unzweifelhaft.

Zur näheren Charakterisirung der Verbindung stellte ich das Monobromid und das Dibromid dar.

Wismuthdiisoamylbromid.

Lässt man zu einer Lösung von Wismuthamyl in Petroläther, welche sich in einem Destillirkölbchen befindet, unter Luftabschluss eine gleiche Lösung von Brom in berechneter Menge tropfen, so erhält man, wenn man den Petroläther zur Hälfte abdestillirt, und das Kölbchen in einer Kältemischung erkalten lässt, weisse, in Alkohol leicht, in Aether schwerer lösliche Krystalle, die sich nach dem Trocknen an der Luft entzünden. Die erhaltene Menge reichte zur Analyse nicht aus, doch geht aus dem Verhalten der Verbindung wohl mit Sicherheit hervor, dass sie das gesuchte Bromid darstellt.

Wismuthmonoamyldibromid.

Um diese Verbindung zu erhalten, vereinigte ich ätherische Lösungen von Bromwismuth und Wismuthtriisoamyl. Es zeigte sich keine Veränderung; erst nach langsamem Verdunsten des Aethers schied sich ein schweres, gelbes Oel aus, welches nach längerem Stehen in einer Kältemischung zu einer gelben, pulverigen Masse erstarrte. Das Wismuthisoamyldibromid ist demnach in Aether leichter löslich als das analoge Wismuthbutyldibromid und die Dibromide der

übrigen Alkyle und lässt sich wegen dieser Eigenschaft nur schwierig rein darstellen, da es von anhängendem Bromwismuth nicht zu befreien ist. Versucht man, es mit Aether auszuwaschen, so wird es sogleich ölig; in Petroläther ist es wie das Wismuthbromid unlöslich, Alkohol und Aether lösen beide Verbindungen vollständig auf.

Die Resultate der Brombestimmungen fallen deshalb zu hoch aus:

0.2225 g Substanz gaben 0.2055 g Bromsilber

entsprechend 39.30 pCt. Brom, während die Theorie 36.41 pCt. verlangt.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung liegt bei 134°.

Die Resultate meiner Untersuchungen über Wismuthalkyle kann man kurz dahin zusammenfassen:

1. Die Wismuthalkyle lassen sich leicht und in glatter Reaction durch Wechselwirkung einer ätherischen Lösung von Bromwismuth mit Zinkalkyl erhalten.
2. Das Wismuthmethyl ist das beständigste aller Wismuthalkyle; bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls nimmt die Affinität desselben zu Wismuth ab.
3. Die Wismuthalkyle addiren nicht die Halogene, sondern bilden mit diesen Dialkylwismuthhalogene. Sie vereinigen sich ferner nicht mit den Jodalkylen zu den Phosphonium-, Arsonium-, Stiboniumverbindungen analogen Substanzen, sondern sind bei gewöhnlicher Temperatur gegen die Jodalkyle indifferent. Bei hoher Temperatur setzen sie sich damit unter Bildung von Monoalkylwismuthdijodid und Kohlenwasserstoffen um.

---

377. A. Marquardt und A. Michaelis: Zur Kenntniss des Telluräthyls.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen[1]) hat der Eine von uns gezeigt, dass dem Tellurtetrachlorid die Molecularformel $TeCl_4$ zukommt, dass also das Tellur mit demselben Recht in dieser Verbindung vierwerthig angenommen werden muss, wie etwa das Silicium im Siliciumtetrachlorid und zugehörigen Verbindungen. Es schien uns danach nicht uninteressant, zu untersuchen, ob sich das Tellur ähnlich wie die Elemente der Kohlenstoffgruppe auch mit vier einwerthigen organischen

[1]) Diese Berichte XX, 1780, 2488.

Radicalen vereinigen lasse. Wir haben, um diese Frage zu entscheiden, die Einwirkung von Zinkäthyl auf Tellurtetrachlorid untersucht. Lässt man eine ätherische Lösung von Tellurtetrachlorid zu einer eben solchen von Zinkäthyl tropfen, so scheidet sich unter ziemlich lebhafter Reaction eine ölige Flüssigkeit aus, die beim Abdestilliren des Aethers eine weisse pulverige Zinkdoppelverbindung liefert, die sich in Natronlauge, sowie in verdünnten Säuren vollständig auflöst. Fällt man aus der Lösung der Verbindung in Salzsäure das Zink durch Natriumcarbonat und dampft das Filtrat zur Trockne ein, so erhält man nach dem Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung Triäthyltellurchlorid $Te(C_2H_5)_3Cl$, wie folgende Analysen zeigen.

0.1815 g Substanz gaben 0.1030 g Chlorsilber, entsprechend 0.02555 g Chlor. 0.2325 g Substanz gaben 0.2445 g Kohlensäure und 0.1290 g Wasser.

	Ber. für $Te(C_2H_5)_3Cl$	Gefunden
C	28.77	28.68 pCt.
H	5.99	6.16 »
Cl	14.19	14.08 »

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Tellurtetrachlorid werden also nur drei Chloratome desselben durch Aethyl ersetzt.

Das Tellurtriäthylchlorid ist sehr leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus demselben in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 174°. In Aether ist es unlöslich und kann deshalb aus der alkoholischen Lösung durch Aether (in Form eines weissen Krystallpulvers) gefällt werden. An der Luft zieht es sehr schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst. Behandelt man die Lösung des Chlorides mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man stark alkalisch reagirendes Triäthyltellurhydroxyd, das beim Verdunsten als weisse zerfliessliche Masse hinterbleibt. Neutralisirt man die Lösung desselben mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man leicht das schon von Becker[1]) und Cahours[2]) dargestellte Jodid $Te(C_2H_5)_3J$, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 90 bis 92° zeigte.

Um nun festzustellen, ob etwa das Zinkäthyl nur auf die zuerst entstehende Doppelverbindung von Tellurtriäthylchlorid mit Zinkchlorid nicht weiter einwirke, untersuchten wir die Einwirkung vom (überschüssigen) Zinkäthyl auf reines Tellurtriäthylchlorid. Die Darstellung eines Tellurtetraäthyls gelang jedoch auch auf diese Weise nicht; immer wieder wurden die Zersetzungsproducte desselben: Tellurdiäthyl

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 263.
[2]) Ann. chim. phys. [5] 10, 50.

und Butan erhalten. In der Kälte löst sich das Tellurtriäthylchlorid in dem Zinkäthyl einfach auf, ohne darauf einzuwirken. Erhitzt man die Lösung längere Zeit, etwa 24 Stunden, auf 100 bis 110°, so zeigt sich beim Oeffnen des Rohres starker Druck und es entweicht ein brennbares Gas, wahrscheinlich Butan. Trägt man nun den Röhreninhalt zur Zerstörung des überschüssigen Zinkäthyls in Wasser ein und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers im Kohlensäurestrom ein röthlich gelbes Oel vom Siedepunkt 140°, das sich trotz des von Wöhler und Heeren viel niedriger angegebenen Siedepunktes des Tellurdiäthyls (98°) der Analyse nach als solches ergab. Wie wir unten zeigen werden, liegt nämlich der Siedepunkt des reinen, aus Tellurkalium und äthylschwefelsaurem Kalium dargestellten Telluräthyls bei 137 bis 138°. Das Einwirkungsproduct von Zinkäthyl auf Triäthyltellurchlorid war also Tellurdiäthyl und ein Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Butan. Zu gleichem Resultate gelangt man, wenn man das Jodid $Te(C_2H_5)_3J$ mit überschüssigem Zinkäthyl erhitzt. Das Tellurtriäthyljodid lässt sich leicht durch Zusammenbringen von Telluräthyl mit Jodäthyl darstellen. Beide Körper vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich das Jodid in schönen farblosen Prismen oder flachen Tafeln vom Schmelzpunkt 92° ausscheidet, die nach dem Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol sogleich rein sind.

0.2812 g Substanz lieferten 0.1937 g Silberjod, entsprechend 0.1047 g Jod.

Ber. für $Te(C_2H_5)_3J$		Gefunden
J	37.09	37.24 pCt.

Auf diese Verbindung wirkt das Zinkäthyl in der Kälte gleichfalls nicht ein, bei ca. 36stündigem Erhitzen unter Bildung eines brennbaren Gases und einer röthlich gelben Flüssigkeit vom Siedepunkt 137 bis 140 und den Eigenschaften des Telluräthyls. Es änderte an dem Resultate nichts, ob das überschüssige Zinkäthyl durch Wasser zerstört oder durch Abdestilliren aus dem Oelbade entfernt wurde.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Tellurtetraäthyl entweder überhaupt nicht existenzfähig ist oder sich doch sehr leicht in Tellurdiäthyl und Butan spaltet.

Da bei den beschriebenen Versuchen stets eine Verbindung erhalten wurde, deren Analyse zu der Formel des Tellurdiäthyls führte, dessen Siedepunkt aber beträchtlich über dem von Wöhler[1]) und Heeren[2]) für das Tellurdiäthyl angegebenen von 98° lag, so wurde

[1]) Ann. Chem. Pharm. 85, 111.

[2]) Jahresber. der Chem. 1861, 565; die Originalarbeit Heeren's: Ueber Telluräthyl- und Tellurmethylverbindungen, Inauguraldissertation, Göttingen 1861, war uns nicht zugänglich.

zur Vergleichung das Tellurdiäthyl nach der von Wöhler[1]) angegebenen Methode aus Tellurkalium und äthylschwefelsaurem Kalium dargestellt. Das erhaltene Product war, wie Wöhler angiebt, ein dunkelrothes, in Wasser untersinkendes Liquidum, von äusserst unangenehmem, lange haftendem Geruche. Dasselbe erwies sich aber bei der Destillation im indifferenten Gasstrom keineswegs als reines Tellurdiäthyl, sondern als ein Gemisch von dieser Verbindung, die bei 137 bis 140° überging und einer dunkelrothen, höher siedenden, ohne constanten Siedepunkt, welche wahrscheinlich mit dem von Mallet dargestellten Aethylbitelluret $(C_2H_5)_2Te_2$ identisch ist. Das Telluräthyl siedet bei nochmaligem Fractioniren constant bei 137 bis 138° und ist alsdann eine nur schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruch, der jedoch nicht so unangenehm und haftend als der des gewöhnlichen Mercaptans ist. Vielleicht ist die Färbung nur durch eine geringe Menge nicht zu entfernenden Bitellurets bedingt, so dass das ganz reine Telluräthyl, übereinstimmend mit dem Schwefel- und Selenäthyl, farblos sein würde. Eine vollständige Analyse unseres Telluräthyls lieferte folgende Zahlen:

0.2035 g Substanz gaben 0.1920 g Kohlensäure und 0.0925 g Wasser.
0.2435 g Substanz gaben 0.1665 g Tellur.
0.2636 g Substanz gaben 0.1815 g Tellur.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	25.85	25.73	—	pCt.
H	5.38	5.04	—	»
Te	68.77	68.37	68.85	»
	100.00			

Wodurch Wöhler und Heeren veranlasst wurden, den Siedepunkt so viel niedriger anzunehmen, ist uns nicht verständlich. Um die Reinheit der von uns dargestellten Verbindung noch weiter zu bestätigen, haben wir auch eine Dampfdichtebestimmung mit derselben ausgeführt, die nach der Methode von V. Meyer in einer Stickgasatmosphäre vorgenommen wurde.

0.0865 g Substanz verdrängten 11.5 ccm Stickgas bei 738 mm Druck und 16.5°.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	6.432	6.475.

Dass der von uns gefundene Siedepunkt der richtige ist, geht auch aus den Siedepunkten des Schwefeläthyls und Selenäthyls hervor:

	Siedepunkt
Schwefeläthyl	91°
Selenäthyl	108°
Telluräthyl	137.5°,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 84, 69.

während der früher angegebene Siedepunkt verlangt, dass Telluräthyl niedriger siedet als Selenäthyl.

Da uns von unseren oben beschriebenen Versuchen noch etwas Triäthyltellurjodid zur Verfügung stand, so haben wir dies der Vollständigkeit halber vermittelst Bromsilber in das noch nicht bekannte Bromid übergeführt, was sehr leicht ausführbar ist. Das Bromid ist wie das Chlorid eine weisse, an der Luft allmählich zerfliessende Masse, die in Aether unlöslich, in Wasser und in Alkohol leicht löslich ist und aus letzterem in weissen Tafeln vom Schmelzpunkt 162° krystallisirt. Eine Brombestimmung ergab:

0.2235 g Substanz lieferten 0.1412 g Bromsilber = 0.06011 g Brom.

	Gefunden	Berechnet
Br	26.91	27.09 pCt.

Der Schmelzpunkt der Triäthyltellurhalogene sinkt also mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens.

	Schmelzpunkt
Tellurtriäthylchlorid	174
Tellurtriäthylbromid	162
Tellurtriäthyljodid	92.

Wir wollen noch hinzufügen, dass das Tellurtetrachlorid auch nach der Reaction von Michaelis und Reese kein Tellurtetraphenyl liefert. Eine ätherische Lösung von Tellurtetrachlorid mit der entsprechenden Menge von Chlorbenzol oder Brombenzol und metallischem Natrium versetzt, reagirt zwar lebhaft, namentlich auf Zusatz von Essigester, aber es scheidet sich immer reichlich freies Tellur aus und es entsteht nur eine harzartige Masse, aus der sich nichts Krystallinisches isoliren liess.

Aachen, im Juni 1888.

---

378. B. Raýman: Ueber die Rhamnose (Isodulcit).

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

Es ist mir gelungen den Quercitronzucker in grösseren Mengen aus einem Abfallsproducte der Verarbeitung von Quercitronrinde (resina quercitri) zu erhalten, und ich habe bewiesen[1]), dass eine grosse Analogie besteht in den vorzüglichsten Reactionen dieses Zuckers und der Glykose. (Reactionen mit aromatischen Phenolen, der Pikrinsäure,

[1]) Sitzungsberichte der k. böhm. Gesellsch. vom 11. März 1887; leider hat sich die Mittheilung im Bulletin ohne meine Schuld bis gegen Mai verzögert.

dem Indigblau und dem Ferricyankalium; das Verhalten gegenüber den Silber-, Gold-, Wismuth- und Quecksilbersalzen.) Es ist schon früher auf diese Analogie aus krystallographischen Gründen von Hrn. Prof. Vrba[1]) aufmerksam gemacht worden, und es hat Hr. Soxblet in einer übersichtlichen Tabelle diesem Vergleiche Rechnung getragen[2]). Hr. Will hat beide Zuckerarten in gleicher Function in den Glykosiden der Orangenblüthen entdeckt, diese wichtige Thatsache ist für die genetische Zusammengehörigkeit des sogenannten Isodulcits und der Dextrose äusserst interessant.

In meiner citirten Arbeit habe ich zugleich bewiesen, dass Salzsäure diesen Quercitronzucker ebenso energisch angreift, wie es die HHrn. Conrad und Guthzeit für Arabinose bewiesen haben. Alle Eigenschaften des Isodulcits haben entschieden gegen die angenommene Formel $C_6H_{14}O_6$ gezeugt, und es war diese Zuckerart in eine neue Klasse von Kohlenhydraten zu stellen, in die Klasse der gleichzeitig studirten Arabinose (Kiliani). Es war der Vergleich des Isodulcit mit Chloralhydrat angezeigt, und es hat auch das passive Verhalten dieser Zuckerart gegenüber der Rosanilin-schwefeligen Säure-Reaction seine Erklärung gefunden.

Die Anwesenheit einer activen Carbonylgruppe habe ich durch die Reaction der alkoholischen Lösung der Zuckerart mit Anilin, Para-toluidin und Phenylhydrazin (nach der Methode des Hrn. Prof. Em. Fischer) bewiesen; ich erhielt condensirte Verbindungen $C_6H_5N : C_6H_{12}O_4$ und $C_6H_{12}O_4 . N_2H . C_6H_5$. Die Hydrazinverbindung $C_{30}H_{32}N_4O_7$, eine aus sechs Analysen folgende Formel, habe ich nach kurzer Zeit nach der Untersuchung des Hrn. Fischer in $C_{18}H_{22}N_4O_3$ corrigirt, die intermediäre Verbindung, das Hydrazon, hat Hr. Em. Fischer später bestätigt.

Es lag nun weiterhin das Problem vor, die Oxydation, die Blausäureaddition und die Hydrogenisation nach bekannten Analogien durchzuführen.

Nur die Hydrogenisation ging glatt, neben einem unter 100° siedenden Alkohol und einer um 200° siedenden, pfeffermünzartig riechenden Verbindung (ein Lacton?), erhielt ich eine amorphe Masse, die heute fast nach einem Jahre noch nicht krystallisirt. — Das Nitril, resp. Amid einer Carbonsäure habe ich dieser Tage erhalten, werde es aber nicht weiter studiren.

Der kürzeste Weg zum Erkennen der Constitution des Quercitronzuckers schien mir eine mässige Oxydation des Zuckers zu sein. Es musste nämlich ein Saccharin entstehen. Ich habe neben anderen Oxydationsmitteln Bromwasser wieder angewendet, obzwar es ziem-

[1]) Vrba, Wien. Ac. I. Abth. 1878, Juni.
[2]) Journ. für prakt. Chem. XXI, 250.

lich energisch einwirkt. Bringt man zu einer concentrirten Zuckerlösung langsam Brom in berechneter Menge zu, so wird dieses unter Bildung einer bromirten Verbindung rasch absorbirt. Diese Verbindung ist gegen Blei- und Kupfercarbonat sehr beständig, und man kann diese Carbonate in Ueberschuss mit der wässrigen Lösung kochen und dann nach dem Zersetzen der Kupferverbindungen durch Schwefelwasserstoff dieselbe in mässiger Wärme einengen und bekommt schliesslich doch eine gelbliche, stark bromhaltige Masse. — Die letzten Antheile Brom entfernt man durch eine gemässigte Einwirkung von kohlensaurem Silber; sonst wird die gebildete Substanz unter Silberabscheidung weiter zersetzt. Nach der Einwirkung von kohlensaurem Silberoxyd lassen sich alle jene Farbenveränderungen wahrnehmen, die Hr. O. von der Pfordten geschildert hat; es färbt sich die Flüssigkeit röthlich, nach und nach intensiv roth, manchmal grün und setzt unter Entfärbung ein schwarzes Pulver ab. Entfernt man das aufgelöste Silber durch einen Strom von Schwefelwasserstoff und verdampft die Flüssigkeit auf ein kleines Volum, so erstarrt das Ganze zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Umkrystallisirt aus Wasser unter Zusatz von etwas Knochenkohle besteht es aus concentrisch zusammengewachsenen feinen, krystallographisch nicht zu messenden Nadeln, welche bei 135° erweichen und bei 140—142° vollständig schmelzen.

Elementaranalyse:

0.2051 g Substanz lieferten 0.1153 g Wasser (0.01281 g Wasserstoff), 0.3331 g Kohlensäure (0.09085 g Kohlenstoff).

	Gefunden	Theorie $C_6H_{10}O_5$
C	44.3	44.44 pCt.
H	6.2	6.17 »
O	49.5	49.39 »

Es ist mithin diese Substanz ein Saccharin. Diese Verbindung ist in Wasser sehr gut löslich, auch in Alkohol; aber wenig löslich in Aether, so dass man sie aus den wässrigen Lösungen keineswegs mittelst Aether ausschütteln kann. Obzwar es in Wasser sehr leicht löslich ist, krystallisiren Tropfen selbst nicht sehr concentrirter Lösungen auf einer Glasscheibe sehr rasch zu centrisch zusammengestellten Nadeln.

Wässerige Lösungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links.

5.005 g $C_6H_{10}O_5$ in 46.6467 g Wasser aufgelöst, $d^{15}_{4} = 1.0325$, $\alpha_D = -7.82$ $[\alpha]_D = -39.08°$,
eine andere Partie

4.2196 g in 46.9295 g Wasser, $d^{20}_{4} = 1.0215$ $\alpha_D = -6.58$ im 2 dcm Rohre $[\alpha]_D = -39.04°$.

Silberlösungen werden rasch zu metallischem Silberspiegel reducirt, Jod und Natron geben Jodoformreaction. Dieses Saccharin ist ein Lacton, welches nur sehr schwierig mit kohlensauren Metalloxyden und Wasser Salze der entsprechenden Säure bildet. Das Kalksalz ist krystallinisch, das Kupfersalz ist grün und schmierig amorph, alle diese Salze enthalten viel unverändertes Lacton, wenn man sie krystallisiren lässt.

Trotzdem das Studium dieser Verbindung nicht abgeschlossen ist und die Reductionsproducte mit Jodwasserstoff keine Winke zur Erkennung der Constitution gewähren, ist die Bildung einer Verbindung mit sechs Kohlenstoffatomen, welche dem Metasaccharin Kiliani's äusserst ähnlich ist, sehr lehrreich. Es deutet die aldehydische Natur des Zuckers an. Ich schlage nochmals den Namen Rhamnose vor.

Ich erlaube mir nächstens ausführlicher über dieses Lacton, welches ich Rhamnosesaccharin unterdessen nenne, zu berichten. Es schreitet allerdings meine Arbeit nur langsam fort, weil mir wöchentlich nur wenige Stunden zur Verfügung stehen.

In einer Abhandlung (Rayman und Kruis, J. Bull. soc. chim. (2), 48, 632) haben wir gezeigt, dass die wasserfreie Rhamnose die Ebene des polarisirten Lichts noch links drehe, sobald nur Aethylalkohol als Lösungsmittel zugegen ist. Wir haben eine Hypothese aufgestellt:

Indem die Rhamnose ein Molekül Wasser energisch bindet, muss sie in wässerigen Lösungen die Gruppe $C_5H_{11}O_4 . CH<^{OH}_{OH}$ enthalten, wo die Gruppe $C_5H_{11}O_4$ das asymetrische Kohlenstoffatom birgt, welches die Rotation nach rechts verursacht. Löst man diese Zuckerart in Alkohol, so bildet sich theilweise $C_5H_{11}O_4CH<^{OC_2H_5}_{OH}$ ein Alkoholat, welches eine neue asymmetrische Gruppe enthält. Es kann nun diese Gruppe entweder in derselben Richtung drehen, wie die ursprüngliche Zuckerart, oder aber sie kann entgegengesetzt drehen. Ist Wasser zugegen, so wird dieses Alkoholat theilweise dissociirt, und es muss der variirende Werth für $[\alpha]_D$ als ein Maass des Grades dieser Dissociation betrachtet werden. Wir haben nun gemeinschaftlich mit Hrn. J. Kruis auch Lösungen in anderen Alkoholen optisch untersucht.

Methylalkoholische Lösungen. In Methylalkohol ist die krystallinische Rhamnose $C_6H_{12}O_5 . H_2O$ sehr gut löslich (etwa 54 Th. Zucker in 100 Th. Alkohol. Genau kann diese Zahl nicht angegeben werden, weil bei dem Verdampfen des Alkohols etwas Wasser mitentweicht).

16.9034 g Zucker, 1.8552 g Krystallwasser wurde in Methylalkohol gelöst, so dass die Lösung in 100 g 19.06 = p $C_6H_{12}O_5$ enthielt, d_4^{20} = 0.8842 = α_D = — 3.57° (bei 200 mm langer Schicht)

$$[\alpha]_D = -10.59°.$$

Setzt man Wasser zu: in 100 g Lösung 17.153 g $C_6H_{12}O_5$, 11.883 g Wasser und 70.963 g CH_4O, d_4^{20} = 0.9017, α_D = — 1.26

$$[\alpha]_D = -4.17°.$$

Aethylalkoholische Lösungen: 2.5981 g $C_6H_{12}O_5$ mit 0.2569 g Krystallwasser, mit Aethylalkohol im Ganzen P + E = 40.7970 g, d_4^{20} = 0.8176, α_D = — 1°

$$[\alpha]_D = -10.65°.$$

Der Maximalwerth bei unseren letzten Versuchen war

$$[\alpha]_D = -10.69°.$$

Isobutylalkoholische Lösung: 2.9955 g kryst. Rhamnose (enthaltend 2.6993 g $C_6H_{12}O_5$) ist in Isobutylalkohol aufgelöst worden. P + E = 41.2578 g, d_4^{20} = 0.8225, α_D = — 1.13°

$$[\alpha]_D = -10.50°.$$

Amylalkolische Lösung. Der Alkohol rotirt selber links, d_4^{20} = 0.8106, in einer Schicht von 200 mm α_D = — 5.80°, woraus sich berechnet $[\alpha]_D$ = — 3.57°.

1.5322 g Zucker (1.3807 g $C_6H_{12}O_5$) in Amylalkohol aufgelöst (P + E = 63.6679 g) bei 200 mm Schicht α_D = — 6.37°.

Alle alkoholischen Lösungen drehen die Polarisationsebene der Rhamnose nach links, Wasser stört diese Drehung. Man müsste bei allen diesen Lösungen möglichst gleichförmig arbeiten, um die hier angegebenen Maximalwerthe der Linksdrehung zu erzielen.

Um unsere Hypothese experimentell prüfen zu können, haben wir eine amylalkoholische Lösung der krystallinischen Rhamnose $C_6H_{12}O_5 . H_2O$ eine Zeit lang am Rückflusskühler erhitzt und dann destillirt. Es hat sich im Destillat eine wässerige Schicht abgeschieden. Der Rückstand wurde noch eine Zeit lang im Oelbade bei der Temperatur des Siedepunktes des Amylalkohols erwärmt und dann einige Wochen unter dem Exsiccator aufgestellt. Durch einen Krystall des Zuckers sollte Krystallisation eingeleitet werden. Es haben sich keine Krystalle gebildet, die syrupöse Masse war in Aether vollständig löslich, trotzdem dass weder krytallinische noch wasserfreie Rhamnose in Aether löslich sind. Aus dieser Lösung konnte nach Zusatz von Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Aethylacetat, Xylol nichts abgeschieden werden.

Die ätherische Lösung wurde verdunstet, bis zu 140° (11° oberhalb des Siedespunktes des Alkoholes) erwärmt und der Syrup analysirt:

0.2140 g Substanz lieferten 0.1769 g Wasser (0.01965 g Wasserstoff), 0.4097 g Kohlensäure (0.11175 g Kohlenstoff):

	Berechnet für $C_5H_{11}O_4 . CH(OC_5H_{11})(OH)$	Gefunden
C	52.38	52.22 pCt.
H	9.52	9.18 »
O	38.09	38.60 »

Auf Grund dieser Beobachtung ist die Bildung von Alkoholaten sehr wahrscheinlich. Bei unserer Zuckerart wirken nun diese Alkoholradicale störend entgegen der Rotation des ursprünglichen Moleküls. Bedenkt man, dass bei der Berechnung der specifischen Drehung das Gewicht der wasserfreien Rhamnose und nicht des Alkoholates fungirte, so scheint die Störung umgekehrt proportional dem Radicalgewicht zu sein. Hr. Prof. V. Ströchel und ich haben das Studium der optischen Eigenschaften der Mandelsäureester aufgenommen, um zu Werthen zu gelangen, die vergleichbar wären, denn der dissociirende Einfluss des Wassers lässt den obigen Zahlen nicht absoluten Werth beilegen.

Solche Alkoholate lassen sich auch bei anderen Zuckerarten vermuthen, und es kann bei anderen die Alkoholatgruppe in demselben Sinne drehen, wie der ursprüngliche Zucker. So schreibt Hr. G. Horsin-Déon (Bull. soc. Paris 32, 123):

»dans l'alcool faible le glucose possède un pouvoir rotatoire plus élevé, que dans l'eau, et plus alcoolique est le dissolvant, plus élevé est le pouvoir rotatoire. Enfin dans l'alcool absolu, son pouvoir rotatoire est presque doublé et égal justement à celui, qu'il possède au moment de sa dissolution dans l'eau, et sans rétrogradation«.

Laevulose scheint keine Alkoholate bilden zu können.

Im letzten Hefte des Journales der russischen chem. Gesellschaft (T. XX, pag. 238) hat Hr. B. Sorokin über Anilide der Glykosen berichtet und als Resumé seiner Arbeit die Worte beigefügt: »Alle Abkömmlinge der Glykosen, welche durch Substitution der Laktonkette sich bilden, zeigen Linksdrehung. Die Ausnahme bildet das Phenolglykorid«, welches nach Michael rechts dreht. Hr. Sorokin hat neue Formeln für Glykosen vorgeschlagen, welche die Laktonconstitution besitzen in der 1. 4. Bindung. Somit ist die Aldehydgruppe nach unseren Anschauungen mit der Laktonbindung der HHrn. Tollens und Sorokin vergleichbar. Die Bedeutung des Satzes scheint demnach nicht allgemein zu sein, es scheint vielmehr, dass, falls die Alkoholate einer Zuckerart rechts drehen, die Anilide eine Linksdrehung aufweisen, falls die Alkoholate links drehend sind, die

Verbindungen mit aromatischen Basen rechts drehen. Hr. Em. Fischer hat nämlich für die Phenylhydrazinverbindung der Rhamnose Drehung nach rechts beobachtet, während die Hydrazinverbindungen der Dextrose Galaktose und des Milchzuckers linksdrehend sind. (Diese Berichte XX, 2569.)

---

379. P. Melikoff und N. Zelinsky: Ueber Glycidsäureester.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Behufs Feststellung der chemischen Natur der Glycidsäuren war es von grossem Interesse die Aether dieser Säuren darzustellen und zu untersuchen. Dieses Interesse ist um so grösser, da der Aethyläther der Glycidsäure seiner chemischen Zusammensetzung nach als isomerer Körper mit dem in freiem Zustande noch nicht isolirten Formylessigäther und dem wenig beständigen Pyrotraubensäureäthyläther erscheint. Die entsprechenden Ester der α- und β-Methylglycidsäuren erscheinen aber als isomer mit Acetessigester.

Diese Ester erhielten wir durch die Einwirkung von Jodäthyl auf die entsprechenden Silbersalze.

Aethyläther der Glycidsäure.

Das Kaliumsalz der Glycidsäure erhielten wir aus β-Chlormilchsäure, die nach Erlenmeyer's Methode dargestellt wurde, durch Oxydation von β-Monochlorhydrin mit Salpetersäure[1]). Dieses Kaliumsalz wurde durch doppelte Umsetzung mit salpetersaurem Silber in das Silbersalz übergeführt, auf welches wir, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, Jodäthyl in etwas grösserer Menge, als es nach der Theorie erforderlich ist, einwirken liessen. Dabei ist zu bemerken, dass ein bedeutender Ueberschuss von Jodäthyl vermieden werden muss, da sich sonst Producte directer Verbindung von Jodäthyl mit Glycidsäureester bilden können.

Zur Mässigung der Reaction fügten wir zum Silbersalz eine solche Menge von absolut trocknem Aether hinzu, dass sich eine breiartige Masse bildete, und nachher gossen wir allmählig die entsprechende Menge von Jodäthyl hinzu und erhitzten dieses Gemisch einige Stunden hindurch auf dem Wasserbade. Nach Beendigung der Reaction fügten wir noch etwas Aether hinzu und filtrirten vom Jodsilber ab. Nach

---

[1]) E. Erlenmeyer, Organische Chemie, 651.

Verdunsten des Aethers wurde das zurückgebliebene Oel der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmasse bei 160—166° überging. Nach wiederholter Fractionirung ging der Aethyläther der Glycidsäure von 161—163° (uncorr.) über. Dieser Aether stellt eine farblose, leichtbewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, von angenehmem Geruch, der etwas an Malonsäureäthyläther erinnert.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.112 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2128 g Kohlensäure und 0.0694 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_3$
C	51.81	51.72 pCt.
H	6.88	6.89 »

Dampfdichtebestimmung:

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach Victor Meyer's Methode in Anilindampf ausgeführt und ergab das folgende Resultat:

0.0634 g Substanz verdrängten 13.5 ccm Luft bei 16° C. und 757 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_3$
Dichte	3.94	4.02

Specifisches Gewicht:

Gewicht des Aethers im Pyknometer . . . 0.6537 bei 21.6° C.
» » Wassers » » . . . 0.5960 » 21.6° C.

Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht bei 21.6 C. bezogen auf Wasser bei derselben Temperatur zu 1.0968 und specifisches Gewicht bei 21.6°, bezogen auf Wasser bei 4° C. zu 1.0933.

Der α-Methylglycidsäureäthyläther bildet sich in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine äquivalente Menge von Silbersalz und stellt eine Flüssigkeit dar, die in Wasser unlöslich ist, besitzt einen charakteristischen Aethergeruch und siedet bei 162—164° C.

Die Analyse:

0.2725 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5519 g Kohlensäure und 0.1882 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
C	55.23	55.38 pCt.
H	7.67	7.69 »

Dampfdichtebestimmung:

0.0544 g Substanz verdrängten 9.9 ccm Luft bei 14° und 766 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
Dichte	4.51	4.5

Specifisches Gewicht:

Gewicht des Aethers im Pyknometer . . . 1.1734 bei 15° C.
» » Wassers » » . . . 1.1126 » 15° C.
» » Aethers » » . . . 1.1906 » 0° C.
» » Wassers » » . . . 1.1141 » 0° C.

Demnach ist das specifische Gewicht des α-Methylglycidsäureäthyläthers bei 15° C. = 1.0546 und bei 0° C. = 1.0686. Auf Grund dieser Ergebnisse beträgt der Ausdehnungscoëfficient 0.000885.

Der β-Methylglycidsäureäthyläther wird bei denselben Bedingungen wie der vorhergehende erhalten und stellt auch eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, die bei 172—174° siedet und einen angenehmen Geruch hat:

Die Analyse:

0.3167 g Substanz gaben 0.6397 g Kohlensäure und 0.2177 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
C	55.08	55.38 pCt.
H	7.63	7.69 »

Dampfdichtebestimmung:

0.0442 g Substanz verdrängten 8 ccm Luft bei 16° C. und 766 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
Dichte	4.58	4.5

Specifisches Gewicht:

Gewicht des Aethers im Pyknometer	. . .	1.172	bei 15° C.
» » Wassers » »	. . .	1.1126	» 15° C.
» » Aethers » »	. . .	1.1874	» 0° C.
» » Wassers » »	. . .	1.1141	» 0° C.

Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht bei 15° C. zu 1.0534 und bei 0° C. zu 1.0658. Demnach ist der Ausdehnungscoëfficient 0.000785.

Der α-β-Dimethylglycidsäureäthyläther wird gewonnen aus dem entsprechenden Silbersalze der α-β-Dimethylglycidsäure und stellt auch eine sehr charakteristische, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, die bei 177—178° und 760 mm Druck siedet:

Die Analyse:

0.1422 g Substanz gaben 0.3032 g Kohlensäure und 0.1075 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
C	58.15	58.33 pCt.
H	8.39	8.33 »

Dampfdichtebestimmung:

0.0428 g Substanz verdrängten 7.3 ccm Luft bei 16.5° und 752 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
Dichte	4.97	4.99

Specifisches Gewicht:

Gewicht des Aethers im Pyknometer	. . .	1.1404	bei 15° C.
» » Wassers » »	. . .	1.1126	» 15° C.
» » Aethers » »	. . .	1.1560	» 0° C.
» » Wassers » »	. . .	1.1141	» 0° C.

Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht bei 15° C. = 1.0250 und bei 0° C. = 1.0377. Der Ausdehnungscoëfficient beträgt 0.000827.

Alle diese Ester verseifen sich schon in der Kälte sehr leicht durch Kalilauge. Die alkoholische Lösung der Glycidsäureester, mit Eisenchlorid versetzt, giebt keine farbigen Reactionen.

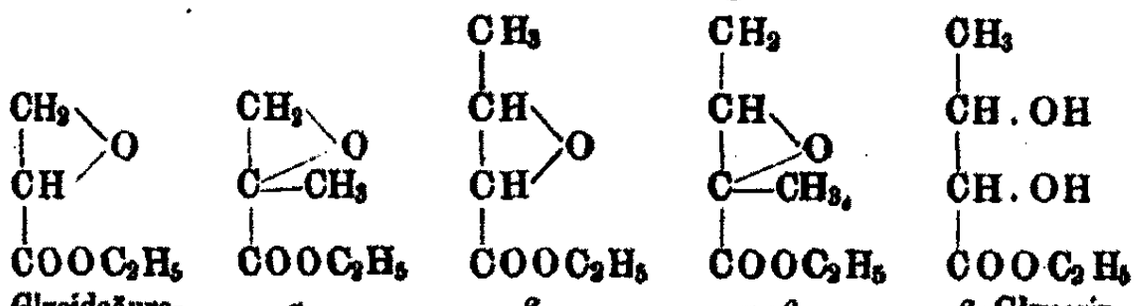
Da der Eine von uns[1]) aus den Glycidsäuren entsprechende Homologe der Glycerinsäure erhielt, so war es von Interesse, auch die Aether dieser Homologen darzustellen. Bis jetzt haben wir β-Methylglycerinsäureäthyläther erhalten nach der allgemeinen Methode aus den Silbersalzen. Der β-Methylglycerinsäureäthyläther siedet unter theilweiser Zersetzung bei 225—230° C., löst sich leicht in Wasser, wobei das Wasser eine saure Reaction erhält.

Die Analyse:

0.2148 g Substanz gaben 0.3812 g Kohlensäure und 0.1592 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}O_4$
C	48.65	48.4 pCt.
H	8.11	8.25 »

Die von uns erhaltenen Ester haben folgende Structur:



Glycidsäureäthyläther — α... — β... — α-β... — β-Glycerinsäureäthyläther

Gegenwärtig sind wir mit der näheren Untersuchung über das Verhalten dieser Ester zu verschiedenen chemischen Agentien beschäftigt.

Odessa, Universitäts-Laboratorium.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 234, 197.

380. E. Holzmann: Ueber die Thioderivate einiger secundärer und tertiärer aromatischer Amine.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Wie ich unlängst mitgetheilt habe[1]), wirkt der zweifache Chlorschwefel auf das Dimethylanilin ganz nach Art des gewöhnlichen Chlorschwefels ein, also in der Hauptsache unter Bildung eines Thiodimethylanilins.

Offenbar die gleiche Base ist übrigens von Tursini schon vor einigen Jahren[2]) aus dem persulfocyansauren Anilin durch Erhitzen dargestellt und als »Tetramethylthioanilin« beschrieben worden.

Tursini erhielt diese Thioverbindung in Krystallen von zunächst gelblicher Färbung, welche beim Umkrystallisiren nicht verschwand, sich aber durch ein Reductionsgemisch (Zinnsalz und Salzsäure) entfernen liess, wobei etwas Schwefelwasserstoff entwich.

Versuche, mein in lichtgelben Nadeln krystallisirtes Thiodimethylanilin nach obigem Verfahren zu entfärben, waren, obschon sich gleichfalls etwas Schwefelwasserstoff bildete, doch ohne allen Erfolg; auch der Schmelzpunkt der Verbindung blieb nach wie vor 123.5°, während Tursini für sein Präparat 125° angiebt.

Ich habe bereits früher (l. c.) erwähnt, dass Silbernitrat auf das Thiodimethylanilin entschwefelnd einwirkt.

Hierbei entsteht ein:

Oxydimethylanilin.

Zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Thiodimethylanilin, der man etwas Ammoniak beifügte, um bei der Entschwefelung sich bildende Salpetersäure zu neutralisiren, wurde eine ebenfalls alkoholisch-ammoniakalische Lösung von 2 Mol. Silbernitrat gesetzt.

Anfangs, bei gewöhnlicher Temperatur, färbt sich die Flüssigkeit sehr wenig braun, erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich viel Schwefelsilber aus und nach circa einstündigem Kochen ist die Entschwefelung vollständig.

Das Filtrat vom Silbersulfid bildete eine dunkelbraune Flüssigkeit, die stark eingedampft wurde. Beim Erkalten krystallisirten braungefärbte Nädelchen aus.

Ich habe alles in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, mit Thierkohle versetzt und erhitzt. Die Entfärbung der Lösung bot ziemliche Schwierigkeiten; sie ist erst durch wiederholtes Kochen mit frischer Thierkohle, unter jeweilen darauf ausgeführter Filtration, vollständig gelungen. Auf Zusatz von Ammoniak zur farblosen Flüssig-

---

[1]) Diese Berichte XX, 1640.

[2]) Diese Berichte XVII, 587.

keit entsteht ein hellgelber, flockiger Niederschlag. Ich habe denselben mit Wasser gut gewaschen und dann aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. Schon die erste Krystallisation lieferte farblose, ziemlich grosse, sternförmig gruppirte Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 119°.

Beförderlich wird so verfahren, dass man zur warmen alkoholischen Lösung des Oxykörpers etwas Wasser setzt; es scheiden sich bald und reichlich schöne Nädelchen aus.

Das Analysenergebniss stimmte auf die Formel eines Monoxydimethylanilins:

$$C_{16}H_{20}N_2O = \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagup \quad O \quad \diagdown \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	75.04 pCt.
H	7.81	7.90 »
N	10.94	11.51 »

Offenbar hat folgende Reaction stattgefunden:

$$S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + Ag_2O = Ag_2S + O[C_6H_4N(CH_3)_2]_2.$$

Ich erhielt auf 4 g Thiodimethylanilin 3.40 g Schwefelsilber statt 3.90 g, und geht somit die Entschwefelung ziemlich glatt vor sich.

Die reine Base ist luftbeständig. Sie schmilzt bei 119° zu einer klaren Flüssigkeit, entlässt gegen 220—240° geringe Mengen eines nach Dimethylanilin riechenden Oels, später tritt zunehmende Dunkelfärbung, sowie ein zähflüssiger Zustand ein, und zuletzt — weit oberhalb 300° — bläht sich die Substanz plötzlich stark auf und verkohlt vollständig.

In Wasser ist das Monoxydimethylanilin gar nicht, in kaltem Weingeist, Aether oder Benzol nur spärlich löslich, dagegen erheblich in den warmen Flüssigkeiten.

Von concentrirten und verdünnten Säuren wird die Oxybase leicht aufgenommen, aber ihre Salze krystallisiren nicht und hinterbleiben beim Abdunsten der Lösungen über concentrirter Schwefelsäure als dicke Syrupe.

Nur ein Platindoppelsalz und Pikrat konnten in festem Zustande erhalten werden.

Platindoppelsalz.

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren, weingeistigen Lösung des Oxydimethylanilins in hellgelben, scheinbar amorphen, doch mikrokrystallinischen Flocken ab, welche mit Alkohol und Aether gewaschen wurden.

Der Platingehalt der exsiccatortrockenen Substanz entsprach denjenigen nach der Formel: $O[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2H_2PtCl_6$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.88	29.63 pCt.

Das Chlorplatinat löst sich nicht in kaltem, nur schwer in heissem Alkohol und spärlich unter brauner Farbe in kochendem Wasser.

Pikrat.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Monoxybase mit Pikrinsäure, so entsteht sofort ein gelber, fein krystallinischer Niederschlag.

Pikrinsäuregehalt nach Formel:

$$O[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Berechnet	Gefunden
64.14	64.31 pCt.

Das Pikrat schmilzt unter Bräunung bei 150°. In kaltem Alkohol und Benzol löst es sich nur spärlich, in warmem Alkohol reichlich und leicht in warmem Benzol, aus dem es in kleinen Nadeln anschiesst. Kochendes Wasser wirkt dissociirend.

Auf Platinblech erhitzt, verpufft das Pikrat unter Ausstossen gelber Dämpfe und lässt viel Kohle zurück.

Die beste Ausbeute an Monoxydimethylanilin, 50 pCt. vom Gewicht der angewandten Thiobase, erhielt ich bei einstündigem Erwärmen dieser mit Silbernitrat in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Bei längerer Operationsdauer entstehen dunkle, unerquickliche, secundäre Producte, und die Ausbeute an Oxybase geht sehr zurück.

Nitrirung und Bromirung des Oxydimethylanilins.

Durch die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure oder von Kaliumnitrat und concentrirter Schwefelsäure bei guter Kühlung auf das Monoxydimethylanilin, dann Wasserzusatz u. s. w., erhielt ich einen zähflüssigen, gelben Nitrokörper, der sich aus keinem Lösungsmittel krystallisiren liess.

Dieser Körper lieferte bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure eine braune bis schwarze ölige Base, welche aus ihrer Lösung in Alkohol durch Chlorwasserstoff als ein festes, braunes Salz gefällt wurde, das jedoch bald in eine zähe und ganz dunkle Masse überging.

Brom und Oxydimethylanilin reagiren wohl leicht, aber nicht in der gewünschten Weise. Setzt man zu der Lösung der Oxybase in Schwefelkohlenstoff langsam Brom, so scheidet sich sofort ein tiefbrauner, amorpher Körper aus, der aus den üblichen Lösungsmitteln, als Alkohol, Benzol oder Petroläther, nicht krystallisirt oder gereinigt werden konnte.

Bei einem andern Versuch wurde ein mit Bromdampf beladener Luftstrom langsam durch eine gut gekühlte Schwefelkohlenstofflösung des Oxydimethylanilins geleitet. Es schied sich die nämliche tiefbraune, amorphe Substanz aus. In Eisessiglösung verlief die Reaction nicht besser.

Zersetzung von Monoxydimethylanilin mit concentrirter Salzsäure.

Obige Substanzen sind 5 Stunden auf 200° erhitzt worden. Die schwarze, theilweise feste, theilweise flüssige Masse war von weissen, feinen Krystallen durchsetzt. Beim Oeffnen des Rohres fand sich ziemlicher Druck vor, und das ausströmende Chlormethyl färbte eine Flamme ausgesprochen grün.

Der dunkle Rohrinhalt wurde mehrmals mit verdünnter, warmer Salzsäure ausgezogen, die Lösung stark eingedampft und mit überschüssiger Natronlauge vermischt. Es schieden sich nach Anilin riechende Oeltropfen aus, die sich als solches erwiesen. Mit Chlorkalk trat die bekannte Violettfärbung ein; auch erhielt ich mit Essigsäureanhydrid die charakteristisch blättrig krystallisirte Acetylverbindung mit dem Schmelzpunkt bei 112—113°. Ungelöst blieb im Versuchsrohr eine kohleartige, harte Masse.

Thiodiäthylanilin.

Ebenso heftig wie auf das Dimethylanilin wirkt der zweifach Chlorschwefel auch auf die entsprechende Diäthylverbindung ein. Die Reaction muss durch ein Verdünnungsmittel — Benzol oder besser Petroläther — gemässigt werden.

Ich löste Diäthylanilin und Chlorschwefel im Verhältniss von 4 Molekülen auf circa 1 Molekül, je im 8—9 fachen Volumen Petroläther, kühlte gut und setzte letzere Lösung in kleinen Portionen zur ersteren. Sofort schied sich eine gelbgrüne, flockige Masse aus, die bei Zusatz von allem Sulfodichlorür schön grün wurde.

Mittelst der Pumpe wurde der Niederschlag von beigemengtem Petroläther befreit. Derselbe, in der Hauptsache eine Mischung von Schwefelbase und salzsaurem Diäthylanilin, färbt sich beim Liegen an der Luft rasch dunkel, wird zäh und verschmiert.

Ich habe ihn daher sofort mit überschüssiger Salzsäure behandelt, in der er sich nahezu vollständig löste. Beim Uebersättigen mit Alkali bildete sich ein dicköliger Niederschlag.

Das noch unveränderte Diäthylanilin ist nach Zugabe von viel Wasser durch anhaltendes Kochen entfernt worden. Unflüchtig war ein gelbes Oel, welches beim Erkalten nicht vollständig erstarrte.

Am besten wird diese Substanz von der wässrigen Flüssigkeit mittelst eines feinen Drahtnetzes getrennt, dann mit etwas warmem Weingeist ausgezogen, welcher schmierige Theile entfernt und einen nicht mehr intensiv gelb tingirten und ganz festen Körper zurücklässt.

Ich habe diesen Körper in warmem Weingeist gelöst und mit Thierkohle andauernd gekocht. Das hellgelb gefärbte Filtrat schied beim Erkalten viele krystallinische Flocken ab, die beim Umkrystallisiren aus heissem Weingeist, abermals mit Benutzung von Thierkohle, in gelbliche, einheitlich nadelige und sternförmig gruppirte Krystalle übergingen. Diese schmolzen unveränderlich bei 79.5—80°.

Ihre Analyse stimmte auf ein Monothiodiäthylanilin:

$$S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2.$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	73.18	72.55	—	pCt.
H	8.54	8.79	—	»
S	9.74	—	10.22	»

Bildungsgleichung der Thiodiäthylbase:

$$4C_6H_5.N(C_2H_5)_2 + SCl_2 = 2C_6H_5.N(C_2H_5)_2.HCl + S\begin{matrix} C_6H_4.N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4.N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$$

Das Thiodiäthylanilin löst sich gar nicht in Wasser, spärlich in kaltem, aber reichlich in warmem Alkohol, Aether, Benzol oder Eisessig. Beim starken Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlebildung.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz des Thiodiäthylanilins liessen sich nicht krystallisiren; sie blieben aus ihren Lösungen über Schwefelsäure als dicke Oele zurück und färbten sich bald braun.

Dagegen bilden das Chlorplatinat und Pikrat feste, scheinbar amorphe aber in der That mikrokrystallinische Körper.

Platindoppelsalz.

Durch Platinchlorid entsteht in der Lösung der Thiobase in salzsäurehaltigem Alkohol sofort ein gelber, flockiger Niederschlag, der mit Alkohol und Aether gewaschen wurde.

Der Platingehalt der bei 100° getrockneten Verbindung entsprach demjenigen nach der Formel: $S[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2.H_2PtCl_6$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.28	25.97 pCt.

Das Platindoppelsalz löst sich in Wasser gar nicht, sehr spärlich in Alkohol. Bei circa 150° färbt es sich braun.

Pikrinsaures Thiodiäthylanilin.

Vermischte alkoholische Lösungen der Base und von Pikrinsäure werden trübe und scheiden beim Stehen einen krystallinischen gelben Körper aus, den ich durch Krystallisation aus heissem Alkohol in schwefelgelben, glänzenden, feinen Nädelchen erhalten habe. Diese schmelzen unter Dunkelfärbung bei 175°.

Pikrinsäuregehalt nach Formel:

$$S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Berechnet	Gefunden
58.17	58.33 pCt.

Mit heissem Wasser dissociirt sich das Pikrat. Alkohol, Aether und Benzol lösen es nur wenig in der Kälte und mässig bei Siedehitze.

Auf Platinblech erhitzt, verpufft es unter Bildung gelber Dämpfe.

Die Ausbeute an reinem krystallisirtem Monothiodiäthylanilin betrug circa 40 pCt. vom Gewicht des angewandten Dialkylanilins.

Mehr oder weniger Chlorschwefel zu nehmen als Eingangs mitgetheilt wurde, erwies sich als nachtheilig.

Oxydiäthylanilin.

Silbernitrat wirkt auf Thiodiäthylanilin ähnlich ein, wie auf die Methylverbindung, also unter Bildung von Oxydiäthylanilin und Schwefelsilber.

Angewandt alkoholisch-ammoniakalische Lösungen, die doppelt moleculare Menge Silbernitrat und Wasserbadwärme. Nach einer Stunde war die Entschwefelung vollständig. — Das braungefärbte Filtrat vom Schwefelsilber lieferte, stark eingeengt, kurze dunkle Nädelchen. — Ich setzte zum gesammten Rückstande verdünnte Salzsäure und verfuhr im Uebrigen, wie bei der Reindarstellung des Oxydimethylanilins (s. l. c.). Die schliesslich hellgelb erhaltene saure Lösung der Oxydiäthylbase schied mit Ammoniak gelbliche Flocken aus, die beim Umkrystallisiren aus warmem Weingeist mit etwas Thierkohle zuerst in lichtgelb gefärbte und bei wiederholter Krystallisation in farblose Nadeln übergingen. Durch etwas zur alkoholischen Lösung gesetztes Wasser wird die Krystallisation sehr beschleunigt.

Analysenergebniss gemäss Ausdruck: $O[C_6H_4 . N(C_2H_5)_2]_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	76.92	76.44	76.65 pCt.
H	8.98	8.88	8.86 »
N	8.98	9.02	— »

Das Oxydiäthylanilin schmilzt bei 89°, bräunt sich um circa 200°, wird gegen 250° zähflüssig und verkohlt dann plötzlich unter Ausstossen gelber, brenzlich riechender Dämpfe. In Wasser ist dieser

Oxykörper unlöslich. Von Alkohol, Aether und Benzol wird er in der Kälte nur spärlich, aber beim Erhitzen leicht gelöst.

Ganz reines Oxydiäthylanilin ist luftbeständig, wogegen anderes Präparat sich nach und nach dunkel färbte.

Verschiedene Salze der Oxydiäthylbase — so diejenigen mit Salzsäure und Schwefelsäure — wurden nur als Syrupe erhalten; dagegen sind das Pikrat und Platindoppelsalz feste, mikrokrystallinische Körper.

Platindoppelsalz.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung des Oxydiäthylanilins in salzsäurehaltigem Weingeist entsteht sofort ein gelber, flockiger Niederschlag. Derselbe wurde mit Alkohol und Aether gewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet.

Sein Metallgehalt entsprach der Formel:

$$O[C_6H_4 . N(C_2H_5)_2]_2 . H_2PtCl_6.$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.91	27.01 pCt.

Das Chlorplatinat zersetzt sich wenig oberhalb 100°. In warmem Alkohol und Aether ist es spärlich löslich.

Pikrat.

Vermischte Lösungen der Base und von Pikrinsäure in Alkohol oder Eisessig erzeugen sofort einen gelben, fein krystallinischen Niederschlag, der aus Alkohol rein krystallisirt wurde.

Die Pikrinsäurebestimmung führt zur Formel:

$$O[C_6H_4 . N(C_2H_5)_2]_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Berechnet	Gefunden
59.48	59.16 pCt.

In heissem Alkohol, Petroläther oder Eisessig ist das Pikrat nur spärlich, in den kalten Flüssigkeiten kaum löslich. Bei 140° bräunt es sich, aber es schmilzt erst gegen 174° zu einem dunklen, leicht beweglichen Liquidum, welches bei weiterer Temperaturerhöhung zähe und schwarz wird. Auf dem Platinblech verpufft das Pikrat.

Die Ausbeute an Oxydiäthylanilin bei verschiedenen Versuchen war eine verschiedene; sie hängt von der Zeitdauer des Erwärmens ab. Bei zu langer Dauer tritt Verschmierung ein, bei zu kurzer ist die Entschwefelung nicht vollständig. Am besten wird die oben angegebene Zeit eingehalten; ich erhielt so 45—50 pCt. Oxybase vom Gewicht des Thiodiäthylanilins.

Dithiodiphenylamin.

Zweifach und einfach Chlorschwefel wirken auch auf das Diphenylamin leicht ein.

Zuerst die Versuche mit dem einfach Chlorschwefel.

Ich habe zu einer Lösung von 10 g Diphenylamin in überschüssigem Petroläther langsam und bei guter Kühlung eine ebensolche Lösung von 2.5 g des Chlorschwefels (molecularer Verhältniss 3 : 1) gesetzt. Sofort schied sich ein gelber flockiger Körper ab, den ich an der Saugpumpe abfiltrirte. Dieser Körper färbte sich wohl an der Luft grünlich, aber er wurde nicht zähflüssig und verschmierte nicht wie die Niederschläge aus Lösungen des Dimethyl- und Diäthylanilins.

Am besten wird der grünliche Körper in Benzol gelöst, mit Thierkohle versetzt und am Rückflusskühler anhaltend gekocht. Man filtrirt heiss. Das Filtrat scheidet beim Erkalten die erwartete und nur wenig lösliche Dithioverbindung in feinen, kleinen gelben Nadeln aus, welche direct und nach dem Umkrystallisiren bei 59 bis 60° schmelzen. — In der Mutterlauge der ersten Krystallisation befindet sich salzsaures Diphenylamin und noch eine kleine Menge obiger Substanz.

Das Dithiodiphenylamin lässt sich unschwer auch so reinigen, dass man zur benzolischen Lösung der rohen Verbindung in kleinen Portionen Petroläther setzt. Dieser fällt zuerst eine grüne schmierige Masse — in der Hauptsache eine Mischung von salzsaurem Diphenylamin mit etwas Dithiosubstanz — und scheidet darauf, im Ueberschuss angewandt, aus dem Filtrat ein gelbes Pulver ab, welches aus heissem Benzol in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 59—60° krystallisirt.

Die Analyse des Präparats stimmte auf die Formel:

$$C_{12}H_9NS_2 = S_2{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}NH\,.$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	62.34	61.82	—	pCt.
H	3.94	4.23	—	»
S	27.71	—	27.41	»

Offenbar entsteht das Dithiodiphenylamin im Sinne der Gleichung:

$$3\,{}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}NH + S_2Cl_2 = S_2{<}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}NH + 2\,(C_6H_5)_2NH\,.\,HCl\,.$$

Das Dithiodiphenylamin löst sich nicht in Wasser, nur sehr spärlich in kaltem Alkohol, Aether oder Benzol, aber reichlich in den erhitzten Flüssigkeiten. — Bei hoher Temperatur verkohlt die Dithioverbindung und entwickelt viel Schwefelwasserstoff.

Chlorwasserstoff fällt aus deren Lösung in wasserfreiem Benzol nur einen grünlichen Syrup.

Die salzsaure alkoholische Lösung der Thioverbindung giebt mit Platinchlorid einen tief schwarzen Niederschlag, und ebenso ist das pikrinsaure Salz ein wenig erquicklicher, schmutzig gelbgrüner Körper.

Die Ausbeute an Dithiodiphenylamin liess immer zu wünschen übrig. Sie betrug höchstens und nur bei der Schwefelung unter guter Kühlung 30 pCt. vom angewandten Diphenylamin.

Giebt man den einfachen Chlorschwefel rasch zu und ohne zu kühlen, so färbt sich die Reactionsmasse dunkler, es entsteht dann als Hauptproduct Monothiodiphenylamin und nicht die Dithioverbindung. Dieser Umstand mag die Ursache gewesen sein, dass Bernthsen nur ein einfach geschwefeltes Diphenylamin erhielt.

Thiodiphenylamin.

Diphenylamin und zweifach Chlorschwefel wurden im Verhältniss von 3 : 1 Molekül in Benzol gelöst, gut gekühlt und langsam zusammengebracht. Alsbald entstand ein hellgrüner, später dunkelgrün werdender, flockiger Niederschlag, den ich an der Saugpumpe abfiltrirt, mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und dann in Alkohol aufgenommen habe. Die ziemlich dunkle Lösung schlug beim Kochen mit Thierkohle ins Gelbe um; sie lieferte nach genügender Concentration gelbe kleine Blättchen, welche aus Alkohol nochmals umkrystallisirt und fast farblos erhalten wurden.

Dieser Körper schmilzt bei 180° und siedet gegen 370° genau so wie das Thiodiphenylamin, welches Bernthsen[1]) aus dem Diphenylamin sowohl mit Schwefel, als auch mit einfach Chlorschwefel dargestellt hat.

Dass in der That diese Verbindung $S(C_6H_4)_2 . NH$ entstanden war, bestätigte folgende Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
S	16.08	15.68 pCt.

Bildungsgleichung des Thiodiphenylamins:

$$3\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!NH + SCl_2 = S<\!\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!NH + 2\,(C_6H_5)_2NH\,.\,HCl.$$

Die Ausbeute an Thiodiphenylamin betrug nur 15—20 pCt. vom Gewicht des Diphenylamins oder 41—45 pCt. der theoretischen Menge. Abgesehen von unverändertem Diphenylamin enthielten die verschiedenen Mutterlaugen dunkle, unerquickliche und nicht näher untersuchte Producte.

---

[1]) Annal. d. Chem. 230, 75.

Methylthiodiphenylamin.

Methyldiphenylamin und zweifach Chlorschwefel wirken heftig auf einander ein.

Vorversuche ergaben als vortheilhaft, auf 1 Molekül des Chlorschwefels 3 Moleküle Methyldiphenylamin anzuwenden im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N(CH_3) + SCl_2 = S\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>NCH_3 + 2(C_6H_5)_2N(CH_3)HCl.$$

Ich vermischte die Methylbase und ebenso den Chlorschwefel mit dem circa 9 fachen Volumen Petroläther und setzte in solcher Lösung bei guter Kühlung zu 10 g der ersten Verbindung langsam unter tüchtigem Schütteln 2 g der zweiten.

Auf Zusatz der Chlorschwefellösung schieden sich sofort voluminöse, gelbe, später bräunlich werdende Flocken aus. Der an der Saugpumpe abfiltrirte, gewaschene und dann getrocknete Niederschlag wurde vom eingemischten salzsauren Methyldiphenylamin mit salzsäurehaltigem Wasser befreit. Ich suchte den braunen Rückstand in kochendem Alkohol aufzunehmen, in dem sich aber die Hauptsubstanz als fast unlöslich erwies, während alle Schmieren gelöst wurden. Die in der Wärme flüssige Substanz erstarrte beim Erkalten zu einem vollständig harten und schwefelgelben, im Innern fein krystallinischen Körper.

Dieser Körper löste sich unschwer in einer kochenden Mischung von Benzol und Alkohol und krystallisirte daraus in feinen hellgelben Nadeln vom unveränderlichen Schmelzpunkt 78—79°.

Seine Analyse stimmte auf ein Monothiomethyldiphenylamin: $C_{13}H_{11}NS = S(C_6H_4)_2NCH_3$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	73.24	73.04	73.07	—	—	pCt.
H	5.16	5.70	5.67	—	—	»
N	6.57	—	—	6.32	6.21	»
S	15.03	14.98	—	—	—	»

Der Krystallisations- und Schmelzverhältnisse des Methylthiodiphenylamins ist bereits gedacht worden. Stark erhitzt, färbt sich diese Verbindung braun, stösst gelben Dampf im Begleit von Schwefelwasserstoff aus, wird endlich über 360° schwarz und verkohlt.

Das Methylthiodiphenylamin löst sich gar nicht in Wasser, nur sehr spärlich in kochendem Alkohol und Aether, aber verhältnissmässig leicht in warmem Benzol.

Durch Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wird die Thioverbindung unschwer aufgenommen, aber die Lösungen lassen beim Abdunsten nur syrupöse Substanzen zurück, welche auch nach längerem

Stehen im Exsiccator nicht erstarren. Sogar aus der Lösung der Thiobase in wasserfreiem Benzol fällt trockener Chlorwasserstoff kein festes sondern syrupöses Salz. Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base eine schwarze, amorphe Fällung. Pikrinsäure giebt ein gelbbraunes theils festes, theils flüssiges Salz. Silbernitrat ist auf den Thiokörper ohne Einwirkung.

Mein Methylthiodiphenylamin stimmt mit der von Bernthsen[1]) aus Thiodiphenylamin, Jodmethyl und Holzgeist dargestellten Verbindung nicht überein. Diese Verbindung löst sich leicht in kochendem Alkohol, schmilzt um circa 20° höher, bei 99.3°, und destillirt, im Gegensatz zu meinem Präparat, beinahe unzersetzt über u. s. w., so dass keinesfalls identische sondern nur isomere Körper vorliegen.

Möglicherweise ist der Schwefel in der neuen Thioverbindung als Ursache der Isomerie nicht ausschliesslich an aromatischen Kohlenstoff gebunden, sondern nur halb und anderseits halb an den Kohlenstoff der Methylgruppe. In Betracht kommt hierbei namentlich die Untersuchung von Möhlau und Krohn[2]) über die Producte der Einwirkung des Schwefels auf methylirte Aniline.

Bernthsen theilt mit, dass bei der Reaction des Schwefels mit Methyldiphenylamin hauptsächlich Diphenylamin gebildet werde. Meine Versuche bestätigen durchaus dieses überraschende Resultat.

Ich erhielt beim mehrstündigen Erhitzen von 40 g Methyldiphenylamin und 13 g Schwefel (1 Molekül und nicht ganz 2 Atome) eine tiefbraune, bei Lufttemperatur nicht vollständig erstarrte Masse, von der ungefähr $^4/_5$ wenig unterhalb 300° als ein gelbes Oel destillirten, das bald krystallinisch gestand und aus Petroläther in farblosen Blättchen anschoss, welche den Schmelzpunkt 54°, überhaupt alle Eigenschaften, sowie die characteristischen Farbenreactionen des Diphenylamins zeigten und sicher dieser Körper waren.

Neben diesem Amin entstanden geringe Mengen einer bei circa 340° siedenden Substanz; oberhalb 400° ging ein dickes Oel über, zugleich verkohlte der geringe Destillationsrückstand und traten im Begleit von etwas Schwefelwasserstoff gelbe Dämpfe auf.

Versuche zur Ermittlung der Constitution des Thiodimethylanilins.

Ich habe verschiedene Versuche unternommen, um über die Stellung des Schwefels an den beiden aromatischen Kernen des Thiodimethylanilins zu den zwei Dimethylamidogruppen Aufschluss zu erhalten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 230, 88.
[2]) Diese Berichte XXI, 59.

Absicht war, die Thiobase durch Entschwefelung womöglich in geeignete Körper von bekannter Constitution überzuführen, um so über die Constitution auch der Base in's Klare zu kommen.

Monothiodimethylanilin und metallisches Kupfer.

Durch die Einwirkung von metallischem Kupfer auf Monothiodimethylanilin hoffte ich ein tetramethylirtes Diamidodiphenyl von bekannter Constitution zu erlangen.

Die Thiobase wurde mit der 10 fachen Menge von frisch reducirtem Kupfer (aus Kupferoxyd mit Leuchtgas reducirt) in einem Fractionskölbchen und dann im Oelbad, unter langsamem Durchleiten von Leuchtgas anhaltend auf 300° erhitzt. Nach einiger Zeit trat Schwärzung ein und es destillirte in beträchtlicher Menge Dimethylanilin über. Siedepunkt wie normal bei 190°.

Im Verlauf von 10—15 Stunden verschwand der Geruch nach Dimethylanilin beinahe ganz.

Die rückständige schwarze Masse (schwefelkupferhaltig) wurde mit Alkohol ausgekocht. Dieser liess auf dem Wasserbade nur sehr wenige, braune, schmierige Substanz zurück, welche noch Dimethylanilin enthielt.

Ich habe einen zweiten Versuch mit derselben Mischung von Thiobase und metallischem Kupfer im geschlossenen Rohr bei 300° ausgeführt und auch so viel Dimethylanilin erhalten.

Beim Erhitzen des Thiodiaethylanilins mit Kupfer entstand in reichlicher Menge Diaethylanilin.

Monothiodimethylanilin und Cuprochlorür.

Die drei theoretisch möglichen einfach gechlorten Dimethylaniline sind insgesammt bekannt, und es erschien als möglich, dass die oben genannten zwei Körper die eine dieser Verbindungen würden liefern können.

Das Monothiodimethylanilin wurde mit frisch dargestelltem und sehr stark überschüssigem Cuprochlorür unter Verschluss mehrere Stunden auf 150—160° erhitzt. Die compacte völlig schwarze Reactionsmasse war hie und da mit weissen Krystallen durchsetzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich kein Druck, aber ein saurer, sehr widerwärtiger und an faulenden Meerrettig erinnernder Geruch; Salmiakgeist brachte weisse Dämpfe hervor.

Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt und die erhaltene, tief braune Lösung eingedampft; sie liess eine schwarze zähflüssige Masse ohne basische Eigenschaften zurück, aus der kein verwendbarer Körper abzuscheiden war.

Versuche, ob Cuprochlorür auf in Benzol gelöstes und im Einschmelzrohr erhitztes Thiodimethylanilin nicht glatter einwirken würde, haben ein negatives Resultat ergeben.

Quecksilberdiphenyl und Monothiodimethylanilin.

A priori erschien als nicht unwahrscheinlich, dass das Quecksilberdiphenyl wohl manchem Thiokörper den Schwefel würde entziehen können, und war bei Anwendung speciell des Monothiodimethylanilins die Bildung eines Xenyldimethylamins sowie von Schwefelquecksilber zu erwarten.

Thiodimethylanilin und überschüssiges Quecksilberdiphenyl, im Rohr auf 130° erhitzt, blieben intact; aber bei 200° entstand innerhalb 2 Stunden viel Quecksilber und der übrige Rohrinhalt färbte sich stark braun. Schwefelquecksilber war nicht nachzuweisen.

Versuche zur Isolirung irgend einer gut charakterisirten Substanz aus der unerquicklichen Masse hatten keinen Erfolg.

Bei einem zweiten Versuch mit Thiodimethylanilin und Quecksilberdiphenyl in Xylollösung erfolgte um 180° keine Einwirkung; nach 8 stündigem Erhitzen auf 200—210° hatte sich wie früher Quecksilber ausgeschieden, dessen Menge bei erneutem 12 stündigem Erhitzen wieder auf 200° beträchtlich zunahm. Rückstand der Xylollösung eine dunkle, schmierige nicht verarbeitbare Masse.

Ein dritter Versuch wurde mit der Thiobase und Quecksilberdiphenyl allein im Anilinbad vorgenommen und das Erhitzen 7 Tage unterhalten. Nach zwei Tagen machte sich Quecksilber bemerkbar, dessen Ausscheidung langsam zunahm. Der Röhreninhalt war schliesslich wie bei Versuch 1 beschaffen.

Dimethylquecksilber und Monothiodimethylanilin.

Der Versuchszweck war hier die Darstellung des einen der drei möglichen Dimethyltoluidine, also eines Körpers von bekannter Constitution.

Berechnete Mengen von Quecksilberdimethyl und Thiodimethylanilin wurden zusammen 4 Stunden auf 150° erhitzt. Noch keine Reaction. Hierauf erhöhte sich die Temperatur auf 180—200°. Nach drei Stunden hatte sich viel metallisches Quecksilber gebildet. Der übrige auch flüssige Rohrinhalt war braun gefärbt. Beim Oeffnen des Rohres entwich viel Gas, eine Flamme wurde grünlich tingirt, auch trat ein sehr widerwärtiger, Kopfschmerzen verursachender Geruch auf.

Versuche um die Ausscheidung eines verwerthbaren Körpers waren erfolglos.

Dithiodiphenylamin und metallisches Kupfer.

Da das Thiodiphenylamin beim Erhitzen mit Kupfer entschwefelt und in Carbazol übergeführt wird [1]), so liess sich vermuthen, dass das Dithiodiphenylamin nicht weniger reactionsfähig sein würde.

Beim Erhitzen des Dithiokörpers mit überschüssigem Kupfer während 4 Stunden auf 250—260° trat Schwärzung ein. Der weingeistige Auszug der Reactionsmasse enthielt aber kein Carbazol, sondern ich habe neben noch unverändertem Dithiodiphenylamin nur Diphenylamin darstellen können.

Die Angabe von Goske über das Verhalten von Thiodiphenylamin und Kupfer kann ich übrigens bestätigen. Ich erhielt aus dieser Thioverbindung, nach dem von ihm beschriebenen Verfahren, mit leichter Mühe und sehr reichlich bei 238° schmelzendes reines Carbazol.

Aus Thiodiphenylamin dargestelltes Methylthiodiphenylamin und metallisches Kupfer.

Diese beiden Körper sollten, nach den Erfahrungen mit Kupfer und Thiodiphenylamin, unter Bildung von Schwefelkupfer und von Methylcarbazol auf einander wirken können. In der That entsteht aber nur Carbazol.

Das von Bernthsen [2]) aus Thiodiphenylamin, Jodmethyl und Methylalkohol dargestellte Methylthiodiphenylamin wurde in einer aufrechtstehenden Glasbirne mit viel überschüssigem Kupfer unter langsamem Einleiten von Leuchtgas während 4 Stunden zum Sieden erhitzt.

Die schwarz gewordene Masse habe ich mit Alkohol ausgekocht, aus dem beim Erkalten braun gefärbte Blättchen anschossen, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren weiss erhalten wurden.

Sie schmolzen nun wie das reine Carbazol bei 238° und ihr in den charakteristisch rothen Nadeln krystallirtes Pikrat bei 181°, während Graebe und Glaser den Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung des Carbazols zu 182° angeben.

Als ich mein Methylthiodiphenylamin vom Schmelzpunkt 78—79° mit überschüssigem, frisch reducirtem Kupfer in der oben beschriebenen Weise erhitzte, entstand weder Methylcarbazol noch Carbazol, sondern neben Schwefelkupfer reichlich Methyldiphenylamin vom Sdp. 282°.

Zusammenfassung.

Vor nicht langer Zeit habe ich mitgetheilt, dass zweifach Chlorschwefel und Dimethylanilin unter Bildung von gut charakterisirtem Monothiodimethylanilin, $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, aufeinander wirken. Merk-

---

[1]) Goske, diese Berichte XX, 232.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 230, 88.

würdiger Weise wird diese Thiobase ganz so, wie das Dithiodimethylanilin durch Silbernitrat unschwer entschwefelt und in Monoxydimethylanilin, $O[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ übergeführt, welches in central gruppirten und farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 119° krystallisirt. Die neue Oxybase ist in warmem Weingeist, Aether oder Benzol reichlich löslich.

Ihr Chlorplatinat, $O[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2 . H_2PtCl_6$, und Pikrat, $O[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2 . 2\,C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, bilden wenig lösliche, fein krystallinische Verbindungen.

Diäthylanilin und zweifach Chlorschwefel geben zusammen Monothiodiäthylanilin, $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, welches in gelben Nadeln bis Prismen krystallisirt, bei 79.5—80° schmilzt und in warmem Aether, Alkohol und Benzol sich ausgiebig löst. Mit Säuren vereinigt sich die Thiodiäthylbase, aber krystallisirte Salze waren nicht zu erhalten.

Das Chlorplatinat, $S[C_6H_4 . N(C_2H_5)_2]H_2PtCl_6$, und Pikrat, $S[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2 . 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, haben völlig ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Verbindungen des Monothiodimethylanilins.

Ganz nach Art letzterer Base reagirt mit Silbernitrat auch das Monothiodiäthylanilin, also unter Bildung von Oxydiäthylanilin, $O[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$, das in Nadeln krystallisirt und bei 89° schmilzt. Ist in warmem Weingeist, Aether und Benzol leicht löslich.

Das Chlorplatinat, $O[C_6H_4 . N(C_2H_5)_2]_2H_2PtCl_6$, und Pikrat, $O[C_6H_4 . N(C_2H_5)_2]_2 . 2\,C_6H_2(NO_2)_3OH$, erinnern durchaus an die entsprechenden Verbindungen des Oxydimethylanilins.

Diphenylamin reagirt mit Chlorschwefel unter Bildung von Dithiodiphenylamin, $S_2(C_6H_4)_2NH$, welches gelbe Nadeln bildet, bei 59—60° schmilzt und sich in warmem Alkohol, Aether oder Benzol leicht löst. — Krystallisirte Salze unerhältlich.

Zweifach Chlorschwefel und Diphenylamin liefern dasselbe Thiodiphenylamin, welches Bernthsen [1]) aus Diphenylamin und Schwefel erhalten hat.

Durch die Einwirkung von zweifach Chlorschwefel in Petrolätherlösung auf Methyldiphenylamin erhielt ich ein in gelben Nadeln krystallisirendes Methylthiodiphenylamin vom Schmelzpunkt 78—79°. — In kaltem Alkohol ist dieser Thiokörper gar nicht, in warmem Alkohol nur wenig löslich, dagegen verhältnissmässig leicht in kochendem Benzol. — Salze nicht zu erhalten.

Das von Bernthsen dargestellte Methylthiodiphenylamin aus Thiodiphenylamin, Jodmethyl und Methylalkohol stimmt in seinen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 230, 75.

Eigenschaften mit dem meinigen gar nicht überein und ist jedenfalls nur ein isomerer Körper.

Methyldiphenylamin und Schwefel liefern beim Erhitzen nicht, wie zu erwarten war, Methylthiodiphenylamin, sondern Diphenylamin.

Variirte Versuche, um das Monothiodimethylanilin in geeignete Körper von bekannter Constitution überzuführen und dadurch Aufschluss über dessen eigene Constitution zu erhalten, haben nicht zum Ziel geführt.

Beim Erhitzen obiger Thiobase mit metallischem Kupfer wurden in der Hauptsache Schwefelkupfer und Dimethylanilin erhalten.

Cuprochlorür lieferte mit der Base neben Schwefelmetall nur schwarze schmierige Körper.

Mischungen des Thiodimethylanilins mit Quecksilberdiphenyl oder Quecksilberdimethyl gaben kein Schwefelquecksilber, sondern es entstand metallisches Quecksilber in Begleit von dunkeln unerquicklichen Substanzen.

Thiodiphenylamin reagirt mit Kupfer, nach den Angaben von Goske und wie ich bestätigen kann, unter Bildung von Carbazol. Dithiodiphenylamin giebt aber unter identischen Umständen nicht Carbazol, sondern Diphenylamin.

Das Bernthsen'sche Methylthiodiphenylamin giebt mit metallischem Kupfer an Stelle des erwarteten Methylcarbazols nur Carbazol.

Mein isomeres Methylthiodiphenylamin (Schmelzpunkt 78—79°) lieferte unter gleichen Umständen Methyldiphenylamin.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

---

381. C. A. Bischoff: Ueber Orthodinitrostilbene.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des baltischen Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vorigen Jahre habe ich[1]) mitgetheilt, dass das Studium der Reduction der orthonitrobenzoylirten Malonsäureester mich veranlasst hat, die Halogenadditionsproducte des Orthodinitrostilbens auf Natriummalonsäureester einwirken zu lassen. Im Folgenden will ich über das Verhalten der hierbei neu gewonnenen Körper

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 110.

berichten, während die Beschreibung der Reductionsproducte der Benzoylverbindungen später erfolgen soll. Unter den letzteren fanden sich vier Verbindungen, welche allem Anschein nach durch Zusammentritt zweier Molekeln entstanden waren und demnach sich von einem *o*-Dinitrostilbendimalonsäureester ableiten liessen:

$$\begin{array}{l} \dot{N}O_2 \\ \dot{C}_6H_4\ COOC_2H_5 \\ \dot{C}H - CH.COOC_2H_5 \\ \dot{C}H - \dot{C}H.COOC_2H_5 \\ \dot{C}_6H_4\ \dot{C}OOC_2H_5 \\ \dot{N}O_2 \end{array}$$

Ich versuchte nun diesen Körper, vom Stilben ausgehend, darzustellen und seine Reductionsproducte mit den genannten zu vergleichen. Dabei bin ich indess einigen interessanten abweichenden Processen begegnet.

Als Ausgangsmaterial diente mir Orthonitrobenzylchlorid, welches die Direction der Farbwerke in Höchst mir mit grosser Liebenswürdigkeit zur Verfügung gestellt hat. Das genannte Chlorid war nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether in derben farblosen Prismen rein erhalten worden und zeigte den von Gabriel und Borgmann[1]) angegebenen Schmelzpunkt 48—49°. Nach den Untersuchungen Strakosch's[2]) war es wahrscheinlich, dass das Orthodinitrostilben analog dem Paradinitrostilben entstehen würde. Da unterdessen eine Notiz des Herrn Elbs[3]) erschienen war, nach welcher ihm die Ueberführung des *o*-Nitrobenzylchlorids in das *o*-Dinitrostilben geglückt war, dessen Eigenschaften aber nicht weiter angegeben waren, verständigte ich mich brieflich mit Hrn. Elbs, welcher die Freundlichkeit hatte, von einer Fortsetzung seiner Versuche abzusehen. Die Bildung des *o*-Dinitrostilbens ging nach folgender Gleichung vor sich:

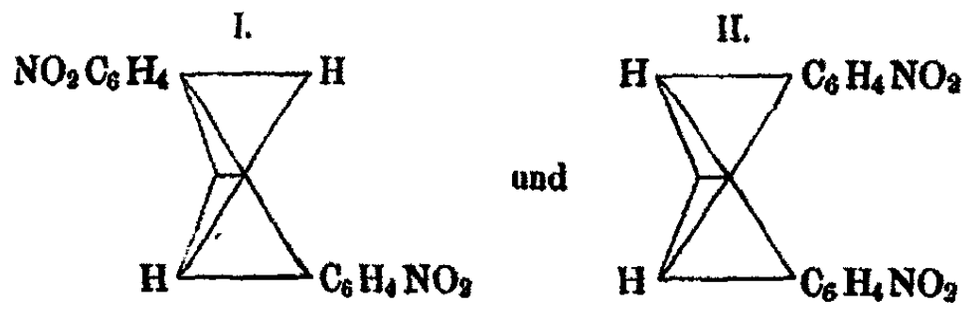
$$\begin{array}{l} NO_2C_6H_4.CH_2Cl \\ NO_2C_6H_4.CH_2Cl \end{array} + \begin{array}{l} KOH \\ KOH \end{array} = 2KCl + 2H_2O + \begin{array}{l} NO_2.C_6H_4\dot{C}H \\ NO_2.C_6H_4\dot{C}H \end{array}$$

Die Ausbeute an nitrirtem Stilben betrug im günstigsten Fall 50 pCt. der von der Theorie verlangten Menge. Ebensogross war auch die Menge des entstandenen Chlorkaliums. Die Aufarbeitung der sämmtlichen Nebenproducte habe ich noch nicht durchführen können.

Wurden 17 g Chlorid in 50 g 98procentigem Alkohol in der Wärme gelöst und dann mit einer Lösung von 5.6 g Aetzkali in Alkohol (56 g)

[1]) Diese Berichte XVI, 2066.
[2]) Diese Berichte VI, 328.
[3]) Journ. für prakt. Chem. XXIV, 340.

kalt versetzt, so färbten die ersten beiden Tropfen grün, weitere blauroth und schliesslich gelb. Es trat beträchtliche Erwärmung ein und bald schieden sich gelbliche Krystalle aus der zuletzt röthlichbraunen Lösung ab. Bei Verarbeitung grösserer Mengen war die Wärmeentwicklung manchmal so bedeutend, dass die ganze Masse in stürmisches Sieden gerieth und die entweichenden Alkoholdämpfe das die Augen stark angreifende unzersetzte Chlorid mitrissen. Nachdem die Masse wieder erkaltet war, wurden die Krystalle abgesogen, mit kaltem 90procentigem Alkohol gewaschen, bis letzterer nur mehr ganz schwach gelb gefärbt wurde, sodann die Krystalle abgepresst und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgekocht. Der getrocknete Rückstand zeigte bei der Schmelzpunktbestimmung sehr wechselnde Temperaturintervalle, so dass die Vermuthung nahe lag, es seien hier zwei isomere Körper entstanden. Dies bestätigte sich denn auch bei näherer Untersuchung, und ich stehe nicht an, diese mit den Anschauungen über die räumliche Lagerung der Atome vollständig im Einklang befindlichen Beobachtungen folgendermaassen zu veranschaulichen:



Der Hauptmenge nach entsteht ein *o*-Dinitrostilben, welches im reinen Zustand bei 196° C. glatt schmilzt und wohl die begünstigtere Configuration (I) besitzen wird, welches ich deswegen in der Folge mit »Trans«[1]) bezeichnen will. In viel geringerer Menge und anscheinend nur bei langsamem Verlauf der Einwirkung entsteht das zweite mit »Cis« zu bezeichnende *o*-Dinitrostilben, welches durch den Schmelzpunkt 126° C. ausgezeichnet ist. Die Trennung der beiden Körper gelingt leicht, wenn das Gemenge mit siedendem Eisessig in kleinen Portionen wiederholt ausgekocht wird. Der in Eisessig unlösliche Antheil liefert nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform hellgelb gefärbte lange Nadeln vom Schmelzpunkt 196°, während die Eisessiglösungen beim Erkalten gemischte Krystalle von wechselndem Schmelzpunkt abscheiden. Durch Fällen der letzten Mutterlaugen mit Wasser werden gelbliche Krystallkrusten erhalten, welche durch öfteres Umkrystallisiren aus Eisessig, Waschen mit Alkohol und Waser kurze, schwach hellgrau gefärbte Nadeln liefern, die bei 126° schmelzen.

---

[1]) Vergl. A. v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 245, 157.

Die Analysen bestätigten die Formel.

Trans-*o*-dinitrostilben:

I. 0.2377 g gaben 0.0809 g Wasser und 0.5412 g Kohlensäure.

II. 0.2590 g gaben 23.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° C. und 755.0 mm.

Cisdinitrostilben:

III. 0.1806 g gaben 0.058 g Wasser und 0.4118 g Kohlensäure.

IV. 0. 2657 g gaben 24.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° C. und 753 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	62.2	62.1	—	62.2	—	pCt.
H	3.7	3.8	—	3.6	—	»
N	10.4	—	10.4	—	10.4	»

Da mir von dem Cisdinitrostilben nur eine kleine Menge zur Verfügung stand, muste ich darauf verzichten, weitere Versuche damit anzustellen. Doch gelang es mir nachzuweisen, dass der Körper, in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, Brom entfärbt ohne Bromwasserstoffentwicklung und dass nach einiger Zeit ein Bromadditionsproduct ausfällt, welches aus einem Gemisch von heissem Benzol und Chloroform umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 215° C. zeigte und sofort nach dem Schmelzen unter Gasentwickelung sich zersetzte. Auch dieses Bromid ist leichter löslich, als das aus dem Trans-*o*-dinitrostilben erhaltene. Ich beabsichtige, durch Hrn. Leikin die Bildung der geometrisch-isomeren Nitrostilbene näher untersuchen zu lassen und hoffe dann darüber berichten zu können, ob meine Anschauung über die Configuration der beiden, der Fumar- und Maleïnsäure entsprechenden Körper richtig ist.

Das Trans-*o*-dinitrostilben ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, etwas leichter löslich in heissem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Zum Lösen grösserer Mengen eignen sich nur Eisessig oder Chloroform.

Die Chloroformlösung wurde mit trockenem Brom versetzt und längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Nach einiger Zeit hatten sich Krystallkrusten abgeschieden, ohne dass eine Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar war. Dieselben wurden abfiltrirt und aus heissem Xylol umkrystallisirt. Die besten Krystalle wurden aus Benzol, in welchem das Bromid schwer löslich ist, erhalten. Sie stellten gelbliche dünne Blättchen dar, welche unter dem Mikroskop oft treppenförmig angeordnet erschienen und im allgemeinen an die Form des Wismuthnitrats[1]) erinnerten. Das Bromid schmilzt unter

[1]) Haushofer, Mikroskopische Reactionen. Braunschweig 1885, p. 133, Fig. 138.

Zersetzung bei 226° C. Dasselbe ist sehr schwer löslich in siedendem Ligroïn, schwer löslich in heissem Aceton und Essigäther.

0.2165 g, mit Calciumoxyd geglüht, verbrauchten nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure 9.90 ccm $\frac{n}{10}$ Silberlösung nach Volhard.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_4Br_2$	Gefunden
Br	37.2	36.6 pCt.

Danach lag das erwartete *o*-Dinitrostilbendibromid,

$$\left.\begin{array}{l} NO_2C_6H_4 . CH . Br \\ NO_2C_6H_4 . CH . Br \end{array}\right\} \text{vor.}$$

Ich versuchte nun die folgender Gleichung zu grunde liegende Umsetzung herbeizuführen:

$$\begin{array}{l} NO_2C_6H_4 . CHBr \\ NO_2C_6H_4 . CHBr \end{array} + \begin{array}{l} Na . CCl(COOC_2H_5)_2 \\ Na . CCl(COOC_2H_5)_2 \end{array} = \begin{array}{l} BrNa \\ BrNa \end{array} + \begin{array}{l} NO_2C_6H_4 . CH . C . Cl . (COOC_2H_5)_2 \\ NO_2C_6H_4 . CH . C . Cl . (COOC_2H_5)_2 \end{array}$$

Die analogen Reactionen sind von meinem Freunde M. Conrad [1]) mit Natriumchlormalonsäureester und Benzylchlorid, sowie von A. von Baeyer und Perkin [2]) mit dem gleichen Ester und Xylylendibromid ausgeführt werden. Hier war der Verlauf der Reaction ein ganz anderer.

1. 10.8 g Bromür wurden in 300 g heissen Benzols gelöst, sodann zu einer frisch bereiteten Lösung von 1.15 g metallischen Natriums in der 15fachen Menge absoluten Alkohols, welche mit 9.7 g Chlormalonsäureester vermischt worden war, gegossen und einen halben Tag im Wasserbad gekocht. Die Reaction war dann neutral. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde auf dem Filter gesammelt, mit heissem Alkohol und dann mit Wasser gewaschen. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen 9 g. Dieselben erwiesen sich als unzersetztes Bromür. Aus der alkoholischen Mutterlauge krystallisirte noch ein kleiner Theil des Bromürs aus, sodass dasselbe fast quantitativ zurückerhalten werden konnte. Der Chlormalonsäureester aber hatte sich zu Dicarbintetracarbonsäureester umgesetzt, welcher durch seine charakteristischen Krystallformen, sowie durch den bei 56° C. liegenden Schmelzpunkt leicht identificirt werden konnte.

2. Bei einem weiteren Versuch wurde das Natriumäthylat vermieden, die Lösung des *o*-Dinitrostilbendibromürs in überschüssigem

[1]) Ann. Chem. Pharm. 209, 242.
[2]) Diese Berichte XVII, 452.

Chlormalonsäureester mit Xylol verdünnt und sodann Natriumdraht eingetragen, so dass fortwährend eine lebhafte Gasentwicklung stattfand. Der Zusatz von Natrium wurde so lange fortgesetzt, bis die Masse dicklich wurde und die Gasentwicklung nachliess. Als Producte der Umsetzung konnten durch Behandeln mit 95 procentigem Alkohol zunächst wieder Dicarbintetracarbonsäureester (Schmp. 56°), sodann durch Auskochen mit siedendem Benzol Orthodinitrostilben (Schmp. 196°) und schliesslich noch ein Gemenge dieses Körpers mit unzersetztem Bromid nachgewiesen werden. Danach hatte das Natrium zunächst unter Wasserstoffentwicklung auf den Chlormalonsäureester gewirkt[1]) und damit, unter Austritt von Chlornatrium, den Dicarbintetracarbonsäureester gebildet, wie das früher von M. Conrad in ätherischer Lösung schon beobachtet worden war, sodann aber das Brom des Stilbens in folgendem Sinne herausgenommen:

$$\begin{matrix} NO_2 . C_6H_4CH . Br \\ NO_2 . C_6H_4CH . Br \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} = \begin{matrix} BrNa \\ BrNa \end{matrix} + \begin{matrix} NO_2C_6H_4 . CH \\ NO_2 . C_6H_4CH \end{matrix}.$$

Ich betone, dass hierbei keine Ueberführung in das isomere Cis-*o*-dinitrostilben stattgefunden hat. Der Grund, warum die beabsichtigte und in den oben genannten Fällen geglückte Umsetzung des Chlormalonsäureesters mit dem vorliegenden Bromid anders verlief, konnte zunächst in der Anwesenheit der beiden Nitrogruppen gesucht werden. Ich hoffte daher, dass sich der Stilbenrest mit dem Malonsäureester selbst würde vereinigen lassen, da hier noch ein Wasserstoffatom die Anlagerung des »negativen« Restes begünstigen konnte.

14 g Malonsäureester wurden mit 2 g Natriumdraht versetzt und, nach Verdünnung mit Benzol, am Kühler erhitzt, sodann die entsprechende Menge des Bromürs, in Benzol gelöst, zugefügt und zwei Tage lang gekocht. Nach dem Erkalten war das leicht zu isolirende *o*-Dinitrostilben zurückgebildet worden, welches durch Auswaschen mit Wasser von dem gleichfalls entstandenen Bromnatrium getrennt wurde und sofort den Schmelzpunkt 196° zeigte, welcher sich weder beim Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig, noch nach andauerndem Kochen mit Alkalien änderte, ein Beweis, dass kein Ester beigemengt war.

Der angewandte Malonsäureester fand sich in der Benzolmutterlauge als in Acetylentetracarbonsäureester verwandelt wieder. Letzterer konnte durch seinen Schmelzpunkt (76°) und durch die charakteristischen langen Nadeln, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten wurden, erkannt werden. Dass die Umsetzung quantitativ im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen war, wurde noch durch einen zweiten Versuch ermittelt, bei welchem 9 g

[1]) Vergl. M. Conrad und M. Guthzeit, diese Berichte XVI, 2631.

Bromür 5.5 g Dinitrostilben lieferten statt der von der Theorie verlangten 5.65 g.

$$\begin{matrix} NO_2C_6H_4CHBr \\ NO_2C_6H_4.CHBr \end{matrix} + \begin{matrix} Na.CH.(COOC_2H_5)_2 \\ Na.CH.(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} = 2NaBr + \begin{matrix} NO_2C_6H_4.CH \\ NO_2C_6H_4.CH \end{matrix} + \begin{matrix} CH.(COOC_2H_5)_2 \\ CH.(COOC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

Diese eigenthümliche Reaction scheint mir in naher Beziehung zu stehen zu der Beobachtung E. Knoevenagel's[1]) über die Bildung der Bidesyle. Doch scheint der genannte Forscher den zu erwartenden Acetylentetracarbonsäureester nicht gefunden zu haben. Das Verhalten des Dinitrostilbendibromürs zum Natriummalonsäureester legte es nahe, auch eine substituirte Natriumverbindung einwirken zu lassen. Da die Synthesen des Dibenzylacetylentetracarbonsäureesters bis jetzt nach den sonst geeigneten Methoden sich nicht hat erreichen lassen, so wählte ich gerade diesen Ester: 1.42 g Benzylmalonsäureester wurden mit Benzol verdünnt, 0.1305 g Natrium darin gelöst und 2.44 g Bromür in Benzollösung zugesetzt. Nach zweitägigem Kochen war nur ein kleiner Theil des Bromürs zersetzt und zwar zu Dinitrostilben. Aus der alkoholischen Mutterlauge hatte sich aber kein Dibenzylacetylenester isoliren lassen.

Der Versuch, das Dinitrostilbendibromür mittelst Natrium mit dem Chloressigester zur Umsetzung zu bringen, führte trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen nicht zum Ziel.

Das in manchen Punkten abweichende Verhalten des Orthodinitrostilbens trat auch bei der Reduction desselben hervor. Während das Paraderivat durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium glatt zum Diamidostilben reducirt wurde, ging hier die Reduction auch nach 10stündigem Erhitzen auf 100° in Druckflaschen nur bis zur Bildung des

o-Nitroamidostilbens.

Beim Aufnehmen des Rückstandes, welcher nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb, mit heisser Salzsäure wurde eine Lösung erhalten, welche auf Zusatz von kohlensaurem Natron gelbliche Flocken ausschied, die bald körnig wurden. Aus Aether, sowie aus Alkohol wird die Substanz amorph erhalten. Sie ist in heissen wässrigen Mineralsäuren löslich und scheidet sich beim Erkalten amorph ab. Ein Schmelzpunkt ist nicht bestimmbar, da vor dem Schmelzen Erweichen und sodann Zersetzung eintritt. Dass aber in der That das Nitroamidostilben vorlag, bestätigte die Analyse:

I. 0.2373 g gaben 25.0 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 744.5 mm.
II. 0.2310 g gaben 0.1193 g Wasser und 0.5942 g Kohlensäure.

[1]) Diese Berichte XXI, 1355.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	70.0	—	70.2 pCt.
H	5.0	—	5.75 »
N	11.7	11.85	— »

Der Körper hat somit die Formel

$$NO_2 . C_6H_4 . CH : CH . C_6H_4 . NH_2.$$

Riga, $\frac{\text{21. Mai}}{\text{2. Juni}}$ 1888.

---

382. C. A. Bischoff: Azofarbstoffe aus Ortho-Diamidostilben.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des baltischen Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Reduction des o-Dinitrostilbens zum Diamidostilben gelingt am leichtesten durch Zinn und Salzsäure. Das möglichst fein granulirte Zinn wurde mit dem Nitroproduct innig gemischt und dann mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 übergossen. Die Erwärmung geschah so langsam, dass fast kein Wasserstoff entwich. Nach einer halben Stunde war bei Portionen von 36 g Dinitrostilben und 57 g Zinn das Metall vollständig gelöst. Dabei waren die dünnen gelben Nadeln in derbere schwach bräunlich bis graue Prismen übergegangen. Nun wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Niederschlag anfing, sich zu lösen. Hier stieg jedesmal die Temperatur plötzlich auf 110°, wobei lebhaftes Sieden eintrat. Nach 10 Minuten war diese zweite Phase der Reduction (offenbar von der Einwirkung des zuerst entstandenen Zinnchlorürs herrührend) vollendet, und beim Erkalten schied sich das Zinndoppelsalz, welches in Salzsäure sehr schwer löslich ist, ab. Dasselbe wurde abfiltrirt, dann mit viel heissem Wasser gelöst und mit wässeriger Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Die abgeschiedene Rohbase wurde nach dem Filtriren bei 100° scharf getrocknet und dann aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, die Krystalle zuletzt mit Ligroïn gewaschen. Die Ausbeute an reiner Base betrug über 50 pCt.

1) 0.1854 g gaben 21.5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 753.5 mm Druck.
2) 0.2153 g gaben 24.8 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 759.0 mm Druck.
3) 0.1747 g gaben 0.1025 g Wasser und 0.5079 g Kohlensäure.
4) 0.1942 g gaben 0.1140 g Wasser und 0.5633 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	80.0	—	—	79.3	79.1	pCt.
H	6.7	—	—	6.5	6.5	»
N	13.3	13.3	13.3	—	—	»

Das Orthodiamidostilben schmilzt bei 176° C.; aus Alkohol krystallisirt dasselbe in grossen, dünnen, stark goldglänzenden Prismen; die alkoholische Lösung fluorescirt stark violettblau. Aus Aether scheiden sich kurze dicke Prismen aus; die ätherische Lösung fluorescirt sehr intensiv, selbst bei stärkster Verdünnung rein himmelblau, eine Reaction, welche benutzt wurde, um die Reste des Körpers in Mutterlaugen und auf den Filterpapieren zu erkennen.

Aus Benzol scheiden sich schiefwinklige, meist undurchsichtige Prismen aus.

Das salzsaure Salz ist in Wasser nicht leicht löslich. Aus heisser Lösung schiessen farblose, concentrisch gruppirte Nadeln an.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt aus Wasser in farblosen, langgestreckten einzelnen Prismen.

Das Platindoppelsalz, welches aus verdünnter salzsaurer Lösung durch Platinchlorid gefällt wird, stellt einen hochgelben pulverigen Niederschlag dar, welcher indess beim Filtriren sich theilweise zersetzt, sodass die Metallbestimmungen nicht ganz der Formel entsprechen. Das Filtrat färbte sich über Nacht schwarz.

Zur Ueberführung dieses *o*-Diamidostilbens in Azofarbstoffe wurden 16.8 g mit 40 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.145) versetzt, mit Wasser heiss gelöst und sodann auf 2 L verdünnt. Je 250 ccm dieser Lösung wurden dann mit der entsprechenden Nitritmenge diazotirt, wobei die Diazoverbindung auch bei 2° in Lösung blieb, während beim Zusatz der Hälfte des Nitrites eine Trübung des halbdiazotirten Amidokörpers eintrat.

Mit der Tetrazoverbindung wurden in üblicher Weise combinirt:

I. Salicylsäure . . . . . 2 Mol.
II. Naphtolsulfosaures Natrium (Beyer) . . . 2 »
III. » » (Schäffer) . . 2 »
IV. α-Naphtylaminsulfosäure . . . . . 2 »
V. Naphtoldisulfosaures Natrium[1]) (R-Salz) . . 2 »

Mit der Diazoverbindung wurden combinirt, sodann weiter diazotirt und zur Einwirkung gebracht:

VI. 1 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure und 1 Mol. Resorcin;

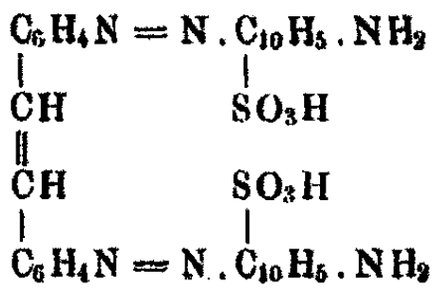
---

[1]) Dasselbe verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. G. Schultz in Berlin, dem ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

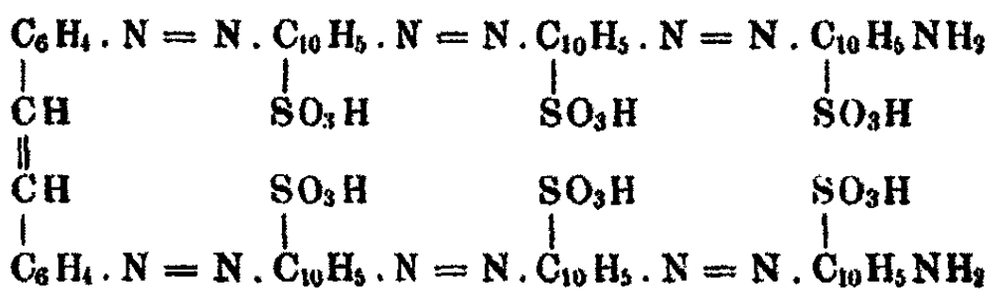
VII. 1 Mol. naphtoldisulfosaures Natrium (R-Salz) und 1 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure;

VIII. 1 Mol. naphtoldisulfosaures Natrium (R-Salz) und 1 Mol. Phenol.

IX. Endlich wurde die sub IV erhaltene Verbindung:



nochmals in eine Tetrazoverbindung übergeführt, diese wieder mit 2 Mol. α-Naphtylaminsulfosäure combinirt und noch einmal tetrazotirt und mit zwei weiteren Molekülen α-Naphtylaminsulfosäure umgesetzt, sodass schliesslich folgender Körper entstand:



Die Eigenschaften der Farbstoffe, die je nach ihrer Löslichkeit, theils als Natronsalze, theils als freie Säuren oder saure Salze isolirt wurden, sind in nachfolgender tabellarischer Uebersicht zusammengestellt.

(Siehe Tabelle auf Seite 2081—2083)

Diese vom Orthodiamidostilben abstammenden Farbstoffe sind, ähnlich denjenigen, welche aus dem Paradiamidostilben dargestellt wurden, sogenannte »substantive Baumwollfarbstoffe«, doch scheinen sie nicht genügend waschecht zu sein.

Der Farbstoff I, welcher dem Chrysamin der Diphenylreihe entspricht, lässt sich nicht, in analoger Weise[1]) behandelt, zum Färben der Baumwolle verwenden.

Der Farbstoff II färbt im Kochsalzbad, bei Anwesenheit von Essigsäure[2]) Baumwolle hellponceau.

Der Farbstoff III färbt in analoger Weise hellpurpurroth.

Dieselben wurden als Natronsalze zur Farbstofflösung verwendet.

---

[1]) Kertész, Die Anilinfarbstoffe etc. Braunschweig 1888. p. 51.

[2]) Chem. Industr. XI, 106.

No.	Formel und Aussehen	H_2O	HCl	NaOH	Alkohol	SO_4H_2 conc.	H_2O zur SO_4H_2 conc.
I.	$C_6H_4 . N : N . C_6H_3 < {OH \atop COOH}$ CH ‖ CH $C_6H_4 . N : N . C_6H_3 < {OH \atop COOH}$ Hellbraunes Pulver	schwer löslich	fällt sofort aus Na-Salzlösung braune Flocken	löst mit braungelber Farbe	löst heiss mit braungelber Farbe. H_2O trübt	braungelbe Lösung	bräunliche Flocken
II.	$C_6H_4 . N : N . C_{10}H_5OH$ CH SO_3H ‖ CH SO_3H $C_6H_4 . N : N . C_{10}H_5OH$ Blutrothes Pulver	schwer löslich	färbt Na-Salzlösung carmin, fällt später rothe Flocken	löst mit rothgelber Farbe	löst heiss mit orangerother Farbe, beim Erkalten: rothe Flocken, beim Verdunsten: zinnoberrothes Pulver	rothe Lösung	gelbrothe Lösung, später rothe Flocken
III.	$C_6H_4 . N : N . C_{10}H_5 . SO_3Na$ CH OH ‖ CH OH $C_6H_4 . N : N . C_{10}H_5 . SO_3Na$ Rothbraunes Pulver	löst mit rothgelber in's Violette spielender Farbe	verändert die wässrige Lösung in's Violette	verändert die wässrige Lösung in's Braungelbe	gelbrothe Lösung. Verdunstet: carminrothes Pulver	carminrothe Lösung	fällt rothbraune Flocken

No.	Formel und Aussehen	H_2O	HCl	NaOH	Alkohol	SO_4H_2 conc.	H_2O zur SO_4H_2 conc.
IV.	$C_6H_4 . N : N . C_{10}H_5 . SO_3H$ CH — αNH_2 ‖ CH — αNH_2 $C_6H_4 . N : N . C_{10}H_5 . SO_3H$ Dunkelviolettes Pulver mit Kupferglanz	löst rothgelb	färbt die Na-Salzlösung violett und fällt concentrirt violette Flocken	löst mit kirschrother Farbe	Löst rothgelb. Verdunstet: blauviolettes kupferglänzendes Pulver	violette Lösung	anfangs blauvioletter Niederschlag, später rothviolette Lösung
V.	$C_6H_4 . N : N . C_{10}H_4(SO_3Na)_2$ CH — OH ‖ (R-Salz) CH — OH $C_6H_4 . N : N . C_{10}H_4(SO_3Na)_2$ Dunkelbraunrothes Pulver mit moosgrünem Reflex	löst leicht mit carminrother Farbe	färbt die wässrige Lösung rothgelb	färbt die wässrige Lösung rein roth	löst schwer mit carminrother Farbe. Verdunstet: carminrothes Pulver	carminrothe Lösung	gelbrothe Lösung
VI.	$C_6H_4 . N : N . C_{10}H_5SO_3H$ CH — NH_2 ‖ CH $C_6H_4 . N : N . C_6H_3(OH)_2$ Dunkelviolettes Pulver mit grünem metallischem Reflex	löst schwer mit rothvioletter Farbe	verändert die wässrige Lösung in Blauviolett; fällt aus der Na-Salzlösung concentrirt violette Flocken	verändert die wässrige Lösung in's Rothe. Löst mit tief rothbrauner Farbe	rothgelbe Lösung. Verdunstet: rothviolettes Pulver	löst schwer mit braunrother Farbe	bräunliche Färbung

No.	Formel und Aussehen	H_2O	HCl	NaOH	Alkohol	SO_4H_2 conc.	H_2O zur SO_4H_2 conc.
VII.	$C_6H_4 . N : N . C_{10}H_4 (SO_3Na)_2$ CH — OH ‖ — | CH — NH_2 $C_6H_4 . N : N . C_{10}H_5 . SO_3Na$ Braunrothes Pulver	löst mit rother Farbe	verändert die wässrige Lösung in's Violette	verändert die wässrige Lösung in's Gelbrothe	Löst mit rothgelber Farbe. Verdunstet: ziegelrothes Pulver	violettbraune Lösung	bräunlich-roth mit Stich in's Violette, auf weiteren Zusatz fallen violette Flocken
VIII.	$C_6H_4 . N : N . C_{10}H_4 (SO_3H)_2$ CH — OH ‖ CH $C_6H_4 . N : N . C_6H_4 (OH)$ Purpurrothes Pulver mit grünem Reflex	löst mit rother Farbe	ertheilt der wässrigen Lösung einen Stich in's Violette	verändert die wässrige Lösung in's Gelbrothe	Löst schwer mit roth-violetter Farbe. Verdunstet: zinnober-rothes Pulver	carminrothe Lösung	färbt gelb, fällt später gelbrothe Flocken
IX.	Formel s. o. Dunkelbraunviolettes Pulver	braune Lösung	fällt daraus violettbraunes Pulver; fällt aus Na-Salzlösung ebenso	löst mit rothbrauner Farbe	löst schwer mit braungelber Farbe. Verdunstet: braunes Pulver	violette Lösung	fällt braunviolette Flocken

Der Farbstoff IV färbt Baumwolle in einem Bade, welches die entsprechenden Mengen [1]) Glaubersalz, Soda und Seife enthält, satt rothbraun.

Der Farbstoff V, wie VII verwendet, färbt rothviolett.

Der Farbstoff VI, als Natronsalz verwendet, färbt im gleichen Bade Baumwolle feurig zimmetbraun.

Der Farbstoff VII färbt im Kochsalzbad mit Oxalsäurezusatz [2]) Baumwolle hellpurpur.

Der Farbstoff VIII färbt in analoger Weise purpurroth.

Endlich färbt der Farbstoff IX mit den sechs Azogruppen (im Bade wie No. IV) die Baumwolle satt gelbbraun.

Die Färbeversuche mit Türkischrothöl ergaben kein besonders abweichendes Resultat.

Leider sind mir die von der Berliner Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation dargestellten gemischten Azofarbstoffe des Paradiamidostilbens zum Vergleich nicht bekannt, doch hatte Hr. Dr. G. Schultz die Freundlichkeit, mir brieflich mitzutheilen, dass die Nüance des Salicylsäurefarbstoffs gelb (Ortho-Reihe ebenso), des aus Naphtionsäure dargestellten, roth (Ortho-Reihe hier rothbraun), endlich diejenige des aus Naphtoldisulfosäure (R-Salz) erhaltenen blau ist, während der von mir aus Orthodiamidostilben und Naphtoldisulfosäure R-Salz gewonnene Farbstoff rothviolett (Hortensianüance) färbt. Danach scheint die Orthostellung der Azogruppen den anderweitig damit verbundenen Resten, welche ich hier angelagert habe, keinen so grossen Einfluss auf die Verschiedenheit der Nüancen zu gestatten, indem die Farbenskala von Braun über Zimmetbraun, Rothbraun, Gelbbraun, Gelb, Ponceau nur bis zum Purpur- und Violettroth geht.

Der vorzüglichen Hülfe meines Privatassistenten Hrn. Mintz muss ich auch an dieser Stelle mit bestem Danke gedenken.

Riga, $\frac{\text{21. Mai}}{\text{2. Juni}}$ 1888.

---

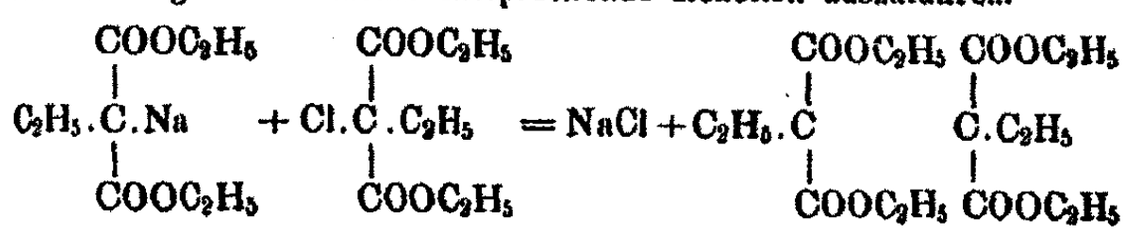
[1]) Chem. Industr. XI, 105.
[2]) Chem. Industr. XI, 105.

383. O. A. Bischoff: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Acetylentetracarbonsäureesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des baltischen Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich früher[1]) gezeigt hatte, dass durch Einwirkung von Jod auf Natriummalonsäureester keine Vereinigung der beiden organischen Reste zu Diäthylacetylentetracarbonsäureester zu erreichen war, sondern dass das Jod an die Stelle des Natriums trat, versuchte ich die folgendem Schema entsprechende Reaction auszuführen.



110 g Aethylmalonsäureester wurden in üblicher Weise mit einer 13.4 g Natrium enthaltenden Natriumäthylatlösung gemischt und dann mit 130 g Aethylchlormalonsäureester 40 Stunden gekocht. Die Reaction war auch dann noch schwach alkalisch. Bei der Isolirung der Ester ergaben sich, dass 69 g durch Verseifung in die wässrige Lösung übergegangen waren.

Die Destillation der gewaschenen Oele lieferte im Vacuum:

130 g Sdp. 120—125° bei 11.8—4 mm,
37 g Sdp. 198—200° bei 11.8—4 mm.

Letztere Fraction stellte den erwarteten Ester dar, von dem mithin nur 17 pCt. der von der Theorie geforderten Menge entstanden waren, analog der früher[2]) mitgetheilten Synthese des analogen Dimethylesters.

Der Diäthylacetylentetracarbonsäureester stellt ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel dar, von schwach esterartigem Geruch, welches an der Luft nur unter theilweiser Zersetzung siedet. Im Vacuum destillirt derselbe unzersetzt, was aus der Analyse hervorging:

0.1376 g gaben 0.1042 g Wasser und 0.2912 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C_{18}	57.8	57.7 pCt.
H_{30}	8.0	8.4 »
O_8	34.2	

Das specifische Gewicht des Esters beträgt bei 19° C. 1.043 gegen Wasser von 15° C.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 119.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 234, 72 ff.

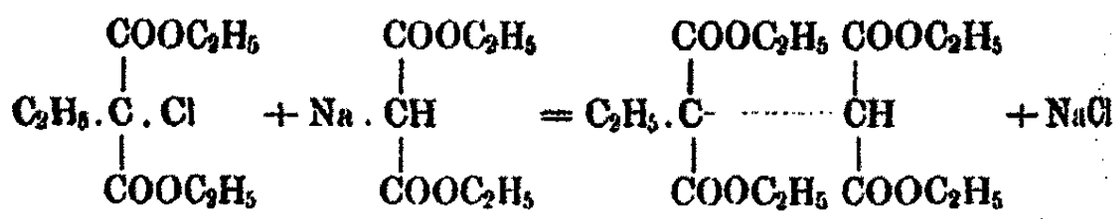
Die Verseifung des Esters mit wässriger Salzsäure ging sehr träge von Statten; 30 g waren nach achttägigem Kochen noch nicht vollständig verseift. Das geschiedene Oel, welches zwischen 286—290° destillirte, wurde sodann durch Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure und tropfenweisen Zusatz von Wasser verseift. Nachdem alles in Lösung gegangen war, was bei 10 g schon nach 5 Minuten sich erreichen liess, wurde stark abgekühlt, worauf eine Abscheidung farbloser Krystalle eintrat. Diese Krystalle zeigten, ebenso wie jene aus der Salzsäureverseifung als schwer löslich erhaltenen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 188° C. und ergaben bei der Analyse Zahlen, welche den für die erwartete Diäthylbernsteinsäure geforderten sehr nahe kamen.

0.2005 g gaben 0.1421 g Wasser und 0.4017 g Kohlensäure.

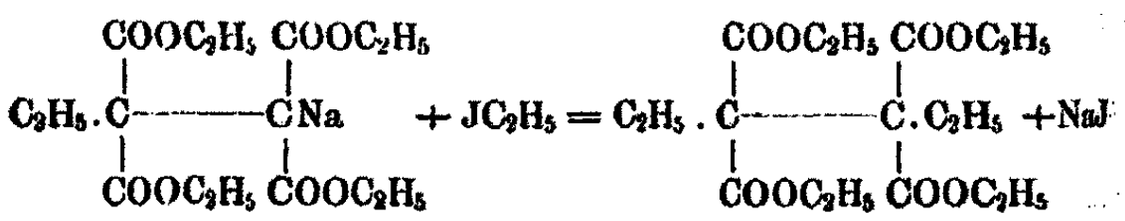
	Berechnet	Gefunden
C_8	55.2	54.6 pCt.
H_{14}	8.0	7.9 »
O_4	36.8	— »

Ausser dieser Säure waren aber noch verschiedene Krystallisationen von niedrigerem Schmelzpunkt erhalten worden, deren Zerlegung in Antheile mit constantem Schmelzpunkt, wegen der relativ geringen Menge, nicht ausführbar erschien. Ich ging daher dazu über, mir auf einem anderen Weg den Ester darzustellen, indem ich hoffte, die Ausbeute zu verbessern durch Anstellung der in folgenden Gleichungen veranschaulichten Reactionen:

I.



II.



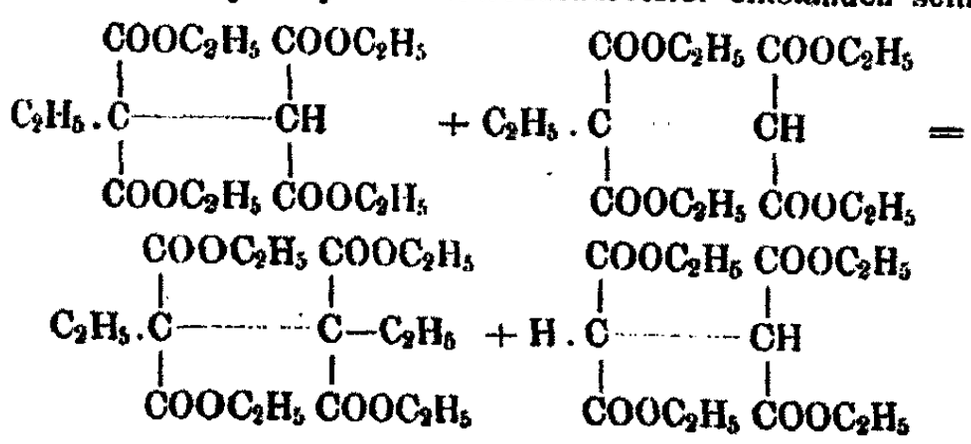
Ich hatte früher nachgewiesen, dass in der nach Gleichung I. erhältlichen Verbindung, welche ich damals[1]) aus Aethylnatriummalonsäureester und Chlormalonsäureester dargestellt hatte, das letzte Wasserstoffatom leicht durch Chlor ersetzt wird. Es interessirte mich nun zu erfahren, ob auch der Ersatz durch Natrium

[1]) Diese Berichte XVII, 2785.

gelingt und sodann dafür Aethyl eingeführt werden könnte. Während die Bildung des Monoäthylacetylentetracarbonsäureesters nach der früher beschriebenen Methode leicht und glatt erfolgt, machte ich die Entdeckung, dass die in vorstehender Gleichung ausgedrückte Umsetzung sich nicht erreichen liess, als ich in üblicher Weise 7.5 g Natrium, 80 g Alkohol, 52.2 g Malonsäureester und 72.5 g Aethylchlormalonsäureester zur Einwirkung brachte. Nach 58 stündigem Kochen war die Reaction neutral geworden. Die Bestimmung des Chlors in der wässrigen Schicht ergab, dass 70 pCt. sich umgesetzt hatten. Die Destillation des getrockneten Oeles lieferte im Vacuum bei 17—3 mm:

I. bis 128° 20 g;
II. bei 130—145° 4 g;
III. bei 150—170° 20 g;
IV. bei 200—215° 17 g;
V. bei 225—245° 10 g.

War es schon auffallend, dass hier relativ viele Zwischenfractionen erhalten wurden, so musste es noch mehr befremden, dass die Fraction V fast vollständig, die Fraction IV. etwa zur Hälfte in der Kälte zu reinem Acetylentetracarbonsäureester (Schmp. 76°) erstarrte. Letzterer konnte aus den Ausgangsmaterialien nur entstehen, wenn eine Aethylgruppe ihren Platz gegen Wasserstoff vertauschte, dann aber musste als zweites Product nicht der erwartete Mono-, sondern der zuvor beschriebene Diäthylacetylentetracarbonsäureester entstanden sein:



Die gleichen Producte ergiebt auch die andere Deutung des Vorganges, nach welcher in dem Moment, wo sich Chlor und Natrium vereinen, nicht die ungleichartigen Reste, sondern die gleichartigen miteinander in Reaction treten. Bei der Besprechung der merkwürdigen Umlagerungen der *s*-Diäthylbernsteinsäuren werden wir ähnlichen Verhältnissen begegnen.

Die Trennung des Acetylentetracarbonsäureesters von seinem gleichzeitig entstandenen Diäthylderivat gelang mir nicht vollständig, obwohl ersterer ausgezeichnet krystallisirt, letzteres dagegen auch bei sehr niedriger Temperatur flüssig bleibt. Die von den Krystallen ab-

gesogenen Oele werden wiederholt im Vacuum destillirt, die unter einem Druck von 40—50 mm zwischen 195—220° übergegangenen Antheile wieder ausfrieren gelassen, doch war es nicht möglich, den im Oel offenbar sehr reichlich löslichen Acetylenester vollständig zu entfernen.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche für ein Gemisch von Acetylentetracarbonsäureester und Diäthylacetylentetracarbonsäureester stimmen:

1. 0.1330 g gaben 0.0938 g Wasser und 0.2698 g Kohlensäure.
2. 0.1459 g gaben 0.1056 g Wasser und 0.2966 g Kohlensäure.

	Berechnet			Gefunden		
C_{14}	52.8	C_{18}	57.8	55.3	55.4	pCt.
H_{22}	6.9	H_{30}	8.0	7.8	8.0	»
O_8	40.3	O_8	34.2	—	—	»

Nach diesen eigenthümlichen Erfahrungen schien es zur Erzielung eines normalen Verlaufes angezeigt, einen andern Weg zur Gewinnung der zu verseifenden Ester einzuschlagen. Letzterer war nach den bei der Darstellung der Dimethylbernsteinsäure erzielten Resultaten zu erreichen mittelst der in folgenden Gleichungen ausgedrückten Reactionen:

I.

$$C_2H_5.\overset{\overset{COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{C}}Na + Br.\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH}} = NaBr + C_2H_5.\overset{\overset{COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{C}}\text{———}\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH}}$$

II.

$$\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CHBr}} + Na\overset{\overset{COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH}} = NaBr + \overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{HC}}\text{———}\overset{\overset{COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH}}$$

$$C_2H_5J + Na.\overset{\overset{COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{C}}\text{———}\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH}} = NaJ + C_2H_5.\overset{\overset{COOC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{C}}\text{———}\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH}}$$

Da nach Vorversuchen nicht eine, sondern mindestens zwei symmetrische Diäthylbernsteinsäuren zu erwarten waren, beabsichtigte ich die beiden Reactionen durchzuführen. Nachdem ich über das Ergebniss der Verseifung des nach den Gleichungen II. entstandenen Esters eine vorläufige Mittheilung[1]) veröffentlicht hatte, erfuhr ich

[1]) Diese Berichte XX, 2983.

brieflich von meinem Collegen und früheren Studiengenossen Herrn Professor Dr. Hjelt in Helsingfors, dass er, wie aus seiner kurz darauf erfolgten vorläufigen Mittheilung[1]) sich ergab, bereits mit Erfolg den in Gleichung I. ausgedrückten Process zur Synthese der Diäthylbernsteinsäuren eingeschlagen hatte. Wir vereinigten uns daher, unsere unabhängig von einander angestellten Versuche zu ergänzen und waren erfreut über die sich vollständig deckenden Einzelbeobachtungen, welche den in den folgenden Abhandlungen mitgetheilten Resultaten eine bestätigende Sicherheit ertheilen, welche bei einem derartigen, bis jetzt wenig studirten Gebiet ausserordentlich wünschenswerth erscheinen muss.

Riga, $\frac{\text{21. Mai}}{\text{2. Juni}}$ 1888.

---

384. C. A. Bischoff und Edv. Hjelt: Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. I.

(Aus den Laboratorien des baltischen Polytechnikums zu Riga und der Universität zu Helsingfors.)

(Eingegangen am 16. Juni: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Darstellung des Aethylbutenyltricarbonsäureesters aus Aethylmalonsäureester (von Edv. Hjelt).

Durch Einwirkung von α-Brombuttersäureäthylester, welcher nach der Methode von Zelinsky[2]) dargestellt worden war, auf Natriumäthylmalonsäureester wurde der Aethylbutenyltricarbonsäureester gewonnen. Derselbe destillirte der Hauptmenge nach zwischen 280—282° C. Zur Verseifung wurden jedoch die zwischen 275 und 285° übergegangenen Antheile benutzt. Erst nach langem Erwärmen konnte die vollständige Verseifung mittelst der dreifachen theoretisch berechneten Menge Kalihydrats in concentrirter wässeriger Lösung, die mit wenig Alkohol versetzt war, erzielt werden. Die verseifte Masse gab nach dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether krystallinische Säuren ab, welche der Hauptmenge nach aus der erwarteten dreibasischen Aethylbutenyltricarbonsäure bestanden. Eine kleine Menge zweibasischer Säure war daneben entstanden. Dass

---

[1]) Diese Berichte XX, 3078.
[2]) Diese Berichte XX, 2026.

letztere durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht vollständig entfernt werden konnte, ergab sich aus dem Analysenresultat:

0.2114 g gaben 0.1346 g Wasser und 0.3886 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_8H_{14}O_6$	Gefunden
C	49.55	50.1 pCt.
H	6.42	7.07 »

Die in Wasser leicht lösliche Aethylbutenyltricarbonsäure schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 150° C. Als eine grössere Menge der Säure so lange auf 150—160° im Schwefelsäurebad erwärmt wurde, als noch Kohlendioxyd entwich, war auch das Entweichen von Wasser zu bemerken. Durch Aufnehmen des Rückstandes mit kochendem Wasser wurde eine klare farblose Lösung erhalten, welche beim Erkalten kleine Krystallnadeln ausschied. Diese füllten die Flüssigkeit fast vollständig aus. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag anfangs bei 170°, wurde aber durch Umkrystallisiren aus Wasser erhöht und bei 189—190° constant. Aus der Mutterlauge wurde eine Säure erhalten, welche bei 127° C. schmolz. Die Analysen der beiden Säuren ergaben die für die Formel der Diäthylbernsteinsäuren berechneten Werthe und sind früher [1]) bereits mitgetheilt worden.

II. Darstellung des Aethylbutenyltricarbonsäureesters aus Butenyltricarbonsäureester (von C. A. Bischoff).

Als Ausgangsmaterial verwendete ich Natriummalonsäureester und α-Brombuttersäureester. Letzteres wurde dargestellt nach einer Methode, welche ich unabhängig von den Mittheilungen der HHrn. Zelinsky [2]) (27. Juni 1887) und Volhard [3]) (14. October 1887) im December 1886 durch Hrn. Voit im Leipziger Universitätslaboratorium an der Propionsäure studiren liess. Die Anordnung der Apparate, sowie die Mengenverhältnisse entsprachen fast genau den Angaben Volhard's [4]), so dass ich nur ergänzend hinzufügen will, was die weitere Verarbeitung des gebromten Säurebromides betrifft. Letzteres war bei Portionen von 300 g Buttersäure, 41 g Phosphor und 740 g

---

[1]) Diese Berichte XX, 3079.

[2]) Diese Berichte XX, 2026.

[3]) Annal. d. Chemie 242, 62.

[4]) Die von Volhard (Ann. Chem. Pharm. 242, 161) gegebene Gleichung entspricht jedenfalls nicht der Umsetzung, da das Schicksal dreier Wasserstoffatome unaufgeklärt bleibt. Sie soll vermuthlich heissen: $3R.CH_2.COOH + P + 11Br = 3RCH.Br.COBr + PO_3H + 5HBr$. Zelinsky verwendet auf 4 Säuremolekeln 13 Br. — Vergl. übrigens hierzu die erst nach Niederschrift dieser Mittheilung erschienene Publication Holl's, diese Berichte XXI, 1726.

Brom nach 7 Stunden fertig, wobei die Temperatur im Oelbad nicht über 120° gesteigert wurde. Darauf wurden 400 ccm absoluter Alkohol und 50 ccm concentrirte Schwefelsäure zugegeben. Letztere erhöht die Ausbeute wesentlich, namentlich wenn die Ausgangsmaterialien nicht so scharf getrocknet waren, wie Volhard dies verlangt. Nach zweistündigem Erwärmen im Wasserbade ist die Veresterung vollendet, soweit sie überhaupt getrieben werden kann. Es wurde dann Bromäthyl und Alkohol abdestillirt, das Oel mit Wasser wiederholt gewaschen und durch mehrfaches Filtriren durch trockene Filter geklärt. Letztere Methode hat sich bei diesem und allen später zu beschreibenden Estern viel besser bewährt, in Bezug auf Schnelligkeit des Verfahrens, sowie auf Reinheit und Ausbeute der Ester, als die Verwendung von Chlorcalcium oder Kaliumcarbonat. Die Ausbeute an α-Brombuttersäureester, welcher zur Weiterverarbeitung genügend rein war, betrug 70 pCt. Die Menge der, nach wiederholter Destillation, erhaltenen Nebenfractionen ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

1.	76 — 100°:	74.2 g	Barometerstand: 783 mm
2.	100 — 130°:	75.7 g	
3.	130 — 165°:	171.1 g	
4.	165 — 180°:	1838.0 g	
5.	180 — 185°:	17.6 g	
6.	185 — 190°:	100.6 g	
7.	190 — 200°:	84.2 g	

2361.4 g gegen 2660 g,

welche aus den angewandten Mengen der Theorie nach hätten entstehen sollen.

Bei der Einwirkung des α-Bromnormalbuttersäureesters auf Natriummalonsäureester machte ich Beobachtungen, welche in manchen Punkten von den Angaben Polko's, welcher die gleiche Reaction mittlerweile [1]) veröffentlicht hat, abweichen.

Ich verfuhr in der früher von mir schon mehrfach beschriebenen Weise. Vorversuche hatten ergeben, dass die relativ gleiche Ausbeute erzielt wurde bei Verwendung von je 40, wie von 80 g Malonsäureester, ferner bei Anwendung des von mir dargestellten Brombuttersäureesters, wie eines nach der Volhard'schen Methode in der Fabrik des Hrn. Dr. L. Ehrlich in Connewitz-Leipzig gewonnenen Productes. Die Umsetzung von 80 g Malonsäureester, 11.5 g Natrium, 200 ccm Alkohol war nach einer Viertelstunde vollendet; auf Zusatz der 98 g

[1]) Ann. Chem. Pharm. 242, 113.

Brombuttersäureester zu der noch warmen Lösung trat lebhaftes Sieden ein, welches 5 Minuten anhielt; nach einer halben Stunde reagirte die Flüssigkeit vollkommen neutral; die Reaction war vollendet. Das Erwärmen auf dem Wasserbad während 1 bis 2 Stunden, welches Hr. Polko vorschlug, ist also nicht nothwendig. Ebensowenig ist das lästige Ausschütteln der nach dem Abdestilliren des Alkohols zum Trennen des Oeles nothwendigen Waschwasser mit Aether erforderlich. Ich habe dadurch keine höhere Ausbeute erzielt, sondern auch ohnedies die von Polko angegebene erreicht, was aus folgender Zusammenstellung hervorgeht: Es destillirten

— 150°:	11.4 g	
150 — 180°:	60.5 g	
180 — 210°:	134.8 g	
210 — 240°:	25.0 g	
240 — 280°:	1492.0 g	= 77.6 pCt. (Polko 70—78 pCt.)
280 — 300°:	23.4 g	
	1747.1 g	gegen 1924 g,

welche hätte entstehen sollen.

Der reinste Ester siedete auch an der Luft unzersetzt, war farblos und hatte einen Geruch, wie ihn fast alle von mir früher dargestellten Ester dreibasischer Säuren aufwiesen. Der Siedepunkt lag unter einem Druck von 754.7 mm bei 276° C. Das specifische Gewicht betrug 1.049 bei 25.5° gegen Wasser von 15°. Die von mir gemachten Angaben halte ich aus dem Grunde denen Polko's gegenüber für die richtigeren, weil die Analyse ergab, dass mein Präparat als rein anzusehen war:

0.1660 g gaben 0.1191 g Wasser und 0.3448 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_6$	Gefunden Bischoff		Polko	
C	56.9	56.6	53.50	53.8	53.78 pCt.
H	8.0	8.0	7.85	7.94	7.91 »

Zur Aethylirung des Butenyltricarbonsäureesters wurden 137 g des Esters zu einer Auflösung von 11.5 g Natrium in 200 ccm Alkohol, dessen Temperatur 75° C. betrug, zugesetzt. Beim Schütteln mit 80 g Jodäthyl sank die Temperatur auf 60° und stieg darauf beim Eintritt der Reaction wieder auf 65°. Von 8 Portionen waren 7 nach vierstündigem Erwärmen im Wasserbade vollständig neutral. Die Aufarbeitung der später vereinigten Reactionsmassen geschah in der üblichen Weise. An rohem, aber vollkommen trocknem, etwas dunkel gefärbtem Ester waren statt der theoretisch geforderten 1283 g 1164 g gewonnen worden. Aus einem aliquoten Theil wurde durch genaues Fractioniren der möglichst reine Ester isolirt, welcher indess

weder an der Luft noch im Vacuum ganz unzersetzt destillirte. Die Ausbeute betrug a) aus 85 g Rohester:

100 — 200°: 3.4 g
200 — 240°: 2.1 g
240 — 260°: 6.8 g
260 — 283°: 65.4 g davon 12.6 g genau bei 280° (758 mm)
283 — 286°: 3.7 g
81.4 g;

also 3.6 g gasförmige und rückständige Zersetzungsproducte.

b) im Ganzen:

100 — 200°: 32 g
200 — 230°: 23.6 g
230 — 250°: 54.4 g
250 — 284°: 1005.0 g oder 78.3 pCt. der theoret. Ausbeute.
Verlust 168 g
Theorie 1283 g.

Der Siedepunkt des zu den Analysen I. und II. dienenden Präparates war 186° bei 36 mm, des sub III. und IV. verwandten der oben angegebene 280° bei 758 mm.

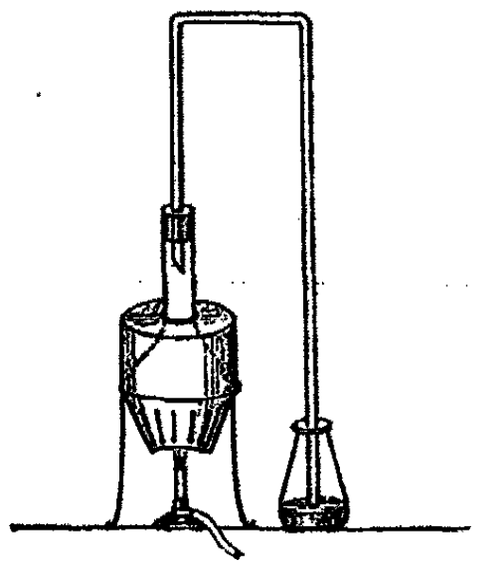
I.	0.1463 g	gaben	0.1124 g	Wasser	und	0.3145 g	Kohlensäure.
II.	0.1492 g	»	0.1148 g	»	»	0.3191 g	»
III.	0.2043 g	»	0.1595 g	»	»	0.4357 g	»
IV.	0.1999 g	»	0.1514 g	»	»	0.4262 g	»

	Ber. für $C_{15}H_{26}O_6$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	59.6	58.6	58.3	58.2	58.2	pCt.
H	8.6	8.5	8.5	8.7	8.4	»

Das specifische Gewicht des Aethylbutenyltricarbonsäureesters betrug 1.024 bis 22.5° gegen Wasser von 15° C.

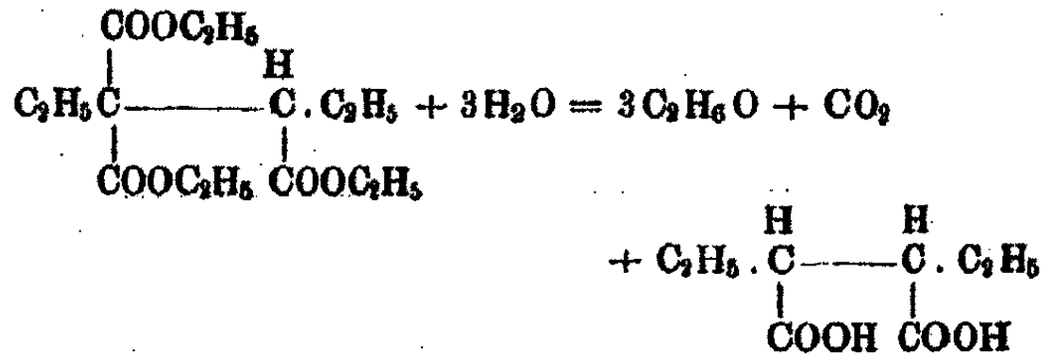
Die Verseifung dieses leicht zu Kohlensäureabspaltung geneigten Esters wurde anfangs durch wässerige Salzsäure verschiedener Concentration bewirkt, späterhin aber mit bedeutendem Zeitgewinn durch Schwefelsäure in einem alles Stossen der siedenden Flüssigkeiten verhindernden einfachen Heizapparate im Grossen ausgeführt. Die Flüssigkeiten befanden sich in Rundkolben von 500 ccm, welche durch einen Kautschukstopfen mit einem Loch verschlossen waren; durch das Loch ging ein Glasrohr von Bleistiftdicke, welches 80 cm gerade aufstieg, dann doppelt rechtswinklig gebogen, in ein Fläschchen führte, welches am Boden etwas Wasser enthielt. In letzteres destillirten der bei der Verseifung entstandene Alkohol, sowie, bei richtig innegehaltenem Kochen, höchstens Spuren unverseiften Esters. Die im Anfang trotz Platinschnitzel, Thonstücken, Capillarröhrchen beobachteten Siedeverzüge wurden dadurch vermieden, dass die Rund-

kolben in Babo'sche Trichter gestellt und bis zu einem Drittel des Halses mit Asbestpappe seitlich und von oben umkleidet wurden. Der durchlochte Deckel dieser Pappe liess nur den Kolbenhals herausragen, wie es folgende Zeichnung erläutert.



Die besten Verhältnisse waren die folgenden: 50 ccm Ester wurden kalt mit 50 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt, sodann 60 ccm Wasser zugesetzt. Nach zwölfstündigem Kochen war die Verseifung vollendet; eine Probe blieb beim Verdünnen mit Wasser vollkommen homogen. Eine sehr unbedeutende Graufärbung deutete auf eine spurweise Verkohlung. Letztere trat wirklich in grösserem Umfange ein bei Portionen von 50 ccm Ester, 50 ccm Schwefelsäure und 20—40 ccm Wasser, dabei war allerdings die Verseifung auch schon in 9 Stunden erreicht. Beim Erkalten schieden alle Portionen ein dickes Haufwerk weisser Krystalle ab, welche sich leicht über Glaswolle absaugen liessen und später mittelst Umkrystallisiren aus Wasser weiter gereinigt wurden. Das Absaugen geschah erst nach Abkühlen auf 0°. Zur Gewinnung der in der Schwefelsäure gelöst gebliebenen Säureantheile wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Zunächst wurde mit Wasser mässig verdünnt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Als letzterer keine beträchtlichen Mengen mehr aufnahm, wurde die wässerige Lösung mit Natronlauge (1 Theil Natronlauge auf 3 Theile Wasser) versetzt, bis Tropäolinpapier keine violette Färbung von Mineralsäure mehr ergab, sodann eingedampft und das auskrystallisirte schwefelsaure Natrium gesammelt, gepresst, getrocknet und mit Aether, später mit Benzol heiss extrahirt. Dasselbe erwies sich zuletzt frei von jeder organischen Substanz. Die letzten höchst concentrirten Mutterlaugen wurden wieder mit Aether ausgeschüttelt. Sie enthielten zuletzt noch etwas Schwefelsäure, aber keine nennenswerthen Mengen organischer Säure mehr, wie durch die Destillation einer Probe erkannt werden konnte. Alles, bis auf die letzten Tropfen, wurde schliesslich durch Stehen über Schwefelsäure getrocknet, durch Lösen in absolutem Aether von Spuren anorganischer Salze befreit und einer systematischen fractionirten Krystallisation aus Wasser unterworfen, so dass von dem gewonnenen rohen Säuregemisch in der That kein Antheil verloren ging. Die Fractionen, welche nach mindestens dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten, wurden dann noch durch Umkrystallisiren eines Theiles aus absolutem Aether auf Constanz des Schmelzpunktes

geprüft. Verhältnissmässig am leichtesten konnten, aus dem 400 g aschenfreier trockener Säuren betragenden Gemisch, die zwei oben schon genannten Diäthylbernsteinsäuren gewonnen werden, von denen das Verhältniss der schwer löslichen zur leicht löslichen ungefähr 1 zu 4 war. Die Analyse bestätigte die vermuthete Zusammensetzung, welche nach der Entstehung in folgender Constitutionsformel ihren Ausdruck findet:



I. 0.1774 g schwerlöslicher Säure (aus Aether) gaben vaccuumtrocken 0.1291 g Wasser und 0.3580 g Kohlensäure.

II. 0.2081 g leichtlöslicher Säure (aus Wasser) gaben 0.1585 g Wasser und 0.4177 g Kohlensäure.

III. 0.1979 g gaben 0.1442 g Wasser und 0.3962 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden I.	II.	III.
C	55.2	55.0	54.7	54.6 pCt.
H	8.1	8.1	8.5	8.1 »

Die Isomerie beider Säuren wurde weiter, um dem Einwand der Polymerie zu begegnen, durch die Bestimmung der Molecular-gewichte aus der Gefrierpunktserniedrigung[1]) bestätigt:

I. Schwerlösliche Säure:

a) Verwendeter Eisessig: 12.93°; 12.93°; 12.93°.
1.0844 g Säure in 32.625 g Eisessig.

b) Beobachtet: 12.19°; 12.20°; 12.21°.
Erniedrigung im Mittel: 0.73° C.

$$\text{Moleculargewicht} = \frac{39 \,.\, 1.0844 \,.\, 100}{32.625 \,.\, 0.73} = 177.6.$$

II. Leicht lösliche Säure:

a) Eisessig: 12.93°; 12.93°; 12.93°.
1.3943 g Säure in 29.9392 g Eisessig.

b) Beobachtet: 11.91°; 11.91°; 11.91°.
Erniedrigung im Mittel: 1.02° C.

$$\text{Moleculargewicht} = \frac{39 \,.\, 1.3943 \,.\, 100}{29 \,.\, 9392 \,.\, 1.02} = 178.4.$$

[1]) Vgl. diese Berichte XXI, 701, 766, 861, 1063, 1068.

Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Berechnet für $C_{16}H_{28}O_8$	Gefunden schwerlösl.	Gefunden leichtlösl.
174	348	177.6	178.4

Nach dem Verdunsten der Eisessiglösungen zeigten die Säuren die Schmelzpunkte: 189° resp. 129°, wie vor dem Lösen.

Wie aus den im folgenden beschriebenen Eigenschaften der Säuren hervorgeht, zeigen dieselben so weit gehende Analogien mit der Traubensäure (Paratartersäure) und der Antiweinsäure, dass ich vorschlage, dieselben, der Kürze wegen, auch dem entsprechend zu benennen, und so für die hochschmelzende, schwer lösliche die Bezeichnung: Parasymmetrische Diäthylbernsteinsäure, für die niedrig schmelzende, leicht lösliche den Namen Anti-*s*-Diäthylbernsteinsäure, anzunehmen.

Ein besonderes Interesse verdiente die Untersuchung des molecularen Leitungsvermögens der beiden Säuren, welche Hr. Assistent Walden im hiesigen physikalischen Laboratorium auf meine Bitte hin ausgeführt hat. Es ist mir eine angenehme Pflicht dem Genannten auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

v = Verdünnung in Litern, bezogen auf eine Grammmolekel: etwa 174 g Säure sind in v Litern gelöst worden.

μ_1, μ_2: zwei unabhängig ermittelte moleculare Leitvermögen in Quicksilbereinheiten nebst ihrem Mittelwerth (μ).

	1. Anti-*s*-diäthylbernsteinsäure (Schmp. 128°)			2. Para-*s*-diäthylbernsteinsäure (Schmp. 192°)		
v	μ_1	μ_2	μ	μ_1	μ_2	μ
32	34.8	34.9	34.9	29.7	29.7	29.7
64	48.2	48.2	48.2	41.1	41.3	41.2
128	65.7	65.8	65.8	57.3	57.3	57.3
256	88.3	88.3	88.3	76.8	77.1	77.0
512	115.8	115.8	115.8	102.2	102.3	102.3
1024	146.0	146.3	146.2	132.4	133.1	132.8
2048	176.3	176.3	176.3	165.6	165.6	165.6

Danach verhalten sich die Säuren analog der Bernsteinsäure[1]). Wie bei dieser hat das moleculare Leitvermögen bis in hohe Verdünnungen ganz den Verlauf, wie er einbasischen Säuren eigen ist: die Ionen sind somit $(C_2H_5)_2 . C_2H_2\begin{cases}COO\\COOH\end{cases}$ und H. Die Säuren leiten fast doppelt so gut, wie Bernsteinsäure selbst. Die Unterschiede der beiden isomeren Säuren im Leitvermögen (z. B. bei $v = 32 : 5.2$) sind geringer, als der zwischen den mit einander structurisomeren Aethyl- und Dimethylmalonsäure (bei 32 L : 12.9) und zwischen den geometrischisomeren Säuren: Maleïnsäure und Fumarsäure: (bei 32 L: 107.2).

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 865 ff.

Die meinen Säuren isomere Korksäure leitet etwa zweieinhalbmal schlechter. Einen ähnlichen Einfluss auf die Erhöhung des Leitvermögens zeigt auch die Methylbernsteinsäure im Verhältniss zur Bernsteinsäure selbst:

v	Bernsteinsäure	Brenzweinsäure	Para-	Anti-*s*-diäthylbernsteinsäure
64	22.1	32.2	41.2	48.2

Den Vergleich mit der Traubensäure und Antiweinsäure werde ich später mittheilen, wenn Hr. Walden die freundlichst übernommene Messung der letzteren Säure beendigt hat.

---

385. C. A. Bischoff und Edv. Hjelt: Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. II.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

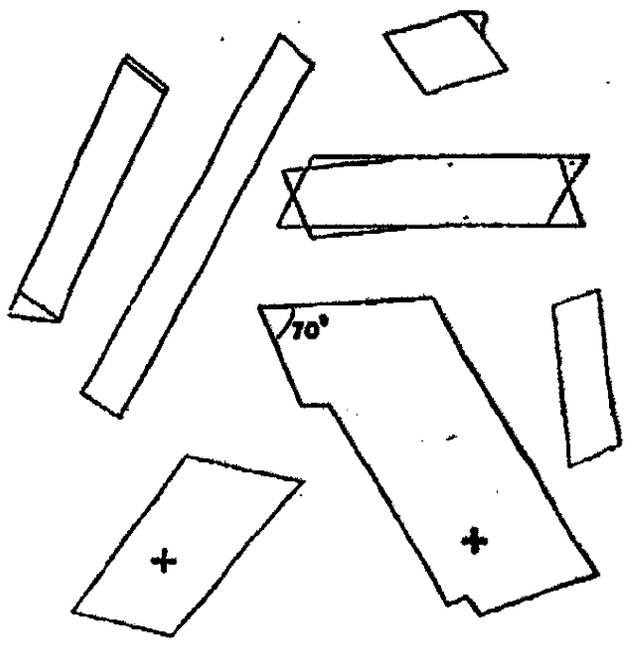
III. Eigenschaften der beiden symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren und ihrer Derivate (von C. A. Bischoff und Edv. Hjelt).

1. Para-*s*-diäthylbernsteinsäure:

a) Krystallform[1]):

Hr. Prof. F. J. Wük in Helsingfors, welcher die Güte gehabt hat die Säure zu untersuchen, berichtet darüber folgendes: »Säure vom Schmelzpunkt 189°: schiefe (monokline) langgestreckte rhomboïdisch-tafelförmige Krystalle mit einem Winkel von 69 bis 70° zwischen den Kantrichtungen; Auslöschungsrichtung normal- resp. parallel mit der einen (kürzeren) deutlich spaltbaren Kantrichtung. Zwillingskrystalle mit der anderen (längeren) Kantrichtung als Zwillingsaxe.«

(80 Mal vergrössert)



[1]) In der vorläufigen Mittheilung infolge einer Verwechselung der Präparate nicht richtig angegeben. Edv. Hjelt.

b) Löslichkeit:

100 Theile Wasser von 23° C. lösen 0.61 g Säure
100 » » » 95° C. » 6.7 g »

Leicht löslich ist die Säure in Aceton, Alkohol, Aether (auch in der Kälte) und in heissem, schwer löslich in kaltem Eisessig. Beim Verdunsten der Lösungen hinterbleiben baumähnlich verzweigte Nadeln. Chloroform löst selbst in der Hitze nur schwer. Daraus krystallisiren verfilzte Nadeln. Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen kalt und heiss nur Spuren, während Ligroïn überhaupt nicht löst.

c) Schmelzpunkt:

In den vorläufigen Mittheilungen wurden angegeben von dem Einen[1]) von uns 189°, vom Andern[2]) 189—190°. Bei vielfach wiederholten Versuchen hat es sich ergeben, dass diese Zahlen für eine gewöhnliche Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung richtig sind. Da die Säure indess in der Nähe ihres Schmelzpunktes sich ebenso zersetzt, wie dies bei der einen Dimethylbernsteinsäure mehrfach beobachtet wurde, so kommt es auch vor, dass bei langsamem Erhitzen das Herunterschmelzen schon bei 188°, bei rascherem Erhitzen dagegen erst bei 192° eintritt. Ferner wird der Schmelzpunkt sehr beeinflusst durch die verwendete Menge und durch die beim Anwärmen des Bades erzielte Anfangstemperatur, welche keinenfalls ober- resp. unterhalb 150—160° liegen darf. Nach, bezw. beim Schmelzen steigen Gasbläschen auf, welche von abgespaltenem Wasser herrühren. Die geschmolzene Säure erstarrt daher auch nur unvollkommen beim Erkalten.

d) Salze:

Das Natriumsalz, $C_8H_{12}O_4Na_2$, durch Neutralisiren der Säure mit Natronlauge dargestellt, ist leicht löslich in Wasser und bleibt beim Abdampfen der Lösung als eine durchsichtige amorphe (schaumige) Masse zurück.

0.155 g gaben 0.104 g Natriumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Na	21.1	21.7 pCt.

Das Calciumsalz, $C_8H_{12}O_4Ca + 2H_2O$, ist ziemlich leicht löslich in Wasser und scheidet sich beim Erwärmen der Lösung nicht ab. Es wurde dargestellt durch Neutralisation der Säure mit Calciumcarbonat und Abdampfen der Lösung, wobei es sich in Form blättriger Krystalle abschied. Diese wurden aus Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet.

1. 0.2145 g verloren bei 110° 0.0315 g.
2. 0.1509 g verloren bei 110° 0.0216 g und gaben 0.0798 g Anhydrid.

[1]) Diese Berichte XX, 2989.
[2]) Diese Berichte XX, 3079.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
$2 H_2O$	14.5	14.7	14.3	pCt.
Ca	16.1	—	15.55	»

Das Kupfersalz, $C_8H_{12}O_4Cu + H_2O$, wurde als dicker, amorpher, dunkel blaugrün gefärbter Niederschlag erhalten durch Fällung der neutralen Natriumsalzlösung mit Kupfersulfat.

0.1702 g (exsiccatortrocken) verloren bei 110° 0.0138 g und gaben 0.0524 g Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	7.1	8.1	pCt.
Cu	24.9	24.6	»

Das Sibersalz fiel als schwerlösliches Pulver aus, beim Vermischen der Natriumsalzlösung mit Silbernitrat. Dasselbe zersetzt sich am Lichte.

Das Zinksalz, $C_8H_{12}O_4Zn + 2 H_2O$, wurde erhalten durch Sättigen der warmen Säurelösung mit Zinkcarbonat. Das Salz war in kaltem Wasser löslicher, als in heissem und hinterblieb beim Verdampfen der Lösung als blättrig- krystallinische Masse.

1. 0.2867 g lufttrocken verloren bei 100° 0.0344 g.
2. 0.1274 g lufttrocken gaben 0.0352 g Zinkoxyd.
3. 0.2412 g bei 100° getrocknet gaben 0.1169 g Wasser, 0.3572 g Kohlensäure und 0.0753 g ZnO.
4. 0.1839 g bei 110° getrocknet gaben 0.0657 g ZnO.

Ber. für $C_8H_{12}O_4Zn + 2 H_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.	
$2 H_2O$	13.1	12.0	—	pCt.
Zn	23.8	—	22.2	»

Ber. für $C_8H_{12}O_4Zn$		Gefunden III.	Gefunden IV.	
C	40.5	40.4	—	pCt.
H	5.1	5.4	—	»
Zn	27.4	25.1	28.65	»

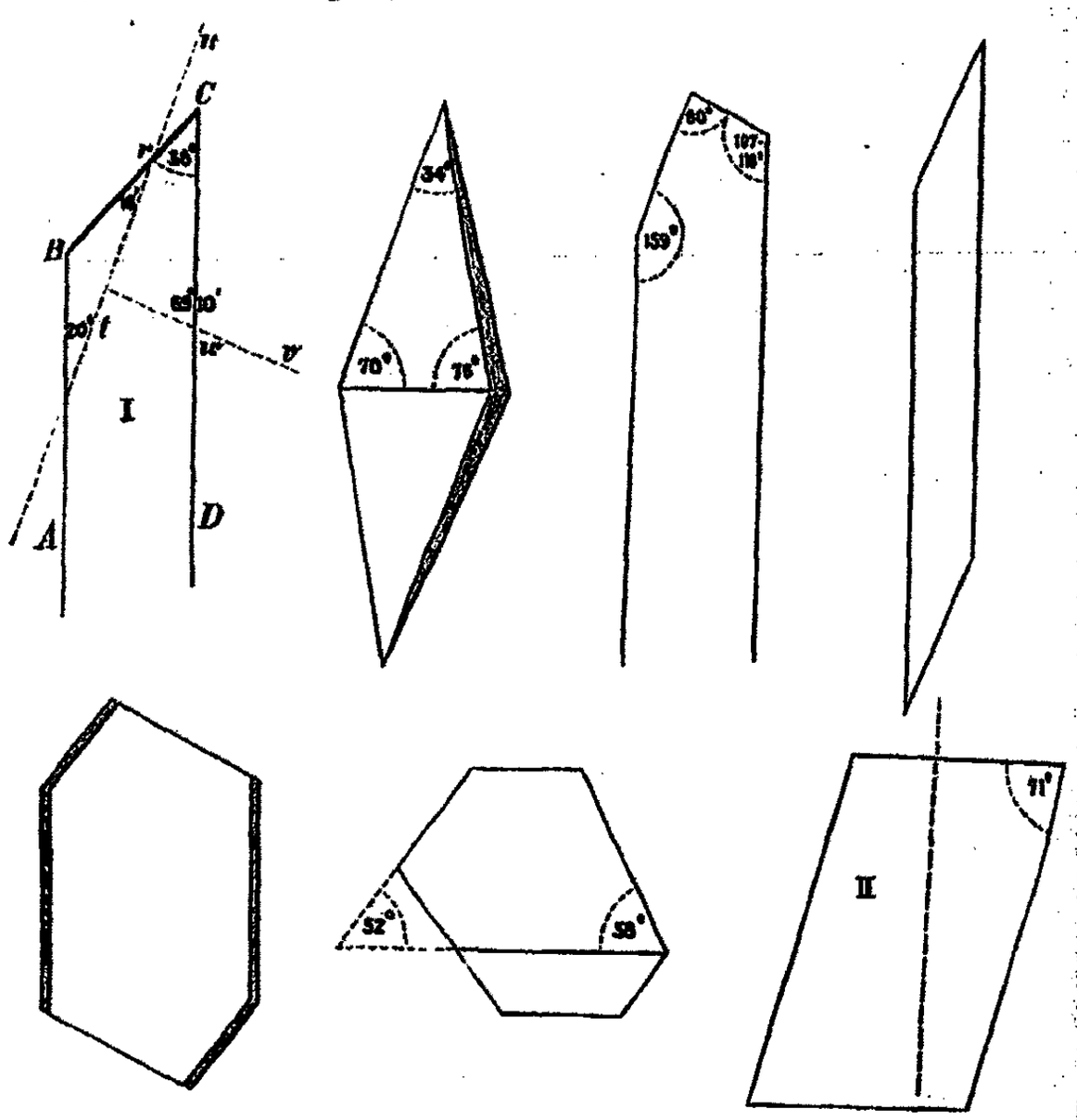
Die Lösung des neutralen Natriumsalzes wurde nicht gefällt durch Calcium-, Strontium-, Cadmium- und Quecksilberchlorid, durch Magnesium-, Zink-, Mangan-, Cobalt-, Nickel- und Kaliumaluminiumsulfat. Mercuronitrat lieferte einen im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslichen Niederschlag, während bleibende Niederschläge erzeugt wurden: von Chlorbaryum sternförmige Aggregate; Bleiacetat farblose Blättchen, Eisenchlorid gelbe Flocken, Kupferacetat grünes Pulver.

Aus ihren Salzen frei gemacht, zeigte die Säure den unveränderten Schmelzpunkt.

2. Anti-*s*-diäthylbernsteinsäure:

a) Krystallform:

Hr. Docent M. Gottfriedt in Riga hatte die Freundlichkeit, die Krystalle zu untersuchen. Ihm verdanken wir die folgenden Zeichnungen und Messungen:



»Die Krystalle sind anscheinend rhombisch. Fig. I < B C D ungefähr 36° < t A B = 20° (Auslöschungsrichtung) < t r B = 16°. Auslöschungsrichtung t r: < t ω C = 69° 10′ statt 70°.« Krystalle von der Figur II mit der angedeuteten, fast senkrecht zur kürzeren Kantrichtung stehenden Auslöschungsrichtung haben eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den oben bei der Parasäure beschriebenen Formen (hier 71° da 69—70°) und sind vielleicht chemisch nicht mehr trennbare Spuren dieser Säure.

b) Löslichkeit:

100 Theile Wasser von 23° C. lösten 2.4 Theile Säure. Die Löslichkeit in der Siedehitze, welche sehr gross war, wurde nicht bestimmt, da dieselbe bei nur wenig sinkender Temperatur so rasch

abnahm, dass selbst durch einen Heisswassertrichter wegen plötzlicher Erstarrung nicht filtrirt werden konnte. Ebenfalls sehr leicht löslich war die Säure in heissem und kaltem Eisessig, aus welchem sie in Form grösserer warzenförmiger Aggregate auskrystallisirte, ferner in Aceton, Aether und Alkohol, auch in der Kälte. Sie hinterblieb in kleineren Wärzchen. Daran reihte sich heisses und kaltes Chloroform, welches verfilzte kürzere Nädelchen hinterliess. Weniger leicht, als in diesen Lösungsmitteln und in heissem Wasser, aber immer noch leicht löslich, war die Säure in heissem Benzol, welches der grösste Unterschied gegenüber der Parasäure sein dürfte (s. o.). Schwer löslich, aber relativ etwas mehr als die Parasäure, war die Antisäure in Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol, unlöslich endlich in Ligroïn.

c) Schmelzpunkt:

Die Säure schmilzt glatt bei 129° C. (corr.). War sie nicht weit über denselben erhitzt, so erstarrt sie rasch wieder und zeigt bei wiederholtem Schmelzen, dass keine Zersetzung eingetreten ist. Die merkwürdige Veränderung beim längeren Schmelzen ist unten beschrieben. Durch rasches Erhitzen kann sie in das bei 245—246° siedende Anhydrid übergeführt werden, welches als farbloses Oel unter Wasser untersinkt, beim Kochen mit Wasser sich wieder in die Säure verwandelt.

d) Salze:

Das Natriumsalz, $C_8H_{12}O_4Na_2$, wie zuvor dargestellt, wurde durch Abdampfen seiner Lösung als eine körnige weisse Masse erhalten.

0.1617 g gaben 0.1093 g Natriumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Na	21.1	21.9 pCt.

Das Calciumsalz, $C_8H_{12}O_4Ca + H_2O$ schied sich beim Kochen seiner wässrigen Lösung, welche durch Neutralisiren der kalten Säurelösung mit Calciumcarbonat erhalten worden war, als pulverförmiger Niederschlag aus. Exsiccatortrocken ergab das Salz:

0.1836 g bei 110° 0.0146 g Wasser und 0.1099 g Calciumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.8	7.95 pCt.
Ca	17.4	17.6 »

Das Kupfersalz, $C_8H_{12}O_4Cu + H_2O$, durch Fällen mit Kupfersulfat dargestellt, bildete ein helles blaugrünes Pulver.

0.240 g verloren bei 110° 0.0168 g und gaben 0.0744 g Kupferoxyd.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.1	7.0 pCt.
Cu	24.9	24.7 »

Das Zinksalz, $C_8H_{12}O_4Zn + 6H_2O$, durch Erwärmen der Säurelösung mit Zinkcarbonat dargestellt, hinterblieb beim Eindampfen der filtrirten Lösung als blättrig krystallinische Masse. Dasselbe war in kaltem Wasser löslicher als in heissem.

1. 0.230 g lufttrocken verloren bei 115° 0.0714 g.
2. 0.2455 g lufttrocken gaben 0.0572 g ZnO.

	Berechnet	Gefunden
$6H_2O$	31.3	31.0 pCt.
Zn	18.8	18.7 »

Ausser den genannten Agentien erzeugten in der neutralen Natriumsalzlösung in der Kälte keine Niederschläge: Calcium-, Strontium- und Quecksilberchlorid; Zink-, Mangan-, Cobalt-Nickel-, Cadmium- und Kaliumaluminiumsulfat. Dagegen fällte Mercuronitrat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslichen Niederschlag, während die folgenden Fällungen nicht löslich waren: mit Chlorbaryum (gering), mit Kupferacetat, Bleiacetat und Silbernitrat. Das Silbersalz zersetzte sich ebenso wie das der Parasäure am Licht.

Beide Säuren gaben mit Resorcin und Schwefelsäure erhitzt, wie alle Bernsteinsäuren, Fluoresceïnfarbstoffe.

---

386. C. A. Bischoff: Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. III.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

IV. Ueberführung der beiden *s*-Diäthylbernsteinsäuren in einander.

Die Frage der Isomerie bei den Anhydriden wurde nicht weiter verfolgt, da beide Säuren sowohl beim Erhitzen auf 230—240°, als auch beim Behandeln mit Acetylchlorid ölige Anhydride geben, die bis jetzt auch bei —15° noch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Während aber die Antidiäthylbernsteinsäure aus ihrem Anhydrid mit unveränderten Eigenschaften wiedergewonnen werden konnte, zeigte die Parasäure ein abweichendes, schon in den vorläufigen Mittheilungen erwähntes Verhalten.

4.5 g der Parasäure wurden im Oelbad erhitzt; die Temperatur des Bades betrug 2 Stunden 196° und wurde dann während weiterer zwei Stunden allmählich auf 218° gesteigert. Dabei destillirte Wasser

über, welches über Nacht die in ihm enthaltenen kleinen Oeltröpfchen in Krystalle verwandelt hatte. Diese Krystalle zeigten das Aussehen und den Schmelzpunkt der Antisäure (129°). Ihre Menge betrug 0.14 g. Im Kölbchen waren 3.8 g öliges Anhydrid zurückgeblieben, während 4.04 g sich berechneten. Es war also, wenn man die mit den Wasserdämpfen übergegangene Säure hinzurechnet, kein Verlust infolge etwaiger Zersetzung in gasförmige Producte eingetreten. Namentlich war absolut keine Kohlensäureentwickelung nachweisbar. Da hiernach eine Umwandlung der Parasäure in die Antisäure stattzufinden schien, wurde dieser Process, nach den bei der Dimethylbernsteinsäure unterdessen gemachten Erfahrungen, durch weiteres achtstündiges Erhitzen auf 200—220° möglichst weit getrieben. Durch Aufkochen des erkalteten Oeles mit Wasser (5 ccm) entstand eine concentrirte Säurelösung, welche schon an ihrer Concentration erkennen liess, dass die schwerlösliche Parasäure nicht mehr in nennenswerther Menge vorhanden sein konnte. Bei der fractionirten Krystallisation zerlegten sich die zuerst bei etwa 133° schmelzenden Krystalle in solche vom Schmelzpunkt I. 135—136°; II. 129—130°; III. 129°. Letztere Fraction war die grösste. Der Schmelzpunkt war nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 129° befunden, und die Säure erwies sich nach all ihren Eigenschaften identisch mit der Anti-s-diäthylbernsteinsäure.

Damit war ein bequemer Weg angezeigt, um Gemenge der isomeren Säuren, welche nicht mehr durch fractionirte Krystallisationen zu reinigen waren, in die eine Modification überzuführen. Bei der öfteren Benutzung dieser Methode wurde das zuerst gebildete Anhydrid stets destillirt und ging glatt zwischen 245—246° bei 760 mm über.

Es schien nun von ganz besonderem Interesse zu untersuchen, ob eine Rückverwandlung der Antisäure in die Parasäure möglich wäre. Stellte erstere die in der Anhydridform beständigere Modification dar, so war es nicht unmöglich, dass wässrige Agentien bei entsprechender Temperatur umgekehrt wirkten. Zunächst wurde constatirt, dass die Parasäure durch 32stündiges Kochen mit Wasser ihre Eigenschaften absolut nicht ändert, so dass also der Gedanke, die grössere Ausbeute an Antisäure rühre von dem oftmaligen Umkrystallisiren des Säuregemisches aus Wasser her, keine Berechtigung hatte. Nach den interessanten Beobachtungen C. L. Reimer's [1]) gelegentlich des Studiums der isomeren Dibenzyldicarbonsäuren schien es am wahrscheinlichsten, dass Erhitzen mit Salzsäure auf 200° die gewünschte Umlagerung bewirken würde. Dies ist in der That der Fall. Bei diesem Versuch, wo auf je 5 g Antisäure 20 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.1452) genommen wurden, zeigte es sich, dass die Um-

[1]) Diese Berichte XIV, 1802.

wandlung zeitlich verfolgbar ist, dass dabei nach 17 stündigem Erhitzen schon der dritte Theil reine Parasäure bei der fractionirten Krystallisation gewonnen werden kann, und dass bei der nahe bei 200° liegenden Temperatur keine intensivere Zersetzung (die Krystalle waren schneeweiss, die Lösung fast farblos) und absolut keine Gasentwickelung eintritt. Die leichter löslichen Antheile des Reactionsgemisches lieferten unzersetzte reine Antisäure, welche beim wiederholten Erhitzen mit Salzsäure auf 200° sich weiter umwandelte, während die in den erkalteten Röhren ausgeschiedenen grossen prismatischen Krystalle leicht als die Parasäure erkannt werden konnten.

Die Analyse eines vacuumtrockenen Präparates (Schmelzpunkt 192°) ergab, dass die procentische Zusammensetzung die gleiche geblieben war.

0.1642 g gaben 0.1209 g Wasser und 0.3311 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden
C	55.2	55.0 pCt.
H	8.1	8.2 »

Man kann also aus dem, bei der Verseifung entstehenden Säuregemisch, je nach Bedürfniss, die Para- oder die Antisäure in überwiegender Menge darstellen, was für die weiterhin in Aussicht genommenen Versuche der sogenannten Pilzspaltung von grossem Werthe ist.

Die Ueberführung der Antisäure in die Parasäure kann auch noch auf anderem Weg erzielt werden. Als eine Probe der leicht löslichen Säure mit Wasser allein, 2 g Säure und 30 g Wasser, sechs Stunden im Rohr auf 165—188° erhitzt worden war, zeigte sich keine Veränderung. Als dann aber während 18 Stunden die Temperatur auf 190° gesteigert wurde, enthielt die erkaltete Röhre reichliche Nadeln der schwer löslichen Säure: 1 g hatte sich als schwer löslich ausgeschieden. Diese Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt und zeigten in allen Punkten das charakteristische Verhalten der Parasäure.

V. Beziehungen der symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren aus Malonsäureester zu den auf anderen Wegen dargestellten.

C. Hell hatte im Jahre 1873 [1]) über die Synthese eines Korksäurediäthylesters aus α-Brombuttersäureester und Silber berichtet und 1880 gemeinschaftlich mit O. Mühlhauser [2]) die betreffende Reaction und die Verseifung des Esters genauer beschrieben. Die Angaben der genannten Forscher lassen keinen Zweifel, dass die

[1]) Diese Berichte VI, 30.
[2]) Diese Berichte XIII, 473, 479.

beiden von ihnen erhaltenen Säuren mit den Schmelzpunkten 185° und 127° die fast reinen, vorher beschriebenen beiden Diäthylbernsteinsäuren waren, was mit der später zu besprechenden Constitution dieser Verbindungen vollständig im Einklang steht. Die seitherigen Formeln lassen natürlich nur die Entstehung einer symmetrischen Diäthylbernsteinsäure zu:

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ HC.Br \\ COOC_2H_5 \end{array} + Ag_2 + \begin{array}{l} C_2H_5 \\ Br.CH \\ COOC_2H_5 \end{array} = Ag_2Br_2 + \begin{array}{l} C_2H_5 \\ HC \\ COOC_2H_5 \end{array} \text{———} \begin{array}{l} C_2H_5 \\ CH \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Ueber eine dritte, nicht krystallisirende Säure von einer gleichen Zusammensetzung soll später noch gesprochen werden. Die damals angekündigten Untersuchungen, welche die Identität dieser dritten Säure mit der sogenannten Isokrotonsäure ergeben oder wiederlegen sollten, sind meines Wissens nicht veröffentlicht worden.

R. Otto hat im vorigen Jahre [1]) durch Reduction der Xeronsäure (Diäthylmaleïnsäure) mit Jodwasserstoff eine Diäthylbernsteinsäure erhalten, welche ihrem Verhalten bei der Schmelzpunktsbestimmung [2]) nach hauptsächlich die von mir als Parasäure bezeichnete Isomere darstellen dürfte. Hrn. Otto's Irrthum [3]), die Diäthylbernsteinsäure sei nur in ihrem Aethylester bekannt, habe ich schon in meiner vorläufigen Mittheilung erwähnt. In Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, II. Auflage ist der Aethylester bei der Diäthylbernsteinsäure S. 607 angeführt, die Säuren dagegen sind S. 606 als Isokorksäuren beschrieben. Die angeführten Bildungsweisen entsprechen den analogen Processen, welche zu den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren geführt haben. Ueber letztere werde ich gelegentlich der Veröffentlichung der von mir veranlassten Versuche des Hrn. Voit in Leipzig noch einige Bemerkungen machen.

Die beschriebenen Isomerieverhältnisse, welche sich denjenigen der Traubensäure und Antiweinsäure, der beiden Dibenzyldicarbonsäuren Reimer's und anderer organischer Substanzen [4]) mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen anreihen, sind für die Entwickelung der räumlichen Lagerungsverhältnisse der Atome von grossem Interesse. So lange nicht mehr als zwei symmetrische Isomere gefunden sind, lässt sich die Configuration der betreffenden

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 279.

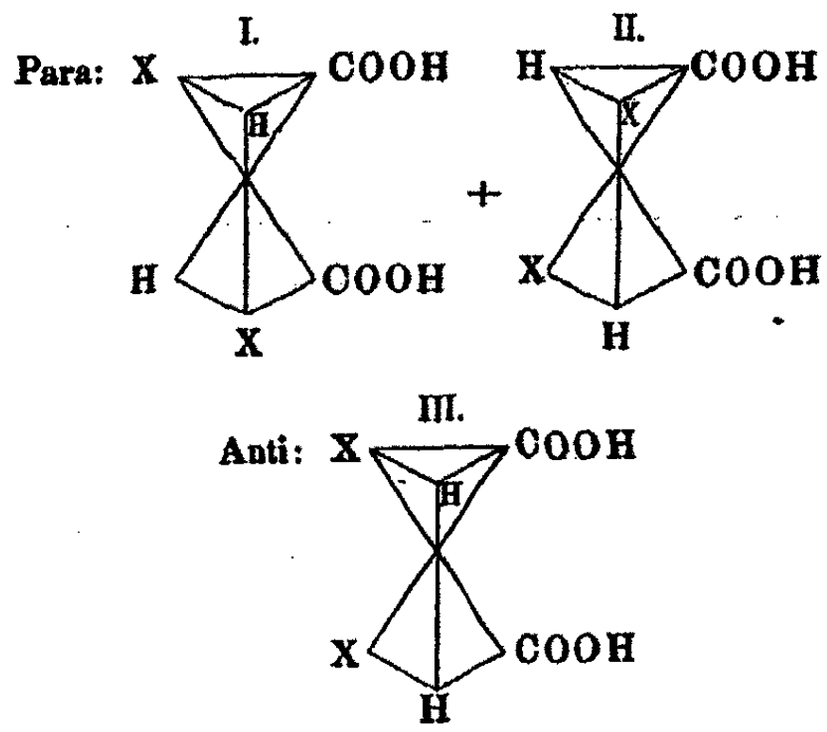
[2]) loc. cit. S. 280.

[3]) loc. cit. S. 282.

[4]) Vergl. van't Hoff: Dix années dans l'histoire d'une théorie. Rotterdam 1887, S. 57.

Substanzen in befriedigender Weise durch die van't Hoff'sche Hypothese, sowie deren Erweiterung durch J. Wislicenus erklären. Es führt dies zu folgenden Bildern [1]):

Bedeutet X: OH in den Weinsäuren, CH_3 in den Adipinsäuren, C_2H_5 in den Korksäuren, C_6H_5 in den Dibenzyldicarbonsäuren, so ergeben sich folgende Analogien:



Die Trennung der Paraverbindungen in ihre Bestandtheile muss zu optisch activen Derivaten führen (Rechts- und Linksweinsäure). Dies ist bis jetzt nur bei der Paraweinsäure=Traubensäure gelungen. Meine diesbezüglichen Versuche bei den Diäthylbernsteinsäuren sind noch nicht beendigt.

Die Eigenschaften der Isomeren sind aus folgender Tabelle ersichtlich, soweit dieselben analoge sind:

Schmelzpunkte:

	$(OH)_2$	$(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2$	$(C_6H_5)_2$
Para:	204° [2])	194°	192°	229°
Anti:	140° [3])	121°	129°	222°

Löslichkeit in Wasser von Zimmertemperatur:

Para:	1 : 4.84	1 : 97 [4])	1 : 164	unlöslich
Anti:	1 : 0.8		1 : 41.7	wenig löslich

[1]) In meiner vorläufigen Mittheilung durch eine Vertauschung der Alkylgruppe mit den Wasserstoffatomen theilweise unrichtig wiedergegeben.

[2]) Wasserfrei.

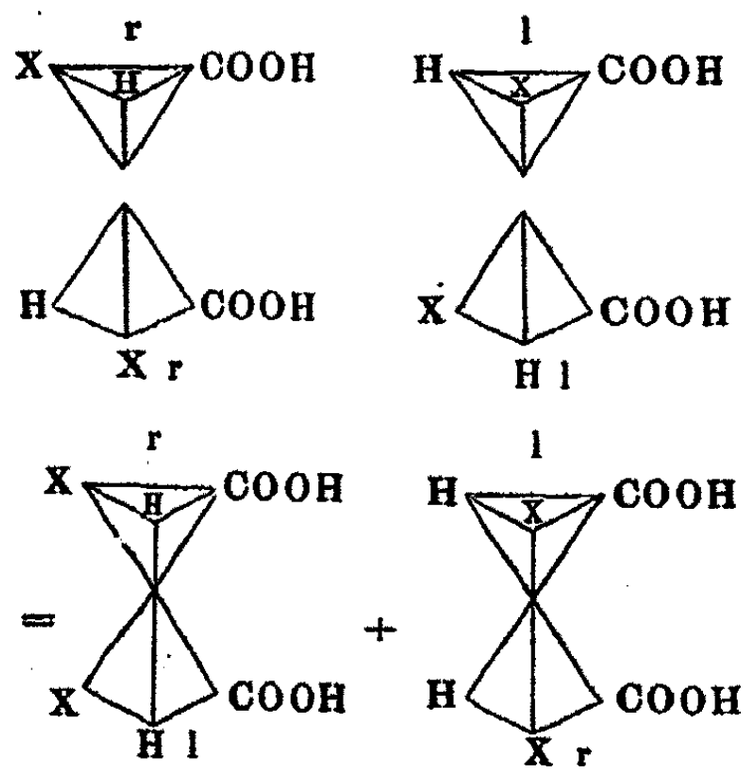
[3]) Wasserfrei.

[4]) E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chemie (2) 26, 360.

Umwandlungen:

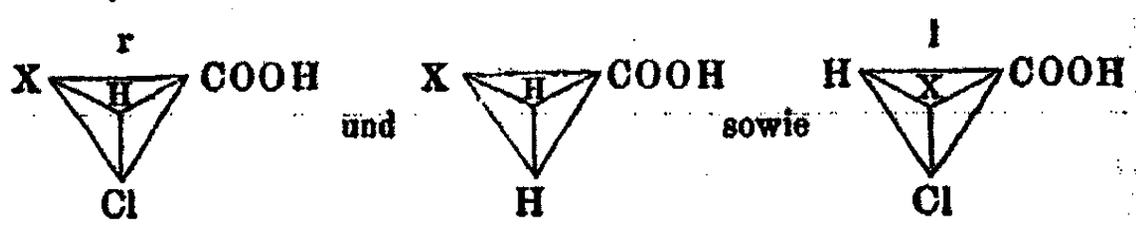
	$(OH)_2$	$(CH_3)_2$	$(C_2H_5)_2$	$(C_6H_5)_2$
Para in Anti:	bei 165° mit Wasser partiell	bei 200—240° durch Wasserabspaltung	200—220° durch Wasserabspaltung	229° beim Schmelzen oder durch $Ba(OH)_2$
Anti in Para:	bei 175° mit wenig Wasser partiell	?	bei 200° durch Salzsäure, Wasser; bei 130—144°	bei 200° durch Salzsäure

Die Diäthylbernsteinsäuren sind in Bezug auf die Umwandlung die besten Repräsentanten dieser Körperklasse, einmal wegen der leichten Trennung und dann, wegen der Abwesenheit von Nebenproducten, welch letztere die Verfolgung der Processe bei der Trauben- und Antiweinsäure erschweren. Das Wesen der betreffenden Reactionen ist zur Zeit noch ziemlich in's Dunkel gehüllt, doch ergeben sich mehrfache Hypothesen, welche experimentell geprüft werden können. Wislicenus nimmt hier »Platzwechsel« unter dem Einfluss der Wärme an, der sich auf Aethyl und Carboxyl resp. Wasserstoff beziehen müsste. Man könnte aber wohl auch annehmen, dass die Bindung der zwei im Mittelpunkte der Tetraëder gedachten Kohlenstoffatome sich in der Hitze löste und dann unter dem Einfluss des Sättigungsbestrebens anders configurirter Reste (r + l und l + r) das durch intramoleculare Compensation ausgezeichnete Isomere entstände:



Dieser Vorgang, hauptsächlich bei der Anhydridbildung sich abspielend, würde eine Umkehrung der Zersetzung gemischter Säure-

anhydride in zwei einfache bei der Destillation [1]) darstellen. Experimentell soll die Zulässigkeit dieser Auffassung geprüft werden an den Benzyläthylbernsteinsäuren, deren Studium Hr. Boetz in meinem Laboratorium übernommen hat und welche dann eventuell in Dibenzyl- resp. Diäthylbernsteinsäuren übergehen müssten. Grosse Wahrscheinlichkeit hat die betreffende Vorstellung nicht, da die in analoger Weise gedachte Rückverwandlung der Antisäure in die Parasäure unter dem Einfluss der Salzsäure zu der Annahme führen würde, es könnten im nascenten Zustand hier

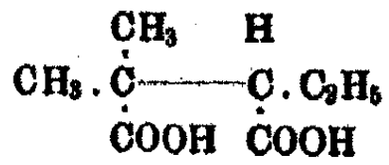


auftreten und zu den gleichartig gerichteten (r + r und l + l) Combinationen sich unter Austritt von Salzsäure wieder vereinigen. Der daraus sich ergebende Versuch, α-Brombuttersäure und Buttersäure auf 250° anhaltend zu erhitzen, hat indess ebensowenig, wie das mit den Estern angestellte Experiment, eine Kohlenstoffsynthese ergeben. Andere Hopothesen, welche namentlich durch die bei der Leitungsfähigkeit gemachten Erfahrungen angeregt wurden, sollen weiter verfolgt werden.

Die gegebenen Erklärungen der beschriebenen Isomeriefälle werden hinfällig, sobald weitere, optisch gleichfalls inactive Isomere bekannt werden. Mein Hauptaugenmerk war naturgemäss darauf gerichtet zu untersuchen, ob solche in den übrigen Fractionen der Krystallisation vorhanden wären. Schon vor der Publication [2]) der HHrn. V. Meyer und Riecke hatte ich, was meines Wissens sonst nirgends erwähnt ist, gefunden, dass Hell [3]), dessen Angaben ich seither in den meisten Fällen bestätigen konnte, analog der Bildung zweier s-Diäthylbernsteinsäuren aus α-Bromnormalbuttersäureester auch zwei isomere Tetramethylbernsteinsäuren aus Bromisobuttersäure erhalten hatte. War die Bildung der entsprechenden Ester auch durch keinen ganz glatt verlaufenden Process erreicht worden, da Kohlensäure, Bromäthyl, Isobuttersäure und Methacrylsäureäther daneben entstanden waren, so war es doch auffallend, dass die Schmelzpunkte 146.5 resp. 95° und die Löslichkeit ganz gleiche Verhältnisse zeigten, wie die oben erwähnten Substanzen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Ich habe nun zunächst meinen Assistenten, Hrn. Mintz, welcher mir durch seine aussergewöhnliche Exactheit und

[1]) Beilstein, Handbuch u. s. w. 1887, II, 739.
[2]) Diese Berichte XXI, 946.
[3]) Naturforscherversammlung in München 1877; diese Berichte X, 2229.

Ausdauer bei der Ausführung der mitgetheilten Untersuchung die dankenswerthesten Dienste geleistet hat, damit beauftragt die Dimethyläthylbernsteinsäure



darzustellen, um zu sehen, ob sie etwa identisch mit einer der Hell-schen Tetramethylbernsteinsäuren ist. Ueber die Ergebnisse dieser Versuche soll später berichtet werden. Dieselben werden jedenfalls einen Beitrag zur Beurtheilung der Theorie der HHrn. Victor Meyer und Riecke liefern. Die nach letzterer Theorie zu erwartenden optisch inactiven isomeren symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren habe ich bis jetzt nicht erhalten, doch fühle ich mich veranlasst, jetzt schon auf folgendes aufmerksam zu machen: Eine ölige dritte, anscheinend isomere Diäthylbernsteinsäure der HHrn. Hell und Mühlhauser habe ich oben erwähnt. Es ist nun auffallend, dass auch eine fünfte glas- oder gummiartige Weinsäure (Metaweinsäure)[1]) zu existiren scheint und dass die letzten von mir erhaltenen Säureantheile, welche durch Aether der noch etwas Schwefelsäure enthaltenden letzten Mutterlauge entzogen wurden, ebenfalls syrupartig waren. Die Menge der letzteren war indess so gering, dass ich nicht darauf rechnen kann, einen charakterisirbaren Körper daraus zu isoliren. Unter den krystallinischen Säuren dagegen fanden sich zwei Antheile, welche ich noch besprechen muss. Ihre Menge war allerdings auch nur eine relativ geringe, doch konnte die eine Säure viermal aus Wasser umkrystallisirt werden, ohne dass sich der Schmelzpunkt änderte. Letzterer liegt genau bei 137.5° C. Die Krystalle der Säure, welche in Wasser leicht löslich sind, zeigen etwas andere Formen, als die bei 129° schmelzende leicht lösliche Antisäure. Der Zusammensetzung nach haben wir es hier ebenfalls mit einer Diäthylbernsteinsäure zu thun.

I. 0.1477 g gaben 0.1069 g Wasser und 0.2955 g Kohlensäure.
II. 0.1578 g gaben 0.1116 g Wasser und 0.3155 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	55.2	54.6	54.5 pCt.
H	8.1	8.0	7.9 »

Beim Erhitzen einer Probe dieser Säure zeigte sich eine ziemlich weitgehende Uebereinstimmung mit der von Hrn. Mintz dargestellten Dimethyläthylbernsteinsäure. Sobald wir von letzterer

[1]) Laurent Gerhardt, Jahresbericht 1847/48, 508; Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 21, 9.

Säure grössere Mengen haben, sollen noch genauere Vergleiche angestellt werden. Erweisen sich beide Säuren als identisch, so handelt es sich nur noch darum, ob die geringe Menge, 0.5 pCt. der Gesammtsäuren betragend, ihre Entstehung einem geringen Gehalt der Ausgangsbuttersäure an Isobuttersäure verdankt, oder ob dieselbe auf eine ähnliche Umlagerung zurückzuführen ist, wie sie von Erlenmeyer[1]) zwischen Calciumnormal- und isobutyrat beobachtet wurde. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Säure eine dritte nach der van't Hoff'schen Theorie nicht mehr erklärbare Isomere darstelle, ist nach dem Mitgetheilten eine sehr geringe.

Endlich hätte man die eventuellen Isomeren zu suchen gehabt in denjenigen Fractionsantheilen, welche unterhalb 129° schmolzen. Die definitive Zerlegung der hierher gehörigen, ebenfalls im Verhältniss zur Gesammtmasse sehr geringen Krystallisationen in solche mit scharfen Schmelzpunkten ist mir trotz vieler Mühe nicht geglückt. Doch bin ich aus den im Folgenden entwickelten Gründen zu der Ansicht gekommen, dass hier Gemenge der Antisäure mit Monoäthylbernsteinsäure vorlagen. Die Schmelzpunkte der genannten Säuren liegen bei 129 bezw. 97°. Die Löslichkeit in Wasser scheint ziemlich die gleiche zu sein. Die von mir erhaltenen Fractionen schmolzen zwischen 96 und 105°.

Die Versuch, durch Verwandlung in die Anhydride und fractionirte Destillation derselben eine Trennung zu bewerkstelligen, ergab ein Destillat vom Siedepunkt 244°, welches ölig war und mit heissem Wasser in eine Krystallisation, Siedepunkt 105—118° (wenig) und 96—118° überging.

Mit Sicherheit wies ferner die Analyse darauf hin, dass hier eine kohlenstoff- oder wasserstoffärmere Säure beigemengt war.

I. 0.1744 g gaben 0.1206 g Wasser und 0.3431 g Kohlensäure.
II. 0.1611 g gaben 0.3163 g Kohlensäure.

	Berechnet für Diäthylbernsteinsäure		Berechnet für Monoäthylbernsteinsäure	Gefunden I.	Gefunden II.
C_8	55.17	C_6	49.32	53.65	53.55 pCt.
H_{14}	8.05	H_{10}	6.85	7.68	— »
O_4	36.78	O_4	43.83		

Die Monoäthylbernsteinsäure stammte jedenfalls von einer kleinen Menge nicht äthylirten Butenyltricarbonsäureesters her.

Die beschriebenen Versuche, welche trotz der sorgfältigsten Rücksichtnahme auf alle Nebenproducte nur zwei mit Sicherheit als

[1]) Ann. Chem. Pharm. 181, 126.

isomere symmetrische Diäthylbernsteinsäuren erkannte Säuren ergeben haben, sollen nun zunächst durch das Studium der unsymmetrischen Diäthylbernsteinsäure und der Dimethyläthylbernsteinsäure fortgesetzt werden. Ferner erscheint es geboten, die reciprocen Verwandlungen der Säuren ineinander, deren zeitlichen Verlauf, sowie die Verhältnisse der dabei auftretenden Gleichgewichtszustände weiter zu verfolgen und zu diesem Zwecke die analogen Verwandlungen der Weinsäuregruppe womöglich quantitativ aufs Neue zu studiren. Hieraus würden sich Beziehungen ergeben zur Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeiten derjenigen chemischen Processe, bei welchen lediglich Aenderungen der räumlichen Lagerung erfolgen, und somit wesentliche Ergänzungen der durch die »Methylacetat-« und die »Rohrzuckerinversionsmethode« [1]) gewonnenen Kenntnisse zu erhoffen sein.

Es erübrigt mir noch, meinem Assistenten, Hrn. A. Hausdörfer, auch an dieser Stelle zu danken für die grosse Sorgfalt, mit welcher derselbe die in den sechs vorstehenden Abhandlungen mitgetheilten Elementaranalysen ausgeführt hat.

Riga, $\frac{1.}{13.}$ Juni 1888.

---

387. C. A. Bischoff: Beiträge zur Synthese mehrbasischer Säuren der Fettreihe.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an frühere Mittheilungen [2]) sehe ich mich veranlasst in Kürze Versuche zu beschreiben, welche angestellt wurden, um die Verhältnisse der hochbasischen Säuren aufzuklären. Da ähnliche Studien in neuerer Zeit auch von anderen Seiten in Angriff genommen wurden, möchte ich mir für die nächste Zeit zur Ausarbeitung der meinigen das zu skizzirende Gebiet reserviren. Die Arbeiten waren eine Zeit lang liegen geblieben, da bei der Verseifung des

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 808 und 810 ff.

[2]) Diese Berichte XIII, 2161; XIV, 614; XV, 1107; XVI, 1044; XVII, 2781. Ann. Chem. Pharm. 214, 38.

früher beschriebenen Butonhexacarbonsäureesters[1]) statt der damals erwarteten vierbasischen Butintetracarbonsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ CH\ .COOH \\ CH\ .COOH \\ CH_2.COOH \end{array}$$

ein Gemisch von zwei Säuren erhalten worden war, welche beide in der Hitze keine Kohlensäure abgaben und nach den sonst stets bestätigten Annahmen daher die Carboxylgruppen alle so gebunden enthalten mussten, wie es in der gegebenen Formel ausgedrückt ist. Das Verhältniss der beiden Säuren, von denen die eine, schwerer lösliche, bei ungefähr 230°, die andere bei ungefähr 185° C. schmolz, legt es nach den Auseinandersetzungen, welche die vorhergehenden Mittheilungen enthalten, ausserordentlich nahe, dass hier wiederum ein Fall der geometrischen Isomerie vorliege. Ich beabsichtige daher das Studium dieser Säuren, mit welchem Hr. Kruzinsky im vergangenen Semester beschäftigt war, fortsetzen zu lassen.

Weitere Versuche mit dem Aethenyltricarbonsäureester habe ich ebenfalls schon vor einiger Zeit veranlasst. Ein Theil derselben ist in der Dissertation des Hrn. Dr. C. Full (Würzburg 1886) veröffentlicht. Bei dieser Gelegenheit möchte ich die Bemerkung, welche in einer Arbeit des inzwischen verstorbenen Hrn. Polko[2]) aus dem Volhard'schen Laboratorium in Halle gemacht ist, und die sich auf die Zusammensetzung des äthenyltricarbonsauren Silbers bezieht, zurückweisen. Da das butenyltricarbonsaure Silber bei höherer Temperatur hartnäckig noch eine halbe Molekel Wasser zurückhalten soll, so wird gefolgert, dass der, gegenüber dem wasserfreien neutralen Silbersalz, meist zu niedrig gefundene Silbergehalt des äthenyltricarbonsauren Silbers auf einen Wassergehalt von 2 Molekülen zurückzuführen sei, welche ohne Zersetzung des Salzes nicht entfernt werden könnten. Die von mir früher gegebene Erklärung, dass es sich um Gemische von tertiärem mit secundärem Salz handelt, muss ich umsomehr aufrecht erhalten, als es gelungen ist, durch genaues Ausfällen des äthenyltricarbonsauren Ammoniums mit Silbernitrat ein Salz zu erhalten, welches bei 100° getrocknet die von der Theorie geforderten Zahlen sehr nahe erreicht. Hr. Dr. Full fand nämlich:

0.1035 g gaben 0.009 g Wasser, 0.0462 g Kohlensäure und 0.0691 g Silber.

	Ber. für $Ag_3C_2H_3.(COO)_3$	Gefunden
C_5	12.42	12.17 pCt.
H_3	0.62	0.96 »
Ag_3	67.08	66.76 »

[1]) Diese Berichte XVII, 2786.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 242, 118.

Weiter hat der Genannte die Umsetzung des Natriumäthenyltricarbonsäureesters mit Jodmethyl studirt und dabei die von mir selbst bestätigte merkwürdige Erfahrung gemacht, dass sowohl in Aethyl- wie Methylalkohollösung ein Ester entsteht, welcher genau die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zeigte:

I. 0.2080 g (Siedepunkt 277—279° bei 760 mm) gaben 0.1415 g Wasser und 0.4167 g Kohlensäure.

II. 0.2235 g gaben 0.1507 g Wasser und 0.4422 g Kohlensäure.

III. 0.2075 g (Siedepunkt 209° bei 106 mm) gaben 0.1409 g Wasser und 0.4035 g Kohlensäure.

IV. 0.2035 g gaben 0.1340 g Wasser und 0.3955 g Kohlensäure.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{19}H_{20}O_6$	$C_{11}H_{18}O_6$	I.	II.	III.	IV.
C	55.38	53.66	53.85	53.96	53.03	53.02 pCt.
H	7.69	7.32	7.56	7.49	7.54	7.32

Die Verseifung des Esters muss ergeben, ob derselbe die Formel

$$\begin{array}{l} \dot{C}OOC_2H_5 \\ \dot{C}H\,.\,COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2\,.\,COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \dot{C}OOCH_3 \\ CH_3\,.\,\dot{C}\,.\,COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2\,.\,COOC_2H_5 \end{array}$$

besitzt. Dass das Natriumatom im Aethenyltricarbonsäureester zu ähnlichen Umsetzungen befähigt ist, wie im Malonsäureester, habe ich früher durch die Einwirkung des Jods bewiesen. Auch der Rest $CH_2.COOC_2H_5$ lässt sich nach Versuchen des Hrn. Full dafür einführen und erzeugt denselben Propinylpentacarbonsäureester, welchen ich früher unter dem Namen Propargylpentacarbonsäureester gemeinschaftlich mit Hrn. Emmert[1]) beschrieben habe. Die Benennung der Ester der mehrbasischen Säuren werde ich fortan in der Weise vornehmen, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome durch die gebräuchlichen Silben Prop-, But- u. s. w. erfolgt, die Anzahl der Wasserstoffatome den Silben -inyl für 2n—3, -on für 2n—4, -onyl für 2n—5, -un für 2n—6, -unyl für 2n—7, -ain für 2n—8, -ainyl für 2n—9, -ein für 2n—10, -einyl für 2n—11, -oin für 2n—12 u. s. w. entspricht.

Von den Eigenschaften des Propinylpentacarbonsäureesters

$$\begin{array}{l} CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ C<\begin{array}{l}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{array} \\ | \\ C<\begin{array}{l}COOC_2H_5\\H\end{array} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

[1]) Diese Berichte XV, 1109.

trage ich noch nach, dass seine Dichte bei $\frac{15^0}{15^0}$ 1.121 beträgt. Das Brechungsvermögen, mit dem Abbé'schen Refractometer bestimmt ergab für $\frac{n-1}{d}$ 0.3883. Daraus berechnet sich M $\frac{n-1}{d}$ zu 156.87, während die Formel 157.4 verlangt, wenn man die Landolt'schen Zahlen (C = 5.0; H = 1.3; O = 2.8 resp. 3.4) einsetzt.

Die Verseifung des Esters wurde in der Kälte erreicht, durch Mischen einer Lösung von 10 g Kalihydrat in 80 g absolutem Alkohol mit 10 g Ester. Das nach 12 Stunden ausgeschiedene Kaliumsalz wurde mit Alkohol ausgewaschen, zur Reinigung in wenig Wasser gelöst, tropfenweise mit Essigsäure neutralisirt (um beigemengtes Kaliumcarbonat zu zersetzen) und mit Alkohol gefällt.

I. 0.588 g vacuumtrocken gaben 0.486 g Kaliumsulfat.
II. 0.588 g ebenso verloren bei 104—105° 0.0405 g Wasser.
III. 0.5475 g bei 105° getrocknet gaben 0.486 g Kaliumsulfat.

Berechnet für $C_8H_3O_{10}K_5 + 4H_2O$		Gefunden I.
K	37.07	37.05 pCt.

Berechnet für $C_8H_3O_{10}K_5 + 4H_2O$		Gefunden II.
$2H_2O$	6.88	6.88 pCt.

Berechnet für $C_8H_3O_{10}K_5 + 2H_2O$		Gefunden III.
K	39.86	39.68 pCt.

Das Salz krystallisirt daher mit 4 Molekülen Wasser, von welchen zwei bei 105° entweichen.

Durch Fällen der Kaliumsalzlösung mit Chlorbaryum entstand ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen im Vacuum getrocknet wurde.

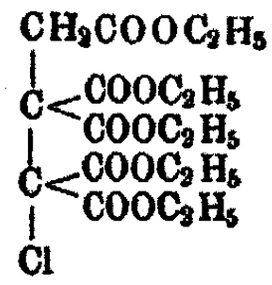
I. 0.188 g vacuumtrocken verloren bei 105° 0.0105 g Wasser.
II. 0.625 g » gaben 0.5745 g Baryumsulfat.
III. 0.267 g » » 0.043 g Wasser, 0.0995 g Kohlensäure und 0.205 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{16}H_6O_{20}Ba_5 + 4H_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
$4H_2O$	5.64	5.58	—	—	pCt.
C	15.05	—	—	14.84	»
H	1.10	—	—	1.79	»
Ba	53.73	—	54.04	53.39	»

In den Lösungen des Kaliumsalzes fällte Magnesiumsulfat nach einiger Zeit sechseckige Blättchen, Zinkacetat einen dichten, käsigen, weissen Niederschlag, Mangansulfat farblose, anscheinend monokline Säulen, Kupfersulfat einen hellen körnig-krystallinischen,

Nickelsulfat einen weissen amorphen, Kobaltnitrat einen rosenrothen flockigen, Mercuronitrat einen weissen käsigen, Quecksilberchlorid nach einiger Zeit einen häutigen Niederschlag. Beim Ansäuern des Kaliumsalzes mit Salzsäure war keine Kohlensäureentwicklung zu bemerken. Darnach muss die fünfbasische Propinylpentacarbonsäure bei Zimmertemperatur beständig sein. Dieselbe krystallisirte aus Aether, welcher sie der wässrigen Lösung entzog, in kugeligen, warzenförmigen Concretionen mit strahlig-blättrigem Gefüge. Zwischen 149 und 151° schmolz die Säure unter lebhafter Kohlensäureabspaltung. Bei längerem Erhitzen sublimirten weisse glänzende Nadeln, welche bei 176—177° schmolzen und noch nicht näher untersucht sind.

Der beschriebene Propinylpentacarbonsäureester diente mir bei Versuchen, welche ich schon im Jahre 1883 im Würzburger Universitätslaboratorium gemeinschaftlich mit Hrn. A. Emmert anstellte, als Ausgangsmaterial zur Darstellung einiger complicirter zusammengesetzten Ester, über welche ich vorläufige Mittheilungen an anderer Stelle[1]) gemacht habe. Der Ester giebt beim Einleiten von trockenem Chlorgas bei 70° ein Wasserstoffatom ab und nimmt dafür Chlor auf, verhält sich also analog dem Aethenyltricarbonsäureester. Der gechlorte Ester, durch Erwärmen und Verweilen im Vacuum neben Natronkalk von der Salzsäure befreit, liess sich nicht mehr ohne Zersetzung destilliren.



Ber. für $C_{18}H_{21}O_{10}Cl$		Gefunden
C	49.26	48.29 pCt.
H	6.16	6.33 »
Cl	8.09	8.94 »

Die Umsetzung dieses Chlorpropinylpentacarbonsäureesters mit dem Natriumpropinylpentacarbonsäureester wurde in der üblichen Weise bewerkstelligt. Es entstand so der Hexaindekacarbonsäureester als ein schwach gelblich gefärbtes dickes Oel, welches bis jetzt nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

$C_6H_4(COOC_2H_5)_{10}$.

I. 0.252 g gaben 0.1556 g Wasser und 0.4886 g Kohlensäure.
II. 0.2626 g gaben 0.1651 g Wasser und 0.5076 g Kohlensäure.

[1]) Sitzungsberichte der physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg 1885, 38.

	Berechnet für $C_{36}H_{54}O_{20}$	Gefunden I.	II.
C	53.59	52.87	52.71 pCt.
H	6.69	6.86	6.98 »

Durch Einwirkung von Monochlormalonsäureester auf Natriumpropinylpentacarbonsäureester bildete sich in normaler Weise der Butonylheptacarbonsäureester, welcher ebenfalls bei der Destillation im Vacuum eine Zersetzung erlitt. Die Hauptmenge ging zwischen 280 und 285° bei 130 mm über. Auch von diesem Ester wurde Chlor in normaler Weise aufgenommen. Es führte dies zu dem Chlorbutonylheptacarbonsäureester, welcher ein kaum gefärbtes dickes Oel mit dem spec. Gewichte 1.169 bei 15° gegen Wasser von gleicher Temperatur darstellte.

0.5717 g brauchten mit Natriumamalgam behandelt 7.5 ccm $^1/_{10}$ Silberlösung nach Volhard.

Ber. für $C_{25}H_{37}ClO_{14}$		Gefunden
Cl	5.95	4.65 pCt.

Endlich wurde noch die in folgender Gleichung veranschaulichte Umsetzung in der üblichen Weise ausgeführt und durch die Bestimmung des entstandenen Chlornatriums und die Analyse des getrockneten Esters, des Oktoïntesserakaidekacarbonsäureesters als normal verlaufend erkannt. Der Ester stellt ein fast farbloses, sehr dickflüssiges Oel dar, welches nicht krystallisirte.

$$\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ \dot{C}(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{N}a \\ \dot{C}l \\ \dot{C}.(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}(COOC_2H_5)_2 \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{array} = NaCl + \begin{array}{l} CH_2.COOC_2H_5 \\ \dot{C}(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}(COOC_2H_5)_2 \\ \dot{C}(COOC_2H_5)_2 \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$$

I. 0.3051 g gaben 0.1895 g Wasser und 0.5954 g Kohlensäure.
II. 0.2115 g gaben 0.1303 g Wasser und 0.4129 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{50}H_{74}O_{28}$	Gefunden I.	II.
C	53.47	53.2	53.24 pCt.
H	6.59	6.9	6.84 »

Ich beabsichtige, die analogen Reactionen in Methylalkohollösung mit den Methylestern ausführen zu lassen, um so zu möglicherweise krystallisirenden Estern zu gelangen.

Von den Dialkylsubstitutionsproducten der mehrbasischen Ester interessirt mich in erster Linie der α-Diäthyläthenyltricarbonsäureester, $(C_2H_5)_2.C(COOC_2H_5).CH.(COOC_2H_5)_2$, welcher die noch nicht bekannte unsymmetrische Diäthylbernsteinsäure liefern muss und dessen Studium Hr. Ollino in meinem Laboratorium übernommen hat.

Riga, $\frac{1.}{13.}$ Juni 1888.

---

388. J. Plöchl: Ueber eine Reaction des Formaldehyds.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit der Auffindung einer bequemen Darstellungsweise des Formaldehyds durch O. Loew ist dieser interessanteste aller Aldehyde vielfach Gegenstand der chemischen Forschung gewesen.

Gelegentlich der im vorigen Jahre aufgefundenen Synthese von Pyridinbasen durch Einwirkung von Aldehyden der aliphatischen Reihe auf wässrige Salmiaklösung machte ich schon damals die Beobachtung, dass Salmiaklösung mit Formaldehyd erwärmt nach einiger Zeit deutlich den Geruch nach Trimethylamin zu erkennen giebt.

Bei genauerer Verfolgung dieser Reaction konnte diese Wahrnehmung nicht nur bestätigt, sondern auch ein Bild von dem hierbei sich vollziehenden Reactionsmechanismus in den einzelnen Phasen gewonnen werden.

Versetzt man eine neutrale Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Salmiak oder einem anderen Ammoniaksalz, so tritt sofort stark saure Reaction auf, welche sich sogar auf Tropaeolin bemerkbar macht. Ob hierbei sogleich Hexamethylentetramin oder eine andere Formoverbindung entsteht, müssen erst weitere Versuche ergeben. Erwärmt man diese Lösung auf dem Wasserbad, so findet alsbald eine regelmässige Kohlensäureentwicklung statt. Wird das Erhitzen mit überschüssigem Formaldehyd solange fortgesetzt, bis kein Gas mehr entweicht, so kann man die Reaction als beendigt betrachten. Bei Anwendung von 10 gr schwefelsaurem Ammoniak und 150 g einer 16procentigen Formaldehydlösung war nach 50stündigem Erhitzen dieser Punkt erreicht.

Zur Ausführung dieser Operation eignet sich am besten eine Druckflasche, da beim Erhitzen in offenen Gefässen durch die entweichende Kohlensäure viel Formaldehyd mitgerissen wird. Selbst-

verständlich muss die Flasche zur Verminderung des Druckes von Zeit zu Zeit geöffnet werden. Dampft man nach Beendigung der Reaction die noch nach Formaldehyd riechende Flüssigkeit ein, so besteht der syrupöse Rückstand lediglich der Hauptmenge nach aus Trimethylaminsulfat neben geringen Mengen von Formodimethylaminsulfat. Beide konnten in Form ihrer Platinsalze isolirt und analysirt werden. Das Platinat des Trimethylamins wurde auch krystallographisch identificirt. — Die Platindoppelverbindung des Formodimethylamins krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Prismen. Wiederholtes Kochen mit Wasser verträgt das Salz nicht, da hierbei der Geruch nach Formaldehyd bemerkbar wird und eine in Wasser schwer lösliche Platinverbindung sich alsbald abzuscheiden beginnt.

Aus diesem Resultat darf man wohl den Schluss ziehen, dass der Reactionsmechanismus in drei auf einander folgenden Phasen vor sich geht und durch die nachstehenden Gleichungen ausgedrückt werden kann:

1. $SO_4(NH_4)_2 + 3\,CH_2O = SO_4(NH_3CH_3)_2 + CO_2$
2. $SO_4(NH_3CH_3)_2 + 3\,CH_2O = SO_4(NH_2[CH_3]_2)_2 + CO_2$ [1])
3. $SO_4(NH_2[CH_3]_2)_2 + 3\,CH_2O = SO_4(NH[CH_3]_3)_2 + CO_2$ [2]).

Hat man die Reaction mit einer ungenügenden Menge Formaldehyd ausgeführt, oder dieselbe frühzeitig unterbrochen, so gelingt es manchmal auch die Formoverbindung des Monomethylamins durch alkoholische Pikrinsäure abzuscheiden. Es ist indess schwer aus dem Basengemisch irgend eine derselben in reinem Zustande zu isoliren.

Dass aber die Reaction im angedeuteten Sinne verläuft, lässt sich auch noch direct auf anderem Wege nachweisen.

Wenn nämlich die oben angeführte Reaction mit der Bildung des Trimethylamins ihr Ende erreicht, indem als Zwischenglieder Mono- und Dimethylamin bezw. deren Formoverbindungen auftreten, so müssen diese beiden selbst mit Formaldehyd die gleiche Reaction eingehen wie der Salmiak.

Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung.

Bringt man Mono- und Dimethylaminchlorhydrat mit Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so bilden sich zunächst wenigstens theilweise die Formoverbindungen der genannten Basen[2]). Beim Erhitzen auf dem Wasserbad entwickelt sich in beiden Fällen Kohlensäure, beim Monomethylaminchlorhydrat bei weitem mehr als beim Dimethylaminsalz, bis die Reaction mit der Bildung

---

[1]) Die dem Monomethylamin und Dimethylamin entsprechenden Formoverbindungen treten natürlich als Zwischenglieder auf.

[2]) Kolotow, Diese Berichte XVIII, Ref. 611.

einer gewissen Menge Trimethylamin ihr Ende erreicht hat, welches selbstverständlich durch Formaldehyd in diesem Sinne nicht weiter reducirt werden kann.

Reines salzsaures Trimethylamin mit Formaldehydlösung erhitzt bleibt ganz unverändert; es tritt keine Spur Kohlensäure auf.

Diese Versuche sollen mit anderen Aminen fortgesetzt werden.

München, den 20. Juni 1888.

Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

389. H. v. Pechmann und Hermann Müller: Ueber neue Diketone der aromatischen Reihe.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Nach der Darstellung des Diacetyls[1]) und seiner Homologen war es naheliegend, das dabei angewendete Verfahren für die Gewinnung der noch unbekannten »gemischten« 1. 2-Diketone, in welchen die Diketogruppe einerseits ein Alkyl, anderseits ein aromatisches Kohlenwasserstoffradikal trägt, zu verwerthen.

Die zu diesem Zwecke begonnene Untersuchung hat, entgegen einer früheren Angabe, ergeben, dass die allgemeine Methode der Spaltung der Nitrosoketone durch Säuren auch hier glatt zum erwünschten Ziele führt. Als Beispiel theilen wir über den einfachsten Vertreter der neuen Diketone, das

Acetylbenzoyl, Methylphenyldiketon, $CH_3 . CO . CO . C_6H_5$

Folgendes mit[2]). Die Verbindung entsteht bei der Destillation des α-Nitrosopropiophenons mit verdünnten Säuren nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 . C{:}NOH \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 . CO \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} + NH_3O .$$

Das erwähnte Nitrosoketon wurde nach dem allgemeinen Victor Meyer'schen Verfahren aus Methylbenzoylessigäther dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln, welche bei 113° schmelzen.

---

[1]) H. v. Pechmann, diese Berichte XXI, 1411.

[2]) Ein Methoxylderivat des Acetylbenzoyls ist bereits von Toennies, diese Berichte XX, 2983, erhalten worden.

Berechnet für $C_9H_9NO_2$		Gefunden
N	8.6	8.9 pCt.

Das auf dem angedeuteten Wege daraus gewonnene Acetylbenzoyl ist ein gelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches schwerer als Wasser ist. Seine Dämpfe riechen ausserordentlich stechend. Siedepunkt 214°.

Berechnet für $C_9H_8O_2$		Gefunden
C	73.0	73.2 pCt.
H	5.4	5.8 »

Ueber die Reactionen der Verbindung, sowie über einige ihrer Homologen werden wir später berichten. Diese Mittheilung soll uns die ungestörte Bearbeitung der neuen Körper sichern.

---

390. R. Stierlin: Ueber einige Derivate des Benzoylessigesters.

(Eingegangen am 25. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Kaliumbenzoylessigester und nachfolgender Behandlung des Productes mit Natronlauge beobachtete Prof. V. Meyer eine schöne Färbung; auf seinen Wunsch unternahm ich eine genauere Untersuchung der bei dieser Reaction sich bildenden Körper, deren Resultat ich hier mittheilen will.

Benzoylessigester und Diazobenzolchlorid.

Versetzt man Benzoylessigester (1 Mol.) mit verdünnter Kalilauge (1 Mol.), löst die dabei entstandene Kaliumverbindung des Esters in ziemlich viel Wasser auf und giesst dann unter guter Abkühlung und stetigem Umrühren eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid hinzu, so färbt sich die Lösung gelbbraun, und nach einigem Stehen scheidet sich ein braunes Oel ab, das man der wässerigen Lösung mit Aether entzieht. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt das Oel nach einiger Zeit zu einer halbfesten Masse, die nach dem Abpressen auf Thonplatten bräunlich gefärbte Krystalle hinterlässt. Wenn man letztere einige Mal aus verdünntem, warmem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man honiggelbe Prismen von intensivem Glanz und ansehnlicher Grösse. Der Körper schmilzt bei 65°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, nicht aber in Wasser. Von Natronlauge wird der Körper langsam angegriffen und schliesslich gelöst. Sein

Verhalten ähnelt demjenigen des s. g. Benzolazoacetessigesters gegen Natronlauge[1]).

---

[1]) In Bezug auf das Verhalten des Benzolazoacetessigesters (Hydrazons des Acetylglyoxylsäureesters), $C_6H_5.NH.N:C<^{COCH_3}_{COOC_2H_5}$, gegen Alkali möchte ich Folgendes mittheilen:

Wie J. Züblin und ich vor zehn Jahren fanden, wird der Körper schon durch Schütteln mit kalter, wässeriger Alkalilauge verseift. Diese ausserordentlich leichte Verseifbarkeit erschwert sehr die Untersuchung der Frage, ob der Ester als solcher einer Salzbildung fähig ist. Verreibt man eine etwas grössere Probe des feinpulverigen, aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällten Esters mit wässeriger Natronlauge, so färbt diese sich gelb, aber der Ester wird nur langsam angegriffen, und es bedarf einer andauernden Einwirkung, um nur einigermaassen erhebliche Mengen in Lösung zu bringen. Setzt man das Verreiben so lange fort, bis der grösste Theil gelöst ist, so ist auch die Verseifung schon so weit vorgeschritten, dass nach kurzer Zeit die Flüssigkeit zu einem Brei des schwer löslichen Natronsalzes der Säure

$$C_6H_5.NH.N:C<^{CO.CH_3}_{COOH}$$

erstarrt. Dies Verhalten schien anzuzeigen, dass der Ester nicht als solcher, sondern nur nach vorangegangener Verseifung in wässerigen Alkalien löslich sei. Dies ist indessen, wie ich kürzlich gefunden habe, doch nicht der Fall. Verreibt man eine mit Wasser und etwas Alkohol sehr fein angeschlämmte Probe des Esters kurze Zeit mit wässeriger Natronlauge, filtrirt rasch von dem noch nicht angegriffenen Theile ab und säuert das klare gelbe Filtrat sofort an, so trübt sich die Flüssigkeit durch eine Ausscheidung, die sich nach mehrstündigem Stehen zu hübschen gelben Krystallen des unveränderten Esters vereinigt.

Hieraus folgt, dass der Ester als solcher Salze zu bilden vermag, deren alkalische Lösung allerdings so unbeständig ist, dass sie sich schon nach kurzer Zeit unter Verseifung zersetzt. Ich möchte das Factum besonders hervorheben, da ja neuerdings die Frage, ob ein Benzolazoderivat der Salzbildung fähig ist oder nicht, theoretische Wichtigkeit erlangt hat. — Für den sogenannten Benzolazoacetessigester kann nach den Untersuchungen von Japp und Klingemann sowie von mir die Hydrazonformel

$$C_6H_5.NH.N:C<^{COCH_3}_{COOC_2H_5}$$

wohl nicht bezweifelt werden. Mit der Erkenntniss der salzbildenden Eigenschaft des Körpers fällt zwar eines der Argumente fort, welches für diese — und gegen die früher übliche Azoformel sprach, aber alle übrigen bleiben in voller Kraft bestehen, und es folgt daher, dass auch Hydrazone, wenn nur in ihnen die Gruppe $^{C_6H_5}_{H}>N.N:C<$ mit genügend negativen Radicalen in Verbindung steht, saure Eigenschaften besitzen können. — Auch das von V. v. Richter entdeckte und von Japp und Klingemann studirte »Benzolazoaceton« (Hydrazon des Brenztraubenaldehyds): $C_6H_5.NH.N:CH.CO.CH_3$,

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rothbrauner Farbe.

Der Analyse zufolge besitzt die Verbindung die Formel $C_{17}H_{16}O_3N_2$.

I. 0.2489 g Substanz gaben 0.6290 g Kohlensäure und 0.1162 g Wasser.

II. 0.2387 g Substanz gaben 19 ccm Stickstoff bei 11° und 756.5 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	68.90	—	68.92 pCt.
H	5.18	—	5.40 »
N	—	9.44	9.46 »

Man sollte erwarten, dass bei dieser Reaction ein Azokörper von folgender Constitution:

$$C_6H_5 . CO . \underset{\underset{N:N . C_6H_5}{|}}{C}H . CO_2C_2H_5$$

entstehe, wie aber aus den Erörterungen von Japp und Klingemann[1], sowie von V. Meyer[2]) hervorgeht, ist der Körper wahrscheinlich ein Hydrazon, dem die Formel:

$$C_6H_5 . CO . \underset{\underset{N . NH . C_6H_5}{\|}}{C} . CO_2C_2H_5$$

zukommt.

Verseifung des Esters.

Durch Verseifung des Esters, welche mit merkwürdiger Leichtigkeit vor sich geht, erhält man die zugehörige Säure. Schüttelt man den Ester andauernd mit Kalilauge, so löst er sich, und beim Ansäuern scheiden sich hellgelbe Flocken aus, die sich leicht wieder in Kali lösen. Glatter verläuft die Verseifung, wenn man den Ester 3—4 Minuten auf dem Wasserbade vorsichtig — so dass keine Ketonspaltung eintritt — mit verdünnter Kalilauge erwärmt, von einem rothbraunen Harz abfiltrirt und das gut gekühlte Filtrat mit Schwefelsäure ansäuert. Aus verdünntem Alkohol erhält man den so ent-

---

löst sich, wenn fein vertheilt, in viel wässeriger Kalilauge zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die durch Säuren gefällt wird.

Bei diesem Anlasse sei noch bemerkt, dass der Schmelzpunkt der Säure $C_6H_5 . NH . N:C<\begin{smallmatrix}CO.CH_3\\COOH\end{smallmatrix}$, der für die aus Alkohol krystallisirte Substanz von allen Beobachtern (diese Berichte X, 2076, XI, 1419, XVII, 1927) übereinstimmend bei 154—155° gefunden wurde, durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether auf 162° C. gesteigert werden kann. Victor Meyer.

[1]) Diese Berichte XX, 3192.

[2]) Diese Berichte XXI, 11.

stehenden Niederschlag in atlasglänzenden, gelben, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 142°. Derselbe ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, nicht aber in Wasser, und zeigt die Eigenschaften einer Säure. In Ammoniak löst er sich indessen nur im frisch gefällten Zustande leicht, im getrockneten schwieriger auf.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte den von der Formel $C_{15}H_{12}N_2O_3$ geforderten Werth.

0.1534 g Substanz gaben 13.3 ccm Stickstoff bei 10° und 747.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3N_2$
N	10.21	10.44 pCt.

Die Salze sind hellgelb gefärbt, so z. B. das Natrium-, Baryum- und Kupfersalz; das Silbersalz bildet einen käsigen Niederschlag.

Ketonspaltung des Esters.

Die Ketonspaltung des Esters erfolgt sehr leicht, wenn man letzteren längere Zeit mit verdünnter Kalilauge erwärmt. Anfangs, in der Kälte, entsteht eine vollständig klare Lösung, die einer Lösung von Kaliumbichromat gleicht. Erwärmt man die Lösung, so beginnt nach einiger Zeit die Ausscheidung von gelbbraunen Blättchen und zugleich tritt ein eigenthümlicher Geruch auf, der dem rohen Keton eigen ist. Nach etwa zweistündigem Erhitzen filtrirt man das ausgeschiedene Keton ab und krystallisirt es mehrere Mal aus verdünntem Alkohol um. Die Substanz ist in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich, in heissem Wasser hingegen nur wenig; aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in gelben, glänzenden Blättchen, welche bei 129° schmelzen. Die Krystalle besitzen einen eigenthümlichen Geruch, der namentlich beim Erwärmen intensiv hervortritt.

0.1067 g Substanz gaben 11.75 ccm Stickstoff bei 16° und 737 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}ON_2$
N	12.45	12.50 pCt.

Seiner Bildungsweise nach kommt dem Keton folgende Constitution zu:

$$C_6H_5 . CO . CH : N . NH . C_6H_5.$$

Benzoylessigester und *p*-Diazotoluolchlorid.

Das nächste Homologe der oben beschriebenen Säure entsteht in ganz analoger Weise, wenn man *p*-Diazotoluolchlorid auf die Kaliumverbindung des Benzoylessigesters einwirken lässt und das Reactionsproduct darauf verseift. Zur Reinigung krystallisirt man die Säure einige Mal aus verdünntem Alkohol um und erhält sie so in seidenglänzenden, feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170°.

Ketonspaltung.

Beim Kochen des rohen Esters mit verdünnter Natronlauge erfolgt die analoge Spaltung wie bei der Benzolverbindung; dabei tritt auch wieder derselbe eigenthümliche Geruch auf. Das entstandene Keton,

$$C_6H_5 . CO . CH:N . NH . C_6H_4 . CH_3,$$

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbbraunen Blättchen, welche bei 122—123° schmelzen und in heissem Wasser etwas löslich sind, leicht dagegen in Aether und Benzol.

0.1084 g Substanz gaben bei 14° und 752 mm Druck 11.2 mm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}ON_2$
N	12.02	11.76 pCt.

Benzoylessigester und *p*-Nitrodiazobenzolchlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man die Kaliumverbindung des Benzoylessigesters in ziemlich viel Wasser, kühlt gut ab und fügt darauf die entsprechende Menge *p*-Nitrodiazobenzolchlorid hinzu. Sofort scheidet sich ein gelber Körper aus, den man mit Aether aufnimmt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz bildet schön gelb gefärbte, stark glänzende Blättchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 114°, welche in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

Die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . \underset{\underset{N}{\|}}{C} . CO_2C_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad N . NH . C_6H_4 . NO_2 \end{array}$$

wurde durch eine Analyse bestätigt.

0.1234 g Substanz gaben 13.1 ccm Stickstoff bei 11° und 743 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}O_5N_3$
N	12.37	12.31 pCt.

Pyrazolderivat.

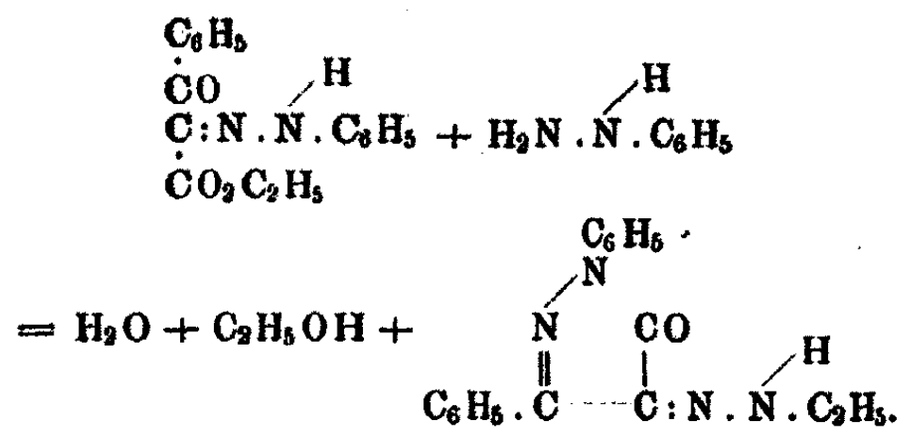
Da sich in dem Condensationsproduct aus dem Benzoylessigester und Diazobenzolchlorid eine Carbonylgruppe befindet, so liess ich Phenylhydrazin auf die Verbindung einwirken, in der Erwartung, so zu einem Dihydrazon zu gelangen. Bei längerem Erwärmen des Esters mit essigsaurem Phenylhydrazin beginnt die Ausscheidung eines rothen Körpers in Form sehr feiner Nadeln. Man setzt das Erwärmen so lange fort, als sich noch etwas ausscheidet, filtrirt die Krystalle ab und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Benzol. Man erhält auf diese Weise schöne, rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 169°, die in Alkohol und Benzol leicht löslich sind, nicht aber in Wasser und kalter Natronlauge. Letztere löst den Körper erst bei längerem Erwärmen und unter gleichzeitiger Zersetzung mit gelber Farbe auf.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0.2341 g Substanz gaben 0.6374 g Kohlensäure und 0.1102 g Wasser.
II. 0.1281 g Substanz gaben 18.2 ccm Stickstoff bei 9° und 737 mm Druck.
III. 0.1883 g Substanz gaben 26.8 ccm Stickstoff bei 13° und 745 mm Druck.

	Berechnet für Dihydrazon $C_{23}H_{22}O_2N_4$	Berechnet für Pyrazolderivat $C_{21}H_{16}ON_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	71.50	74.12	74.24	—	—	pCt.
H	5.70	4.70	5.21	—	—	»
N	14.50	16.47	—	16.54	16.44	»

Aus diesen Zahlen folgt, dass nicht das erwartete Dihydrazon entstanden ist, sondern dass sich unter Wasser- und Alkoholabspaltung ein Pyrazolderivat gebildet hat, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{16}ON_4$ entspricht. Die Reaction kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Eine Wiederholung des Versuches, bei der jede Erwärmung vermieden und das Gemisch etwa eine Woche bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wurde, um so eventuell die Alkoholabspaltung zu umgehen und zu dem Dihydrazon zu gelangen, lieferte gleichfalls nur das beschriebene Pyrazolderivat. — Lässt man in analoger Weise auf den Ester Phenylhydrazinsulfosäure und Natriumacetat einwirken, so erhält man einen schönen, dunkelrothen, krystallinischen Körper, dessen Natriumgehalt 5.17 pCt. beträgt; man darf wohl annehmen, dass die Reaction hier einen analogen Verlauf genommen hat, wenngleich die Natriumbestimmung zwischen dem Pyrazolon und dem Dihydrazon des Esters nicht entscheidet; ersteres erfordert 5.2, letzteres 4.9 pCt. Natrium. — Das Natriumsalz löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf; Säuren scheiden aus der Lösung gelbbraune Flocken ab.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

391. H. G. Söderbaum und O. Widman: Ueber die Darstellung von Nitrocymol und seine Oxydationsproducte.

(Eingegangen am 25. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

In mehreren vorhergehenden Mittheilungen hat der eine von uns (Widman) gezeigt, dass die Carboxylgruppe in einer aromatischen Verbindung eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe beeinflusst und zwar zur Bildung von Isopropyl praedisponirt. Um die Richtigkeit dieser Beobachtung in noch einem Falle zu prüfen, hat er gemeinschaftlich mit J. A. Bladin vor zwei Jahren[1]) Versuche gemacht das Nitrocymol darzustellen und durch Oxydation desselben eine Carbonsäure zu erhalten. Die Untersuchung führte jedoch in diesem Punkte nur zum Nachweis, dass die Verbindung, welche in Uebereinstimmung mit den Angaben des ersten Entdeckers (Fittica) allgemein für Nitrocymol gehalten worden war, in der That nichts anders als *p*-Tolylmethylketon ist. Die Versuche aber, welche angestellt wurden um auf andere Weisen zu einem wahren Nitrocymol zu gelangen, führten nicht zum Ziel.

Da indessen eine Untersuchung mit diesem Zwecke von Interesse zu sein scheint, nicht nur in der oben angegeben Hinsicht, sondern auch zur Beantwortung der Frage, ob andere in der Parastellung nicht befindliche Gruppen irgend einen (hemmenden oder befördernden) Einfluss auf die von der in der Parastellung vorhandenen Gruppe bewirkten Umlagerungen ausüben können, so haben wir diese Untersuchung wieder aufgenommen und können nun die positiven Ergebnisse, welche wir dabei erhalten, mittheilen.

Zur Darstellung von Nitrocymol haben wir ein Verfahren angewendet, das in der Technik bei der Nitrirung leicht oxydirbarer Verbindungen gute Dienste leisten soll — laut einer gefälligen, brieflichen Mittheilung von Dr. R. Hirsch, Kirkheaton color works, Huddersfield, England.

Zu dem Kohlenwasserstoff, der in eine Retorte gefüllt und mit Wasser gut gekühlt wird, lässt man die berechnete Menge Salpetersäure von 1.4 spec. Gewichte, gemischt mit dem anderthalbfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, langsam in kleinen Portionen durch einen Tropftrichter unter beständigem Schütteln zulaufen. Die Temperatur wird anfangs bei 20—25° gehalten, zum Schluss lässt man sie aber auf etwa 40° steigen. Wenn die Flüssigkeit unter beständigem Schütteln von selbst kalt geworden, setzt man Wasser zu, trennt das Nitroproduct von der Säuremischung, wäscht es mit Wasser, verdünnter Sodalauge und dann wieder mit Wasser und destillirt mit

[1]) Diese Berichte XIX, 583

Wasserdämpfen. Hierbei geht anfangs eine beträchtliche Menge unangegriffenes Cymol über, welches zeigt, dass auch nicht auf diese Weise eine glatte Reaction stattfindet. Zufolge dessen haben wir bei mehreren Nitrirungen etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure angewendet, um auf diese Weise etwas grössere Ausbeute an Nitrocymol zu bekommen. Nachdem indessen alles Cymol übergegangen ist, wird in dem Destillate ein gelbliches, wohlriechendes Oel erhalten, welches schwerer als Wasser ist. Dieses wird für sich gesammelt. Es enthält aber ausser Nitrocymol auch *p*-Tolylmethylketon. Um diese zu trennen, haben wir die Mischung fractionirter Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei sich das Keton leichter als das Nitrocymol verflüchtigt. Zum Schluss geht ein stark stickstoffhaltiges, ziemlich schwer flüssiges Oel sehr langsam über, das wahrscheinlich aus Dinitrocymolen besteht.

Auf diese Weise haben wir indessen, zwar nicht ohne beträchtlichen Verlust von Material, schliesslich eine Fraction erhalten, welche folgenden analytischen Resultaten nach unzweifelhaft Nitrocymol:

$$C_6H_3 \begin{cases} C_3H_7 & (4) \\ NO_2 & (2) \\ CH_3 & (1) \end{cases}$$

darstellt, wenn auch mit einer geringen Beimischung von Tolylmethylketon.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	67.04	67.65 pCt.
H_{13}	7.26	7.20 »
N	7.82	7.49 »
O_2	17.88	— »
	100.00	

Das analysirte Oel war schwach gelb gefärbt, roch aromatisch und hatte ein spec. Gewicht von 1.085 bei 15° C.

Cymidin [Carvacrylamin[1]]. Um noch sicherer entscheiden zu können, ob das erhaltene Product Nitrocymol war, haben wir dasselbe mit Zinn und Salzsäure reducirt. Hierbei wird das allermeiste gelöst, ein geringer Theil aber bleibt als ein braungelbes, stickstoffreies Oel ungelöst. Nach dessen Wegschaffen wird Natronlauge zugesetzt und die Mischung mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei geht ein fast farbloses, sehr leicht flüchtiges Oel über, das leichter als Wasser ist, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan gelb färbt und einen unangenehmen, an Thymol erinnernden Geruch besitzt.

---

[1]) R. Lloyd, diese Berichte XX, 1261.

Cymidinhydrochlorat, $C_{10}H_{13}.NH_2.HCl$, krystallisirt bei dem Erkalten einer heissen, concentrirten Lösung in platten, fächerförmig zusammengewachsenen, stark glänzenden Nadeln. Im Exsiccator getrocknetes Salz ergab bei der Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_{16}NCl$	Gefunden
Cl	19.13	19.17 pCt.

Cymidinsulfat, $[C_{10}H_{13}.NH_2]_2H_2SO_4 + H_2O$. Ein Salz von dieser Zusammensetzung scheidet sich nach dem Neutralisiren des Cymidins mit Schwefelsäure und Concentriren der Lösung in farblosen Blättern ab. Für die Analyse wurde das Salz im Exsiccator getrocknet. Das Krystallwasser entweicht bei 80°. Schon bei 100° fängt die Substanz an zersetzt zu werden und nimmt eine dunkle Farbe an.

	Berechnet für $(C_{10}H_{15}N)_2H_2SO_4 + H_2O$	Gefunden
SO_3	19.32	19.14 pCt.
H_2O	4.35	4.84 »

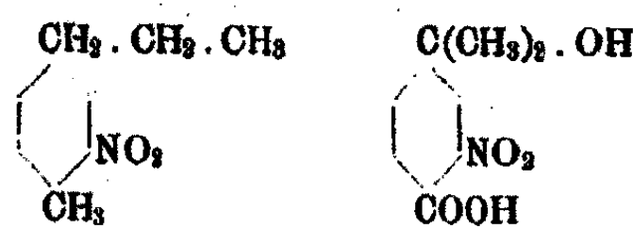
Die Oxydation des Nitrocymols. Das auf die oben angegebene Weise erhaltene Nitrocymol wurde mit der zwanzigfachen Menge 25 procentiger Natronlauge vermischt und dazu concentrirte Kaliumpermanganatlösung allmählich unter Erwärmung im Wasserbade zugesetzt. Nachdem der Nitrocymolgeruch verschwunden war und die Chamaleonlösung nicht weiter entfärbt wurde, filtrirten wir die Manganfällung nach Entfärbung mit Alkohol ab. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei ein weisser, aus Terephtalsäure bestehender Niederschlag entstand. Durch Aetherextractionen erhielten wir dann aus der Lösung ein leicht erstarrendes Oel, das sich ziemlich leicht in kochendem Wasser löste. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirten zu Ballen vereinigte dünne, keilförmige Nadeln aus, welche bei 168° schmelzen und alle die Eigenschaften und Reactionen zeigen, die der von Widman[1]) schon früher beschriebenen Orthonitroparaoxyisopropylbenzoësäure zukommen. Die Analyse ergab auch damit stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	53.33	53.27 pCt.
H_{11}	4.89	4.90 »
N	6.22	6.37 »
O_5	35.56	— »
	100.00	

Ausser der Orthonitrooxypropylbenzoësäure und der Terephtalsäure haben wir kein anderes Oxydationsproduct wahrnehmen können.

[1]) Diese Berichte XIX, 271.

Bei der Oxydation des Nitrocymols mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung geht somit die Methylgruppe in Carboxyl über und gleichzeitig wird die normale Propylgruppe in eine Isopropylgruppe vollständig umgelagert, welch' letztere dann secundär hydroxylirt wird:



Der Verlauf ist also ganz derselbe, wie bei der Oxydation des Cymols und die Anwesenheit der Nitrogruppe scheint die Umlagerung innerhalb der Propylgruppe gar nicht gehemmt, wenn nicht befördert zu haben.

---

392. G. Ciamician und P. Silber: Untersuchungen über das Apiol.

(II. Abhandlung.)

(Eingegangen am 26. Juni.)

In einer vor einigen Wochen der Gesellschaft vorgelegten Mittheilung [1]) haben wir gezeigt, dass das Apiol und das Isapiol bei der Oxydation in saurer und in alkalischer Lösung Apiolaldehyd respective Apiolsäure liefern. Die letztgenannte Säure spaltet leicht Kohlensäure ab und verwandelt sich in Apion.

Die zwischen diesen Verbindungen bestehenden Beziehungen lassen sich durch die folgenden Formeln darstellen:

$C_{12}H_{14}O_4$	$C_{10}H_{10}O_6$	$C_{10}H_{10}O_5$	$C_9H_{10}O_4$
$C_9H_9O_4$	$C_9H_9O_4$	$C_9H_9O_4$	—
C_3H_5	COOH	CHO	—
Apiol und Isapiol.	Apiolsäure.	Apiolaldehyd.	Apion.

Wir haben damals die Vermuthung ausgesprochen, dass das Apion ein aromatischer Phenoläther sein könnte, die von uns inzwischen angestellten Versuche scheinen, wie aus dem folgenden ersichtlich ist, diese Vermuthung zu bestätigen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1621.

Apiolaldehyd.

Dieser Körper entsteht bei der Oxydation des Apiols und des Isapiols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure; wir haben damals ferner erwähnt, dass man ihn auch bei der Oxydation des Apiols mit Chromsäure in essigsaurer Lösung erhält. Es wäre hier hervorzuheben, dass sich Apiolaldehyd aus Isapiol am besten bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure darstellen lässt, weil auf diese Weise kein unverändertes Isapiol zurückbleibt. Die Ausbeute bleibt allerdings dieselbe wie beim Arbeiten mit doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure. Zu 4 g Isapiol, gelöst in 40 ccm Eisessig, wird eine Lösung von 6 g Chromsäure in 100 ccm Essigsäure (d = 1.06) durch eine Kugelhahnbürette zufliessen gelassen. Die Oxydation beginnt sofort unter Aldehyddämpfen-Entwickelung und ist nach zweistündigem Kochen beendet. Das mit ca. einem Liter Wasser verdünnte Reactionsproduct wird mit Soda neutralisirt und, um eine harzige Ausscheidung zu beseitigen, durch ein nasses Filter filtrirt. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Flüssigkeit die langen Nadeln des Aldehyds aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Weingeist gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt 35—40 pCt.

Zu der in unserer oben erwähnten Mittheilung enthaltenen Beschreibung dieses Körpers haben wir hier nur noch jene des

Acetyl-apiolaldoxims, $[C_9H_9O_4(CH:NO.COCH_3)]$,

nachzutragen.

Es wurde schon damals erwähnt[1]), dass man diese Verbindung beim Erwärmen des Apiolaldoxims mit Essigsäureanhydrid erhält. 2 g Apiolaldoxim werden am Rückflusskühler mit 10 ccm Essigsäureanhydrid ca. eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich die neue Verbindung in grossen, glasglänzenden sechsseitigen Tafeln aus der Lösung ab. Zur Gewinnung derselben löst man die Flüssigkeit in Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Natron und zieht mehrmals mit Aether aus. Der schneeweisse Aetherrücketand wird mehrmals aus wenig Weingeist umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4NOC_2H_3O$
C	54.03	53.93 pCt.
H	5.23	4.87 »

Das Acetylapiolaldoxim hat den schon angegebenen Schmelzpunkt 128—129°, ist löslich in Aether und in heissem Alkohol, aus welchem es sich beim Abkühlen in langen, glasglänzenden Prismen wieder ausscheidet, ist schwer löslich in heissem und fast unlöslich in kaltem Wasser. Mit Schwefelsäure giebt es, wie das Apiolaldoxim selbst, die schon erwähnte Farbenreaction.

---

[1]) Loc. cit. 1628.

Einwirkung von Brom auf Apiolsäure.

Beim Erwärmen von Apiolsäure in essigsaurer Lösung erhält man das in unserer früheren Abhandlung ebenfalls schon erwähnte:

Bibromapion, [$C_9H_8Br_2O_4$].

Man erwärmt 2 g Apiolsäure, gelöst in 20 ccm Eisessig, mit einem Ueberschuss von Brom durch ungefähr fünf Minuten. Es beginnt sofort eine lebhafte Bromwasserstoffentwickelung und nach dem Verjagen des überschüssigen Broms giesst man die schwach gelbgefärbte Lösung in Wasser. Durch lebhaftes Rühren scheidet sich aus der milchigen Flüssigkeit sogleich eine weisse, flockige Fällung aus, die nach dem Filtriren und Auswaschen aus Alkohol unter Zugabe von Thierkohle einige Male umkrystallisirt wird. Man erhält weisse, gestreifte Säulen oder Nadeln, die bei 99—100° schmelzen und die oben angegebene Zusammensetzung besitzen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{10}H_8Br_2O_4$
C	32.08	32.14	31.77 pCt.
H	2.95	2.70	2.35 »
Br	46.75	—	47.06 »

Das Bibromapion ist leichtlöslich in Aether, Essigäther, warmem Alkohol und Eisessig, schwerlöslich in warmem Wasser und fast ganz unlöslich in kaltem. Mit Schwefelsäure liefert es die schon erwähnte blaue Färbung.

Dasselbe Bibromapion erhält man auch beim Bromiren von Apiolaldehyd und zwar sowohl beim Arbeiten in essigsaurer Lösung als auch in Schwefelkohlenstofflösung.

Erhitzt man Bibromapion mit Salzsäure im Rohr auf 140°, so wird es zum grössten Theile verkohlt und beim Oeffnen der Röhre entweicht ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas. Aus der salzsauren Flüssigkeit zieht Aether eine als dunkelrothe, bronceartigglänzende Haut zurückbleibende, in Wasser und Alkohol unlösliche Materie aus. Beim Neutralisiren der salzsauren ursprünglichen Lösung mit kohlensaurem Natron färbt sie sich intensiv violett. Ein krystallisirtes Product konnte jedoch auf keine Weise bis jetzt erhalten werden.

Apiolsäure.

Unsere Bemühungen, aus dem Apion oder der Apiolsäure das diesen Verbindungen wahrscheinlich zu Grunde liegende vierwerthige Phenol zu erhalten, sind bis jetzt erfolglos geblieben. Erhitzt man z. B. Apiolsäure mit Jodwasserstoffsäure auf 100° im Rohr, so tritt vollständige Verkohlung der Masse ein, man bemerkt jedoch beim Oeffnen der Röhre die Gegenwart eines Alkyljodürs, welches auch

beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke auftritt. Wir haben daher versucht, nach der eleganten und genauen Methode von S. Zeisel [1]) diese Reaction quantitativ zu verfolgen, und sind zu dem Resultate gelangt, dass die Apiolsäure zwei Methoxyle enthalten muss.

Wir erhielten nämlich beim Erhitzen der Apiolsäure mit Jodwasserstoffsäure nach der Zeisel'schen Methode aus:

0.2616 g Apiolsäure 0.5430 g Jodsilber.

Daraus berechnet sich:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_4O_4(OCH_3)_2$
$2\,(OCH_3)$	27.43	27.42 pCt.

Nach diesem Versuche müssen dem Apion und der Apiolsäure die folgenden Formeln zukommen:

$$C_7H_4O_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases} \quad \text{und} \quad C_7H_3O_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\COOH\end{cases}.$$

Apion — Apiolsäure

Nimmt man nun an, dass dem Apiol ein aromatischer Kern zu Grunde liege, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass das Apion möglicherweise durch die folgende nähere Formel darstellbar sein könne:

$$C_6H_2\begin{cases}O\\O\end{cases}>CH_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

Zum Schlusse wollen wir noch anführen, dass die weiteren Versuche, die in unserer früheren Mittheilung erwähnte Nitroverbindung, welche wir aus dem Apiolaldehyd erhalten haben, völlig rein darzustellen und genauer zu charakterisiren, uns bis jetzt noch nicht zu einem endgiltigen Resultate geführt haben. Wenngleich die von uns aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle stets den Schmelzpunkt 137—138° zeigten und bei einer weiteren Analyse Zahlen lieferten, welche mit der damals von uns aufgestellten Formel $C_7H_7NO_5$ in ziemlich guter Uebereinstimmung stehen:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_5$
C	45.73	45.40 pCt.
H	3.74	3.78 »

so halten wir trotzdem ihre Zusammensetzung für nicht endgiltig festgestellt.

Beim Nitriren der Apiolsäure haben wir noch einen anderen Nitrokörper erhalten, der sich, wie es scheint, auch, neben der bei 137—138° schmelzenden Nitroverbindung, aus dem Apiolaldehyd

[1]) Monatsh. für Chem. VI, 989.

bildet und der mit dem von J. Ginsberg[1]) beschriebenen identisch sein könnte.

Zu einer Lösung von 4 g Apiolsäure in 50 ccm Eisessig werden allmählich 100 ccm rauchender Salpetersäure zutropfen gelassen. Es findet eine schwache Gasentwickelung statt, und nach etwa 5 Minuten wurde die rothbraune Lösung in Wasser gegossen. Beim wiederholten Umkrystallisiren der schwachgelbgefärbten Fällung aus Essigsäure (d = 1.06) wurden gelbe, lange, gestreifte, flache Nadeln erhalten, die bei 118° schmelzen und bei der Analyse Zahlen lieferten, die zu der Formel $C_8H_8N_2O_7$ führen würden.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2O_7$
C	39.68	39.34 pCt.
H	3.35	3.28 »
N	11.29	11.48 »

Dieselben sind in Aether, Alkohol und Essigsäure löslich, unlöslich in Wasser und in den wässerigen Alkalien. Beim Erwärmen damit färben sie sich rothbraun.

Wir betrachten wie gesagt die Formeln $C_7H_7NO_5$ und $C_8H_8N_2O_7$ keineswegs für genügend erwiesen und werden uns ferner bemühen, durch Einhalten anderer Versuchsbedingungen die bei der Nitrirung des Apiolaldehyds und der Apiolsäure entstehenden Nitroverbindungen zu isoliren, da dieselben für die weitere Erkenntniss der Constitution des Apiols von Wichtigkeit zu sein scheinen.

Padova und Roma, 21. Juni 1888.

---

393. Rud. Fittig und Aug. Schloesser: Ueber die Condensation von Benzoylessigäther mit Bernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Die Versuche, welche der Eine von uns mit Dr. Dietzel ausführte, haben ergeben, dass die Condensation von Acetessigäther und Brenzweinsäure genau in derselben Weise, wie die von Acetessigäther und Bernsteinsäure verläuft. Wir haben jetzt weiter untersucht, ob die Reaction auch noch in gleicher Weise stattfindet, wenn der Acetessigäther durch einen anderen Ketonsäureäther ersetzt wird und zu

[1]) Diese Berichte XXI, 1192.

dem Zwecke Benzoylessigäther und bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid auf einander wirken lassen. Es findet durchaus der gleiche Process statt. Auch hier ist das Product eine einbasische Aethersäure von der empirischen Formel $C_{15}H_{14}O_5$:

$$C_9H_8(C_2H_5)O_3 + C_4H_6O_4 = C_{13}H_9(C_2H_5)O_5 + 2H_2O,$$

welche in kurzen, in Wasser schwer löslichen Nadeln (Schmp. 112.5°) krystallisirt und von Barytwasser leicht in Alkohol und die der Methronsäure völlig analoge Phenythronsäure $C_{13}H_{10}O_5$ gespalten wird.

Die Phenythronsäure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist, in langen, seideartigen Nadeln (Schmp. 192—193°). Sie giebt den gleichen Diäthyläther (Schmp. 45.5°) wie die ursprüngliche Aethersäure und aus diesem lässt sich durch vorsichtiges Behandeln mit alkoholischem Kali die Aethersäure mit dem Schmelzpunkt 112.5° regeneriren.

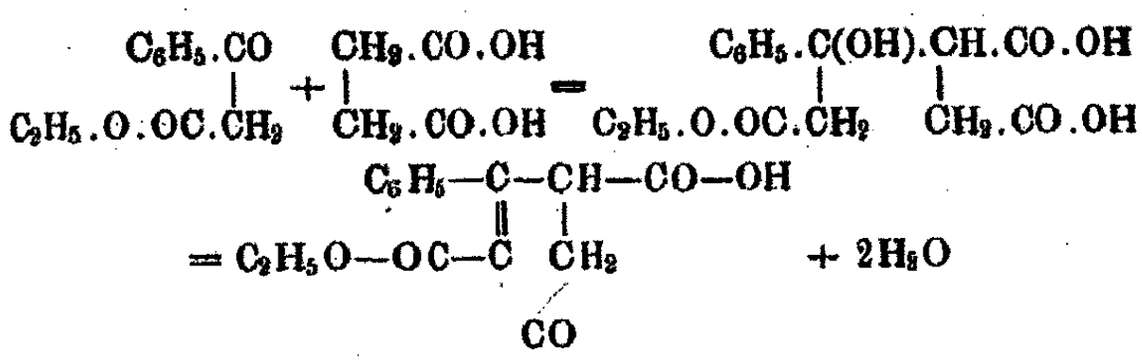
Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet sich die Phenythronsäure genau so, wie die Methronsäure und die homologe Methylmethronsäure, in Kohlensäure und zwei Körper: eine einbasische, der Pyrotritarsäure entsprechende Säure, $C_{12}H_{10}O_3$ (lange Nadeln, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer löslich Schmp. 144—145°), die wir Phenuvinsäure nennen, und einen neutralen, in Wasser unlöslichen, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Körper, $C_{11}H_{10}O$ (dünne Nadeln oder, bei langsamer Krystallisation aus Alkohol, kurze farblose Säulen, Schmp. 39.5—40°).

Alle diese Verbindungen sind genau untersucht und Salze und Derivate davon dargestellt, auf welche wir hier nicht näher eingehen, weil die ganze nunmehr vorläufig abgeschlossene Untersuchung demnächst ausführlich in den Annalen publicirt werden soll. Erwähnen wollen wir aber noch, dass die Phenuvinsäure, wie schon der oberflächliche Vergleich zeigt, durchaus verschieden von der sogenannten Phenylmethylfurfuran carbonsäure von Paal[1]) ist, während der neutrale Körper zweifellos identisch mit dem von Paal aus dieser Säure erhaltenen, als Phenylmethylfurfuran beschriebenen Körper ist.

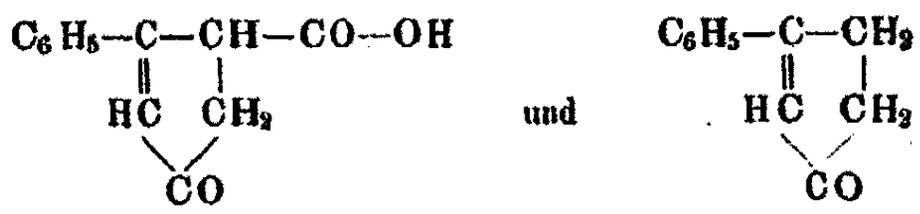
Man sieht, dass die Reaction zwischen β-Ketonsäureestern und zweibasischen Säuren eine allgemeine ist, man kann die Bernsteinsäure durch Brenzweinsäure, den Acetessigäther durch Benzoylessigäther ersetzen und immer erhält man völlig analoge Verbindungen. Diese Reaction aber ist ganz unverständlich, wenn man diese Körper mit Knorr und Paal als Furfuranverbindungen ansieht, während sie vollständig klar ist und auch Paal's Versuche sich in viel ungezwungenerer

[1]) Diese Berichte XVII, 2762.

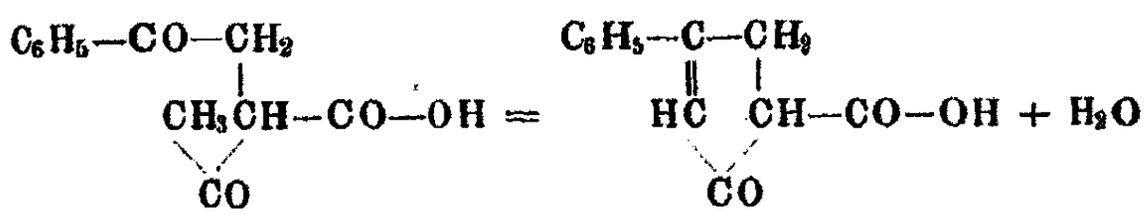
Weise, als es von ihm geschieht, erklären lassen, wenn man die Constitutionsformeln des Einen von uns annimmt. Man hat dann:



und daraus folgen für die Phenavinsäure und den neutralen Körper die Formeln:



Die Reaction von Paal führt zu derselben Formel für den letzteren Körper. Unter dem Einfluss von Salzsäure erleidet die Acetophenonacetessigsäure dieselbe Condensation wie zwei getrennte Acetonmoleküle.



Man sieht, was der Versuch bestätigt, dass die beiden einbasischen Säuren verschieden, die aus beiden entstehenden neutralen Körper aber identisch sein müssen.

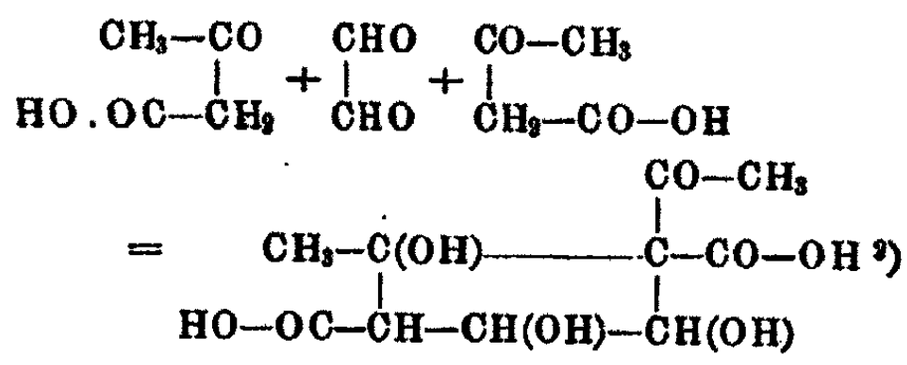
Es kommt aber noch eine gewichtige Thatsache hinzu, welche zu Gunsten unserer Erklärungsweise spricht. Polonowsky hat ganz kürzlich (Ann. Chem. Pharm. 246, 1) durch Condensation von Glyoxal mit Acetessigäther eine von ihm als Sylvancarbonessigsäure bezeichnete Säure erhalten. Jeder, der unbefangen und unbeeinflusst von theoretischen Speculationen nur die nackten Thatsachen in's Auge fasst, muss es für im höchsten Grade wahrscheinlich halten, dass diese Säure identisch mit der Methronsäure ist. Die Methronsäure schmilzt bei 204—205° [1]), die Sylvancarbonessigsäure bei 207°; der saure Aethyläther der Methronsäure schmilzt bei 75.5—76°, der der Sylvan-

[1]) v. Eynern, Dissertation (Strassburg 1887), S. 11. In der kurzen vorläufigen Notiz in diesen Berichten ist der Schmelzpunkt zu 199°, also etwas zu niedrig angegeben.

carbonessigsäure bei 76°. Eine gleiche Uebereinstimmung zeigt sich in den sonstigen Eigenschaften. Sind diese beiden Säuren aber identisch, so ist die sogenannte Sylvancarbonsäure Pyrotritarsäure, denn die aus der Methronsäure entstehende Säure ist sicher identisch mit der Pyrotritarsäure. In der That sind die von Polonowsky angegebenen Verschiedenheiten äusserst minim[1]) und durch geringe Verunreinigungen zu erklären. Auch die Salze der Sylvancarbonsäure stimmen mit unseren Beobachtungen über die Salze der Pyrotritarsäure (aus Carbopyrotritrarsäure und Methronsäure dargestellt) in Eigenschaften und Zusammensetzung überein, wenn man von ½ Molekül Wasser im Silbersalz und ½ Molekül Wasser im Baryumsalz absieht, die von Polonowsky nicht direct bestimmt sind, sondern nur angenommen werden, weil die Analysen dann besser passen.

Wir halten es für zweifellos, dass ein sorgfältiger Vergleich die Identität dieser Körper ergeben wird. Dann aber fällt die gezwungene und schwerfällige Weise weg, wie Polonowsky die Entstehung von Körpern mit den von ihm angenommenen Constitutionsformeln erklärt; der Process ist leicht verständlich, analog den in hundert anderen Fällen beobachteten Condensationen und man kommt auch zu ganz anderen Formeln als denen, die Polonowsky, wie er glaubt, nach der Annahme des Einen von uns ableitet.

Ebenso wie Polonowsky nehmen wir an, dass das Glyoxal durch Aldolcondensation die beiden Moleküle Acetessigäther verbindet, gleichzeitig aber findet die gleiche Condensation zwischen den beiden Acetessigäthermolekülen statt und man hat:

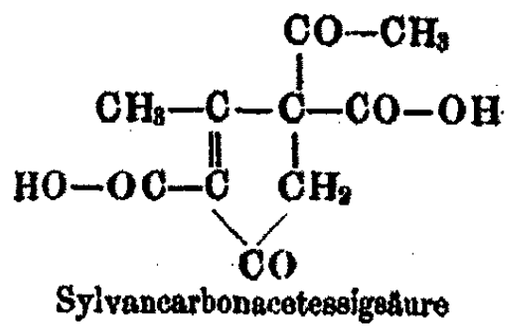


Aus dem Aether dieser Säure entsteht durch einfache Wasserabspaltung der Aether der sogenannten Sylvancarbonacetessigsäure von Polonowsky und daraus die Sylvancarbonessigsäure, wobei es dahingestellt

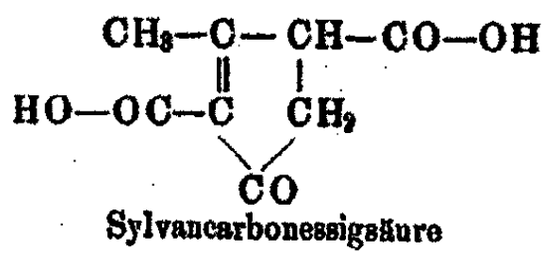
[1]) Die Reaction der Pyrotritarsäure von Böttinger ist richtig, aber sie muss, wenn es sich um einen Vergleich handelt, in der von Böttinger angegebenen und nicht in einer ganz anderen Weise, wie von Polonowsky geschehen, ausgeführt werden.

[2]) Der Einfachheit wegen schreiben wir die Formeln der Säuren anstatt der der Aether.

bleiben möge, in welcher Phase der Reaction die Abspaltung des Acetyls stattfindet:



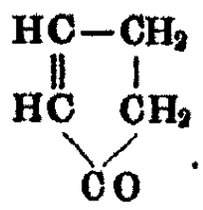
Sylvancarbonacetessigsäure



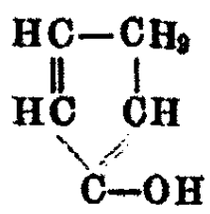
Sylvancarbonessigsäure

Die Sylvancarbonessigsäure hat danach dieselbe Constitutionsformel, welche sich für die Methronsäure aus unseren Reactionen ergiebt.

Es ist überraschend, wie einfach alle Processe verständlich werden, wenn man unsere Formeln zu Grunde legt, während die Ableitung von Furfuranformeln theilweise gar nicht, theilweise nur gezwungen, unter Annahme sehr unwahrscheinlicher Hypothesen möglich ist. Das spricht aber so sehr zu Gunsten der von dem Einen von uns entwickelten Ansicht, dass wir sie auch nach den neuesten Erörterungen von Paal (diese Berichte XX, 1076) für die richtige halten. Es ist ja bekannt, wie eigenthümlich sich CO und C(OH) in Ringen verhalten, und sollte nicht ein Theil des auffälligen Verhaltens dieser Körpergruppe auch erklärlich sein, wenn man, wie es in so manchen anderen Fällen, in Ermangelung eines besseren Verständnisses, jetzt allgemein geschieht, die Ringe



und



für identisch erklärt? Sollte nicht vielleicht die merkwürdige, von Paal schon beobachtete Thatsache, die wir bestätigen können, dass dass völlig reine, schön krystallisirte Phenyltetrylon (sogenanntes Phenylmethylfurfuran) selbst im Exsiccator schon nach wenigen Tagen sich verflüssigt, auf die wirkliche Existenz von zwei sogenannten tautomeren Formen hindeuten?

Strassburg, 23. Juni 1888.

394. Rud. Fittig und Arnold Erlenbach: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monochloressigsäure-Aethyläther.

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

(Eingegangen am 26. Juni.)

Lässt man Monochloressigäther (100 g) langsam zu unter reinem Aether befindlichem Natrium (27 g) unter Eiskühlung tropfen, so wird unter sehr geringer Wasserstoffentwicklung das Natrium nahezu vollständig verbraucht und es bildet sich ein weisser Niederschlag, der aus Kochsalz und der Natriumverbindung des Reactionsproductes besteht. Man kann den Niederschlag ohne wesentliche Zersetzung mit Aether auswaschen und trocknen. Verdünnte Salzsäure scheidet aus ihm einen flüssigen, in Wasser nicht löslichen Aether ab, der unter 45 mm Druck bei 157° siedet, unter gewöhnlichem Luftdruck sich aber nicht destilliren lässt.

Diese Verbindung ist nach der Formel $C_8H_{13}ClO_4$ zusammengesetzt. Sie giebt in ätherischer Lösung mit Natrium glatt eine Natriumverbindung $C_8H_{12}ClO_4Na$, mit essigsaurem Kupfer eine aus Ligroïn in feinen grünen Nädelchen krystallisirende Kupferverbindung.

Durch Behandeln in Eisessiglösung mit Zinkstaub bei 0° lässt sich in diesem Aether bei einiger Vorsicht leicht das Chlor gegen Wasserstoff austauschen. Man erhält so den chlorfreien Aether $C_8H_{14}O_4$ als eine wasserhelle, unter 14 mm Druck bei 106° constant siedende Flüssigkeit, die in Wasser ziemlich löslich ist, mit Natrium eine in Aether lösliche Natriumverbindung $C_8H_{13}O_4Na$, mit essigsaurem Kupfer eine in Aether, Chloroform, Benzol etc. leicht lösliche, schön krystallisirende Kupferverbindung $(C_8H_{13}O_4)_2Cu$ (Schmp. 138°), mit essigsaurem Aluminium eine in Benzol leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Aluminiumverbindung giebt.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt sich dieser Aether leicht und quantitativ nach der Gleichung

$$C_8H_{14}O_4 + H_2O = C_5H_{10}O_2 + CO_2 + C_2H_6O.$$

Die neue Verbindung $C_5H_{10}O_2$ ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck constant bei 128° siedet, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist, aus dieser Lösung aber durch kohlensaures Kalium abgeschieden wird. Sie verbindet sich unter Freiwerden von Wärme mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer krystallinischen, aber leicht löslichen Verbindung. Aus ihrer wässerigen Lösung wird durch die Fischer'sche Phenylhydrazinlösung sofort eine schwach gelbliche flüssige Phenylhydrazinver-

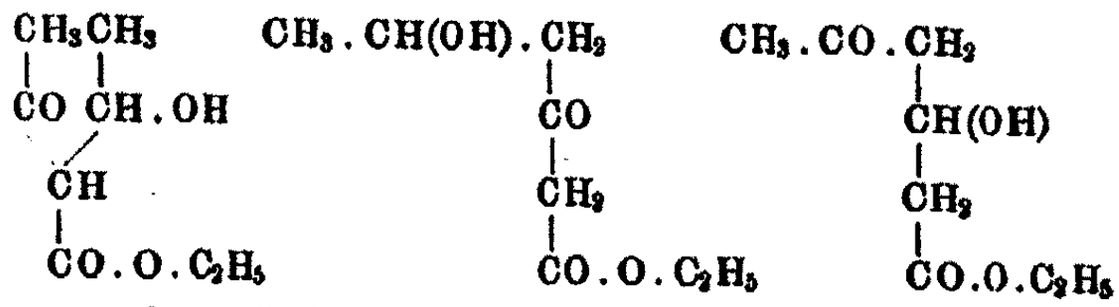
bindung ausgeschieden und auch mit Hydroxylamin giebt sie eine bis jetzt noch nicht genauer studirte Verbindung.

Das ganze Verhalten dieser Verbindung charakterisirt sie als einen Ketonalkohol, als Aceto-Isopropylalkohol

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH < \begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix},$$

sie ist in jeder Hinsicht dem von Lipp (diese Berichte XVIII, 3275) dargestellten Acetobutylalkohol, der bei 154—155° siedet, analog, aber sie verhält sich freilich ganz anders als die von Perkin jr. (diese Ber. XIX, 2566, J. ch. soc. 1887, 702 und 1888, 190) für Acetopropyl- und Acetobutylalkohol gehaltenen dickflüssigen, nicht oder erst bei sehr hoher Temperatur destillirbaren Flüssigkeiten; allein Körper von so einfacher Constitution können, aller Analogie nach, unmöglich die ihnen von Perkin zugeschriebenen Eigenschaften besitzen und daran ändert auch der Umstand nichts, dass Perkin aus seinem Acetopropylalkohol Lävulinsäure erhalten hat.

Bestätigt sich die Annahme, dass der zuletzt erwähnte Körper Aceto-Isopropylalkohol ist, woran wohl kaum zu zweifeln ist, so kommt dem Aether $C_8H_{14}O_4$, aus welchem er durch glatte Spaltung entsteht, eine der sehr ähnlichen Formeln



zu, von denen die letzte, der Metallverbindungen wegen, nur wenig wahrscheinlich ist, und die ursprüngliche, aus dem Chloressigäther sehr glatt entstehende Verbindung ist das Monochlorsubstitutionsproduct dieses hydrirten Acetyl-Acetessigäthers.

Wir gehen einstweilen nicht weiter auf theoretische Betrachtungen ein und wollen nur bemerken, dass die empirischen Formeln aller oben erwähnten Verbindungen durch eine sehr grosse Anzahl von vollständigen Analysen festgestellt ist und dass dieselben nicht, wie wir anfänglich für möglich hielten, zwei Wasserstoffatome weniger enthalten. Uebrigens sind die Eigenschaften aller dieser Körper auch von denen der von Combes aus Chloracetyl erhaltenen ganz verschieden.

Eine sehr merkwürdige Zersetzung erleidet der gechlorte Aether, wenn man ihn längere Zeit mit kaltem Wasser in Berührung lässt. Er verwandelt sich dann glatt nach der Gleichung

$$2\,(C_8H_{13}ClO_4) + H_2O = C_{12}H_{14}O_7 + 2\,(C_2H_6O) + 2\,ClH$$

in eine in Wasser wenig lösliche, in prachtvollen langen gelben Nadeln (Schmp. 139.5°) krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{12}H_{14}O_7$, die dadurch sehr charakterisirt ist, dass die kleinste Menge beim Erwärmen mit Wasser dieses sofort intensiv blauviolett, bei längerem Kochen aber gelb färbt, während nur sehr wenig davon in Lösung geht und beim Erkalten unverändert wieder auskrystallisirt.

Der allgemeine Charakter dieser Verbindung ist der einer in ihren Salzen nicht sehr beständigen zweibasischen Säure, wir haben das unlösliche amorphe Baryumsalz, $C_{12}H_{12}O_7Ba$, und das gleichfalls in Wasser unlösliche, aber beim Stehen mit Alkohol krystallirende Calciumsalz, $C_{12}H_{12}O_7Ca$, analysirt.

Es ist wahrscheinlich, dass die Condensation hier ähnlich, wie bei der Bildung des Succinylobernsteinsäure-Aethers aus Bromacetessigäther stattfindet. Jedenfalls liegen hier neue und sehr interessante Synthesen vor, die wir weiter verfolgen und aufklären werden.

Strassburg, den 24. Juni 1888.

---

395. H. v. Pechmann und R. Otte: Ueber einige Homologe des Diacetyls.

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

(Eingegangen am 28. Juni.)

Aus substituirten Acetessigäthern resp. den daraus gewonnenen Nitrosoketonen lassen sich nach dem von dem Einen von uns angegebenen Verfahren Homologe des Diacetyls darstellen, welche aus dem letzteren durch Variation einer Acetylgruppe hervorgehen. Von diesen Verbindungen sind im Anschluss an die früher beschriebenen Anfangsglieder der Reihe, nämlich:

Diacetyl	Siedepunkt	88°	und
Acetylpropionyl	»	108°	

bis jetzt die folgenden dargestellt worden:

Acetylbutyryl	Siedepunkt	128°
Acetylisobutyryl	»	116° (vorläufig bestimmt)
Acetylisovaleryl	»	137.5°
Acetylisocapronyl	»	165° (vorläufig bestimmt)
Acetylcrotonyl		

Mit der genaueren Charakterisirung dieser Verbindungen, welche in physikalischer und chemischer Beziehung die grösste Analogie mit dem Diacetyl an den Tag legen, sind wir beschäftigt und werden später darüber berichten.

---

386. Br. Pawlewski: Ueber Thiophen.

[Vorgelegt der Krakauer Akademie der Wissenschaften.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Ueber das Verhalten des Thiophens bei höheren Temperaturen finden wir in der betreffenden chemischen Literatur keine bestimmten Angaben. Um über die Beständigkeit des Thiophens bei höheren Temperaturen Aufschluss zu gewinnen, bestimmte ich die Dampfdichten dieses Körpers bei 100, 180, 280, 320 und 336—340°. Die folgende Tabelle giebt für die Dampfdichten nach Victor Meyer's Methode die gefundenen Resultate an:

	bei 100°	bei 180°	bei 280°	bei 320°		bei 336—340°		
				I	II	I	II[1]	III[1]
G	0.0684	0.0770	0.1467	0.0545	0.1051	0.0991	0.0825	0.0638
B_0	734.99	724.7	733.2	734.9	735.7	736.0	733.1	733.88
V	20.2	23.0	44.1	16.8	30.5	28.0	25.7	17.42
t°	15.9	15.5	20.0	16.2	15.0	18.6	20.4	14.4
v	13.451	13.112	17.391	13.710	12.699	15.945	17.826	12.220
S	=2.92	=2.92	=2.93	=2.91	=2.95	=3.03	=2.84	=3.14

Aus den Resultaten kommt man mit Recht zum Schlusse, dass das Thiophen bis zu 336—340° ein beständiger Körper ist und keiner Zersetzung unterliegt, weil es bei den angegebenen Temperaturen normale Dampfdichte zeigt. Die theoretische Dampfdichte des Thiophens berechnet sich zu C_4H_4S: 28.87 = 2.91.

Ausserdem bestimmte ich die kritische Temperatur des Tiophens und erhielt aus 130 einzelnen Beobachtungen über 26 Röhrchen als corrigirte kritische Temperatur die Zahl = 317.3° C. und für den kritischen Druck, aus 9 Bestimmungen, die Zahl = 47.7 Atm.

---

[1]) Beide in Stickstoff-Atmosphäre; alle anderen in Luft.

Aus diesen Daten, angenommen

$$t = 317.3$$
$$p = 47.7$$
$$T = 1 + \alpha t$$
$$\alpha = 0.00366$$

berechnet man die bekannten Van der Waals'schen Constanten zu

$$a = \frac{27}{8^2} \cdot \frac{T^2}{p} = 0.04145$$
$$t = \frac{1}{8} \cdot \frac{T}{p} = 0.00566$$
$$v = 3t \quad = 0.01698$$

während Hr. Prof. R. Schiff[1]) aus seinen Untersuchungen über Thiophen und aus Vergleichung dieses Körpers mit Benzol im Sinne der Van der Waals'schen Theorie für obige Constanten des Thiophens folgende Zahlen berechnet:

$t = 302.6$ und 302.8^0, abgerundet 303^0

$p = 54.7$ und 55.4 Atm., abgerundet 55 Atm.

und daraus:

$$a = 0.0365$$
$$t = 0.00496$$
$$v = 0.0149.$$

Lwów, im Juni 1888.

Chemisch-technisches Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 591.

397. R. Nietzki und J. Diesterweg: Ueber Disazoverbindungen.

(Eingegangen am 25. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehr als 10 Jahren berichteten Caro und Schraube[1]) auf der Münchener Naturforscherversammlung über eine neue Klasse von Azokörpern, welche sich vom Amidoazobenzol in gleicher Weise ableiten, wie das Oxy- und Amidoazobenzol vom Anilin.

Durch Diazotiren des Amidoazobenzols und Combination mit Anilin oder Phenol wurden die Verbindungen:

$$C_6H_5N_2C_6H_4N_2C_6H_4NH_2$$

und

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4N_2 . C_6H_4 . OH$$

dargestellt.

Später hat der Eine von uns diese Reaction zur Darstellung verschiedener Naphtolazofarbstoffe verwerthet, von denen der eine unter dem Namen »Biebricher Scharlach« technische Anwendung findet.

Später hat Wallach für diese Körper den Namen »Disazoverbindungen« in die Wissenschaft eingeführt. Alle Disazoverbindungen der Benzolreihe, deren es verschiedene Kategorien giebt, lassen sich als Derivate einer Substanz, oder vielmehr dreier isomerer Substanzen von der Formel:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N = N . C_6H_5$$

auffassen.

Man kann diese Körper mit dem Namen »Disazobenzol« bezeichnen, und den vom Amidoazobenzol abgeleiteten Disazokörpern muss ein Disazobenzol zu Grunde liegen, welches zwei Azogruppen in Parastellung enthält.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war die Darstellung des Disazobenzols, sowie einiger seiner Analogen.

Der Weg war an und für sich gegeben, man hatte nur nöthig, aus dem von Caro und Schraube dargestellten Körper:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4N = N . C_6H_4NH_2$$

die Amidogruppe zu entfernen.

Bei Ausführung dieser Reaction stiessen wir aber auf unerwartete Schwierigkeiten, welche uns zu der Ueberzeugung brachten, dass Caro und Schraube den oben erwähnten Körper wohl kaum im reinen Zustande in Händen hatten. Wir haben zunächst salzsaures Diazoazobenzol aus Amidoazobenzol dargestellt, dasselbe aus der wässrigen Lösung durch Kochsalz abgeschieden und in überschüssigem

[1]) Diese Berichte X, 2230.

Anilin gelöst. Als uns diese Methode nicht zum Ziel führte, haben wir das Diazoazobenzol mit Anilin zur Diazoamidoverbindung combinirt. Letztere bildet beiläufig schön gelbrothe bei 119° schmelzende Krystalle, denen die allgemeinen Eigenschaften der Diazoamidoverbindungen zukommen.

Dieser Körper wurde in der vierfachen Anilinmenge gelöst und die moleculare Quantität Anilinchlorhydrat allmählich eingetragen.

In beiden Fällen blieb das Gemisch ca. 24 Stunden bei 40—50° stehen. So sehr wir die Bedingungen abänderten, hatte sich doch stets bei weitem der grösste Theil der Diazoamidoverbindung nicht in den Disazokörper, sondern in gewöhnliches Amidoazobenzol umgelagert.

Das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigte jedoch, dass dem Amidoazobenzol noch eine andere Substanz beigemengt war. In dieser Säure löste sich der Körper wie Amidoazobenzol mit braungelber Farbe, verdünnte man jedoch mit Wasser, so trat bei einem gewissen Punkt eine intensive Grünfärbung auf, welche später in das sonst übliche Roth umschlug.

Die Trennung des in sehr geringen Mengen vorhandenen Products von dem Amidoazobenzol hat viel Schwierigkeiten bereitet, gelang aber schliesslich auf folgendem Wege.

Das durch Salzsäure aus der Anilinlösung gefällte Product wurde unter Zusatz von Ammoniak in Alkohol gelöst, wobei etwas gebildetes Azophenin zurückblieb, und alsdann durch überschüssige Salzsäure daraus wieder gefällt.

Das so gereinigte Chlorhydrat wurde durch Abwaschen mit verdünnter Alkalilauge in die Base, und diese durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat verwandelt. Durch partielle Krystallisation aus Alkohol liess sich dieses Acetylirungsproduct in einen leichter und einen schwerer löslichen Antheil zerlegen. Ersterer war das von Schultz[1]) beschriebene Acetylamidoazobenzol. Letzterer das Acetylderivat des gesuchten Amidodisazobenzols. Leider war die Ausbeute an letzterer Substanz eine ausserordentlich geringe.

Aus 1 kg Amidoazobenzol wurden kaum mehr als 10 g von reiner Acetylverbindung erhalten, und es geht daraus wohl hervor, dass sich überhaupt nur wenige Procente des Disazokörpers bilden.

Das Acetylamidodisazobenzol krystallisirt aus heissem Alkohol oder Eisessig in orangegelben, bei 227° schmelzenden Blättchen, welche sich mit concentrirter Schwefelsäure intensiv dunkelgrün färben.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 463.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . NH . C_2H_3O.$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	69.97	69.74	—	pCt.
H	4.98	5.34	—	»
N	20.40	—	20.70	»

Von diesem Acetylderivat lässt sich die Acetylgruppe am besten durch kurzes Kochen mit alkoholischer Kalilauge abspalten.

Beim Erkalten der Lösung krystallisiren gelbe Blättchen aus, welche bei 170° schmelzen. Der Körper ist in Weingeist nur sehr spärlich löslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit dunkelrother Farbe, welche auf Zusatz einiger Tropfen Wasser in ein tiefes Blau übergeht. Diese Blaufärbung ist es, welche in Verbindung mit dem Gelb des Amidoazobenzols die grüne Reaction des Rohproducts erzeugt.

Die Analyse zeigte, dass hier das Amidodisazobenzol:

$$C_6H_5N_2C_6H_4N_2C_6H_4NH_2$$

vorliegt.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	71.76	72.14	—	pCt.
H	4.98	5.32	—	»
N	23.08	—	23.08	»

Zur Abspaltung der Amidogruppe wurde der Körper in etwa 100 Theilen Weingeist gelöst, etwa 3 Theile Schwefelsäure und schliesslich etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirt wässriger Lösung hinzugegeben. Nach längerem Kochen und theilweisem Abdampfen des Alkohols wurde Wasser hinzugefügt. Es schied sich eine ziegelrothe Substanz aus, welche einige Male aus Benzol und schliesslich aus Aether krystallisirt wurde.

Der Körper bildet gelbrothe, hübsch ausgebildete Nadeln, von der Farbe des Azobenzols, unterscheidet sich von diesem jedoch durch den höheren Schmelzpunkt, welcher bei 98° liegt. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe.

Die Analyse zeigte, dass hier in der That das gesuchte Disazobenzol:

$$C_6H_5N_2C_6H_4N_2C_6H_5$$

vorlag.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.52	75.17	—	pCt.
H	4.89	5.30	—	»
N	19.56	—	20.05	»

Leider war die schliessliche Ausbeute an dieser interessanten Substanz so gering, dass wir auf ein weiteres Studium derselben verzichten mussten.

Sehr viel leichter gelang es jedoch, einen analogen Körper darzustellen, welcher statt des einen Benzolrestes einen Naphtalinrest enthielt.

Diazoazobenzolchlorid condensirt sich ausserordentlich leicht sowohl mit α- als mit β-Naphtylamin. Man erhält die Condensationsproducte einfach durch Vermischen der salzsauren Lösungen beider Componenten.

Die α-Verbindung scheidet sich bei längerem Stehen des Gemisches in Form eines dunkelbraun gefärbten Niederschlags aus.

Durch Umkrystallisiren mit Eisessig erhält man das Amidonaphtalindisazobenzol in cantharidengrünen Blättchen, welche bei 170° schmelzen.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief blauer Farbe.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6H_5N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_{10}H_6NH_2.$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.21	75.38	—	pCt.
H	4.84	5.23	—	»
N	19.94	—	19.98	»

Durch Essigsäureanhydrid wird der Körper in ein Acetylderivat übergeführt, welches in gelbrothen, bei 275° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . C_{10}H_6 . NH . C_2H_3O.$$

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	73.27	73.20	—	pCt.
H	4.83	5.10	—	»
N	17.86	—	18.20	»

Das Acetylderivat löst sich mit grüner Farbe in Schwefelsäure. Wurde das Amidonaphtalindisazobenzol in ähnlicher Weise wie die Benzolverbindung mit Natriumnitrit und Alkohol gekocht, so konnte das Reactionsproduct nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schliesslich in Form von gelbbraunen, bei 143° schmelzenden Blättchen erhalten werden.

Die Analyse zeigte, dass hier das gesuchte Naphtalindisazobenzol:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_{10}H_7$$

vorlag.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	78.57	78.88	—	pCt.
H	4.76	5.14	—	»
N	16.66	—	16.64	»

Das Naphtalindisazobenzol löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Mit β-Naptylamin condensirt sich das Diazoazobenzolchlorid in derselben Weise. Die entstehende Amidodisazoverbindung krystallisirt aus Alkohol in prachtvoll rothen, büschelförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

	Berechnet für $C_6H_5N_2C_6H_4N_2C_{10}H_6NH_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.21	75.32	—	pCt.
H	4.84	5.12	—	»
N	19.94	—	20.20	»

Schwefelsäure färbt die Substanz blau.

Das Acetylderivat bildet rothe, bei 206° schmelzende Blättchen, welche sich mit rother Farbe in Schwefelsäure lösen.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	73.28	73.35	—	pCt.
H	4.83	5.04	—	»
N	17.86	—	17.98	»

Die β-Verbindung verhielt sich ziemlich indifferent gegen Säuren, es gelang nicht, daraus Salze, noch viel weniger eine Diazoverbindung zu erhalten.

Die Elimination der Amidogruppe konnte aus diesem Grunde nicht vorgenommen werden.

Basel, Universitätslaboratorium.

398. R. Gans, W. E. Stone und B. Tollens: Ueber Zuckersäurebildung als Reaction auf Dextrose in Raffinose und anderen Kohlenhydraten, und über Furfurolbildung als Reaction auf Arabinose.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Seit längerer Zeit sind wir mit grösseren Untersuchungen auf dem Gebiete der Kohlenhydrate beschäftigt, welche theils abgeschlossen, theils dem Abschlusse nahe sind und möglichst bald ausführlich erscheinen werden.[1])

Die Mittheilung von E. Fischer und J. Hirschberger[2]) über Mannose, sowie von v. Udransky[3]) über Furfurolbildung aus Kohlenhydraten veranlasst uns jedoch, schon jetzt, wenn auch kurz, über unsere Arbeiten zu berichten, da die Gegenstände der eben genannten Abhandlungen unsere Versuche in mancher Hinsicht berühren.

Wir haben gesucht, die aus complicirten Kohlenhydraten bei der Hydrolyse mittelst erhitzter verdünnter Säuren entstehenden reducirenden Zuckerarten durch Herstellung von specifischen Zersetzungsproducten, welche nur die betr. Zuckerart liefert, nachzuweisen, und zwar ist dies besonders für die Fälle von Werth, in welchen die bisher angewandten Mittel der Charakterisirung, d. h. Reindarstellung mit Polarisation, Untersuchung der Schmelzpunkte der Phenylhydrazinderivate, Farbenreactionen etc. versagen oder nicht anwendbar sind; z. B. wenn es sich darum handelt, in nicht krystallisirenden Syrupen Dextrose und Lävulose zu unterscheiden, deren Phenylosazone denselben Schmelzpunkt (204°) haben, oder wenn man Phenylosazone von gegen 160° Schmelzpunkt erhält, da drei verschiedene Phenylhydrazinderivate diesen Schmelzpunkt zeigen, nämlich diejenigen der Arabinose und des Holzzuckers und das β-Phenylacrosazon[4]).

Bisher war nur die Galactose auf diese Weise zu erkennen, und zwar vermöge der lange bekannten Entstehung der leicht gewinnbaren Schleimsäure beim Behandeln von Stoffen, welche Galactose oder Galactosegruppen enthalten, mit Salpetersäure, eine

---

[1]) Ueber einiges aus diesen Arbeiten hat der Eine von uns auf der Naturforscher-Versammlung in Wiesbaden, sowie in der Göttinger chemischen Gesellschaft einige kurze Notizen mitgetheilt (s. Tageblatt S. 87, Chemiker-Zeitung 11, S. 772, 1178).

[2]) Diese Berichte XXI, 1805.

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 12, 377.

[4]) Diese Berichte XX, 3388.

Reaction, welche von Kent und Tollens[1]) näher ausgebildet ist, nachdem z. B. Kiliani[2]) auf dieselbe hingewiesen hatte.

Als Reaction auf Lävulose und Lävulosegruppen hat Seliwanoff[3]) das Verhalten gegen Resorcin und Salzsäure, wobei Rothfärbung auftritt, hingestellt.

Von Dextrose und Arabinose waren, wenn man einige Farbenreactionen vielleicht ausnimmt, keine analytisch anwendbaren speciellen Reactionen bekannt, welche diese Zuckerarten von den übrigen unterschieden hätten.

Die Auffindung solcher Reactionen ist uns nun gelungen, und zwar haben Gans und Tollens eine Methode zur Entdeckung von Dextrose, und Stone und Tollens eine Methode zur Entdeckung von Arabinose ausgearbeitet.

I. Zuckersäurebildung, eine Reaction auf Dextrose. — Zuckersäure aus Raffinose von R. Gans und B. Tollens.

Wir haben die von Sohst und Tollens[4]) angegebene gute Methode der Zuckersäurebereitung zur analytischen Probe auf Dextrose brauchbar gemacht, indem wir festgestellt haben, dass bei passendem Verhältniss von Kohlenhydrat zu Salpetersäure von 1.15 spec. Gew. (meist 1 : 6) aus Dextrose sowie allen Kohlenhydraten, welche Dextrose bei der Hydrolyse liefern, eine Säure von den Eigenschaften der Zuckersäure entsteht, welche als saures zuckersaures Kalium und zuckersaures Silber gewonnen und durch den Silbergehalt des letzteren identificirt werden kann. Andererseits haben wir nachgewiesen, dass aus je 5 g Lävulose, Galactose, Sorbose, d. h. der erhältlichen Glycosen, sowie Arabinose sich kein zuckersaures Silber isoliren lässt.

Diese Bildung von zuckersaurem Silber aus 5 g Substanz ist eine brauchbare analytische Reaction auf Dextrose, wenigstens so lange, bis gefunden wird, dass ein anderes bis jetzt nicht darauf untersuchtes Kohlenhydrat, welches keine Dextrose enthält, ebenfalls Zuckersäure liefert.

Auf diese Weise haben wir aus 5 g Raffinose zuckersaures Silber hergestellt, sowie aus grösseren Mengen Raffinose (200 g) eine krystallisirte Säure von der Zusammensetzung der Zuckerlactonsäure und von Eigenschaften, welche so nahe mit denen der von Sohst und dem Einen von uns hergestellten krystallisirten Zuckersäure übereinstimmen, dass wir sie einstweilen für identisch halten

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 227, 222.
[2]) Diese Berichte XV, 34.
[3]) Diese Berichte XX, 181.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 245, 1.

können, umsomehr, als eine aus Milchzucker auf gleiche Weise hergestellte Säure dieselben Eigenschaften zeigte, doch wollen wir noch kein ganz definitives Urtheil äussern, denn die Schmelzpunkte der aus Raffinose und aus Milchzucker erhaltenen Säuren stimmen nicht ganz mit demjenigen der Zuckerlactonsäure überein; indessen mögen geringe Beimengungen die Ursache dieser Differenz sein. Somit begnügen wir uns damit, zu sagen, dass die aus Raffinose zu erhaltende dritte Glycose mit grösster Wahrscheinlichkeit Dextrose ist.

Ebenso wie aus Raffinose haben wir auch aus (heissbereitetem) Salepschleim zuckersaures Silber erhalten und somit nachgewiesen, dass aus Salepschleim bei der Hydrolyse Dextrose entsteht (vielleicht aus beigemengter Stärke).

II. Mannose oder Isomannitose aus Salepschleim von R. Gans und B. Tollens.

Neben der Dextrose entsteht aus Salepschleim beim Erwärmen mit Säuren, wie der Eine von uns schon ganz kurz angegeben hat[1]), eine andere Substanz, welche mit Fischer und Hirschberger's Mannose identisch sein wird, für welche letztere der Eine von uns den Namen Isomannitose vorgeschlagen hatte. Wie an dem betreffenden Orte[2]) angeführt ist, bildet die Isomannitose aus Salepschleim ein in absolutem Alkohol schwerlösliches fast farbloses Phenylhydrazinderivat, welches bei gegen 188° schmilzt, und welches der Analyse nach identisch mit dem Phenylhydrazon der Fischer'schen Glycose aus Mannit ist, denn es enthält 10.49 pCt. Stickstoff, was der Formel $C_{12}H_{18}N_2O_5$ entspricht.

Aus Quittenschleim haben wir keine Zuckersäure erhalten, wohl aber Furfurol (s. u.).

III. Arabinose liefert keine Lävulinsäure, aber beträchtliche Mengen Furfurol von W. E. Stone und B. Tollens.

Wir haben uns mit Arabinose[3]) und den Materialien, welche bis jetzt Arabinose geliefert haben, beschäftigt und gefunden, dass reine Arabinose mit Schwefelsäure sowohl als Salzsäure keine

---

[1]) Tollens' kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, Breslau 1888, S. 268.

[2]) Eben daselbst S. 221.

[3]) Da Arabinose nicht die den eigentlichen Glycosen, Dextrose, Lävulose, Galactose u. s. w. zukommenden 6 Atome Kohlenstoff besitzt, und — wohl infolge dessen — sich in einigen wichtigen Reactionen von den obigen unterscheidet, indem sie besonders keine Lävulinsäure beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen lässt, habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass sie nicht zu den

Lävulinsäure entstehen lässt, sich also ganz anders als die eigentlichen Kohlenhydrate verhält[1]), und ferner, dass Arabinose sowohl als Gummiarabicum, Kirschgummi, Traganth, Rübenschnitzel, (also die Materialien, welche zur Arabinosegewinnung benutzt werden) beträchtliche Mengen Furfurol liefern, wenn man 5 g derselben mit Schwefelsäure bestimmter Concentration destillirt, während alle anderen uns zugänglichen Kohlenhydrate zwar stets, wie Schiff[2]), v. Udransky (l. c.) u. A. näher ausgeführt haben, Destillate geben, welche die schöne Reaction mit essigsaurem Anilin zeigen, aber doch nur geringe Mengen Furfurol entstehen lassen.

Das Furfurol wird durch mehrfache partielle Destillation mit Kochsalz in sehr wenig Flüssigkeit concentrirt und mit Ammoniak in Furfuramid verwandelt, welch letzteres gewogen wird[3]).

Arabinose hat auf diese in der ausführlichen Arbeit näher zu beschreibende Weise bis 20%, und die Gummiarten u. s. w. haben 5—9% Furfuramid gegeben.

Im Gegensatze hierzu ist aus 5 g Dextrose, Rohrzucker, Galactose, Sorbose und anderen Kohlenhydraten keine mit Sicherheit wägbare Menge Furfuramid zu erhalten gewesen, und die Reaction der Destillate mit essigsaurem Anilin war, wenn auch schön rosenroth, doch sehr viel schwächer als die sehr dunkel- und fast braunrothe Reaction der Destillate von Arabinose u. s. w.

Von den älteren genau bekannten Zuckerarten liefert also keine einzige irgend erhebliche Mengen Furfurol, es können jedoch noch andere Zuckerarten, welche grössere Mengen liefern, existiren, und hier ist der Holzzucker oder die Xylose Koch's anzuführen, dessen Phenylhydrazinderivat wie das Phenylarabinosazon bei 158° schmilzt, welcher in dieser Hinsicht noch nicht untersucht ist, jedoch der Arabinose nahe zu stehen scheint.

Wenn nun beträchtliche Furfurolbildung die vorherige Gegenwart von Arabinosegruppen (oder ähnlichem) in Kohlenhydraten anzeigt, so muss in Materialien, welche Furfurol liefern, so in der

---

Glycosen oder den eigentlichen Kohlenhydraten gehört. Da die Arabinose jedoch die procentische Zusammensetzung der Kohlenhydrate besitzt, ein indifferenter Körper ist, die bekannten Reactionen mit Fehling'scher Lösung, Natronlauge, Phenylhydrazin u. s. w. zeigt, optisch activ ist, u. s. w., so steht sie den eigentlichen Glycosen sehr nahe, und es möchte wohl angezeigt sein, für Arabinose und etwaige andere ihr zuzurechnende Körper mit 5 Atomen Kohlenstoff den Namen Penta-Glycosen einzuführen, welcher die Differenz und die Analogie ausdrückt. T.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 248, 333. Anm.

[2]) Diese Berichte XX, 540.

[3]) Gudkow, Zeitschr. f. Chemie 1870, 360.

Weizenkleie[1]), dem Holze, der Jutefaser[2]) u. s. w. ein Arabinosederivat enthalten und dies die »furfurolgebende Substanz« sein, eine Frage, welche wir versucht haben, durch das Experiment zu lösen.

Wir werden später darüber berichten, möchten jedoch jetzt schon anführen, dass wir aus Weizenkleie, und besonders aus den Rückständen der Bierbereitung, d. h. den Trübern oder den nicht gelösten Theilen des Malzes, welche uns auf obige Weise viel Furfurol lieferten, durch Ausziehen mit Kalk und Wasser ein Gummi, und hieraus mit verdünnter Säure krystallisirende Zuckerarten erhalten haben, welche der Arabinose z. Th. sehr nahe stehen, so besass ein solcher schöne Nadeln bildender Zucker die spec. Drehung 103°, während Arabinose (α) D = 104° zeigt.

IV. Weitere Mittheilungen.

Gans und Tollens (s. o.) haben den Quittenschleim, welcher keine Zuckersäure gegeben hat und auch keine Galactose enthält, mittelst der Furfurolbildung auf Arabinose untersucht und beträchtliche Mengen Furfuramid erhalten, sowie ebenfalls ein bei 159° schmelzendes Phenylosazon.

Eine andere schleimige Substanz, welche früher Hädicke, Bauer und Tollens[3]) Galactose geliefert hat, das Carragheen-Moos, hat dagegen keine abscheidbaren Mengen Furfuramid geliefert, wie sich durch Untersuchungen von F. Weld und Tollens gezeigt hat.

Um dem Koch'schen Holzzucker näher zu treten, haben H. J. Wheeler und Tollens grössere Mengen Holzgummi und Holzzucker hergestellt, mit deren Untersuchung sie beschäftigt sind.

Ueber die oben kurz beschriebenen Untersuchungen, welche z. Th. recht langwieriger Natur sind, werden wir bald ausführlich berichten.

Göttingen, Juni 1888.

---

[1]) Gudkow, Zeitschr. f. Chemie 1870, 360.
[2]) Cross und Bevan, diese Berichte XVI, 415.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 238, 302.

399. E. Paternò und R. Nasini: Ueber das Molecular-gewicht des Schwefels, des Phosphors, des Broms und des Jods in Lösungen.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Die vollkommene Beziehung, welche nach den Untersuchungen von van't Hoff über den osmotischen Druck der Flüssigkeiten zwischen der Substanz im gasförmigen Zustande und der in verdünnter Lösung vorliegenden besteht, hat weiter zu der Annahme geführt, dass das Avogadro'sche Gesetz ebenso für verdünnte Lösungen wie für Gase gelte, wenn man nur für die ersteren statt des gewöhnlichen Druckes den osmotischen Druck berücksichtige. Durch Beobachtungen, welche sich auf die Thermodynamik stützen und deren Auseinandersetzung nicht hierher gehört, wird ferner gezeigt, dass das Gesetz von Raoult über die Erniedrigung des Gefrierpunktes und der Dampfspannung der Lösungen eine Folge jenes Gesetzes von Avogadro ist, wenn dies auf die Lösungen ausgedehnt wird, derart, dass die auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes basirte Bestimmung des Moleculargewichts ebenso richtig ist, wie die auf die Dampfdichte begründete.

Bei der Fortsetzung der von uns unternommenen Untersuchungen über dies Argument ist es uns als sehr wichtig erschienen, sei es als Bestätigung der allgemeinen Theorie der Lösungen, welche sich auf den osmotischen Druck stützt, sei es wegen der Untersuchung selbst, zu prüfen, ob das Raoult'sche Gesetz über den Gefrierpunkt auch für die Bestimmung des Moleculargewichtes der Elemente verwerthbar sei und im positiven Falle, zu sehen, welche Resultate sich dabei ergäben. Unsere Untersuchungen sind noch unvollständig, nichtsdestoweniger beeilen wir uns, die Resultate der bereits ausgeführten zu veröffentlichen, und zwar in Anbetracht des grossen Interesses, welches das Argument darbietet.

Bis jetzt haben wir Versuche angestellt mit Schwefel, Phosphor, Brom und Jod. Die Ausführung der Versuche war die von uns bereits in früheren Abhandlungen beschriebene. Für den Schwefel verwendeten wir als Lösungsmittel Benzol und stellten Beobachtungen mit Lösungen von sehr verschiedener Concentration an. Wir fanden, dass sich der Erniedrigungscoëfficient constant erhielt und dass die Molecularerniedrigung zur Formel S_6 für das Molekül führt, welche dem mit Hülfe der Dampfdichte bei ca. 500° bestimmten Moleculargewichte des Schwefels entsprechen würde.

Concentration	Erniedrigungs-coëfficient	Molecular-erniedrigung für S_6
0.8501	0.2564	49.24
0.2599	0.2693	51.78

Indem wir für den Augenblick jede Discussion dieser Resultate bei Seite lassen, bemerken wir nur, dass die Concentration der verdünntesten Lösung eine solche ist, dass 2,28 g Schwefel ein Volumen von 1 Liter einnehmen, während 1 Liter Schwefeldampf bei 500° und einem Drucke von 760 mm etwa 3 g Schwefel enthält. Andererseits enthält bei 1000°, wo das Molekül aus nur 2 Atomen besteht, 1 Liter Schwefeldampf etwa 0.6 g Schwefel. Im Hinblick auf den Condensationszustand des Schwefels in den von uns untersuchten Lösungen sind wir also viel näher jenem Zustande, in welchem das Molekül aus 6 Atomen besteht, als jenem, in welchem das Molekül nur 2 Atome enthält. Man bedenke ausserdem, dass hier die Wärme nicht in Betracht kommt. Uebrigens liegt es nicht in unserer Absicht, behaupten zu wollen, dass die Natur des Lösungsmittels nicht Unterschiede in der relativen Complexität der Moleküle eines und desselben Körpers bedingen könne, unabhängig von ihrem Verdünnungszustande in den Lösungen.

Für das Brom haben wir wässrige und essigsaure Lösungen angewandt. Auf Essigsäure reagirt Brom bekanntlich nur in der Hitze. Wir erhielten Zahlen, welche ohne Zweifel zur Formel Br_2 führen.

Wässrige Lösungen.

Concentration	Erniedrigungscoëfficient	Moleculare Erniedrigung
1.391	0.115	18.40 für Br_2

Lösungen in Eisessig.

Concentration	Erniedrigungscoëfficient	Moleculare Erniedrigung
1.711	0.2513	40.21

Es ist bekannt, dass das Brom sich mit Wasser zu einem Hydrate vereinigt, aber dies hat keine Bedeutung, wie wir bei anderer Gelegenheit zeigen werden, wenn wir vom Gefrierpunkte derjenigen Substanzen sprechen werden, welche sich mit dem Lösungsmittel verbinden, oder welche sich spalten unter Bildung einer mit dem Lösungsmittel identischen Substanz, wie z. B. eine Säure in wässriger Lösung, welche sich in ihr Anhydrid und Wasser spaltet.

Für das Jod haben wir Versuche angestellt in Benzol- und Eisessiglösungen. Mit ersteren erhielten wir Zahlen, welche zur Formel J_2 führen, wenn man in sehr verdünnten Lösungen arbeitet. Für concentrirtere Lösungen muss man anscheinend eine grössere Complicirtheit des Moleküles annehmen, welche Annahme nicht unwahrscheinlich ist.

Lösungen von Jod in Benzol.

Concentration	Erniedrigungscoëfficient	Moleculare Erniedrigung für J_2
2.0530	0.1510	38.16
0.8360	0.1675	42.54
0.5599	0.1875	49.62

Mit den drei essigsauren Lösungen von Jod, mit welchen wir experimentirt haben, erhielten wir constante Zahlen für die moleculare Erniedrigung.

Diese Zahlen führen aber nicht zur Formel J_2, sondern zu einer zwischen J_2 und J stehenden Formel. Dies Resultat, wenn es sich bei weiteren Versuchen bestätigen sollte, kann keine Verwunderung erregen, da man durch die Versuche V. Meyer's weiss, dass das Jodmolekül J_2 sich in höherer Temperatur viel leichter spaltet als die Moleküle der anderen Halogene, und da man andererseits weiss, dass von allen Lösungsmitteln die Essigsäure am besten die Polymerisation verhindert.

Lösungen von Jod in Eisessig.

Concentration	Erniedrigungs-coëfficient	Moleculare Erniedrigung
0.8707	0.2009	50.90 für J_2
—	—	25.49 » J
0.8376	0.2029	51.45 » J_2
—	—	25.72 » J
0.4849	0.1959	49.76 » J_2
—	—	24.88 » J

Was die Versuche über den Phosphor anbelangt, so haben wir mit einem nicht ganz reinen Producte gearbeitet. Es sind daher weitere Versuche anzustellen. Wir erhielten Zahlen, welche zur Annahme eines Gemisches von P_4 und P_2 führen würden.

Lösungen von Phosphor in Benzol.

Concentration	Erniedrigungs-coëfficient	Moleculare Erniedrigung
1.158	0.5526	34.26 für P_2
—	—	68.52 » P_4

Bekanntlich müsste die moleculare Erniedrigung 49 sein. Wir halten es für zweckmässig, darauf hinzuweisen, dass V. Meyer in hohen Temperaturen für den Phosphor Dampfdichten gefunden hatte, welche mittleren Formeln zwischen P_2 und P_4 entsprechen.

Die Wichtigkeit der dargelegten Resultate wird Keinem entgehen und daher enthalten wir uns für den Augenblick jedweder weiteren Betrachtung.

400. E. Paternò und R. Nasini: Ueber das Molecular-gewicht der Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure und der Fumar- und Maleïnsäure.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Es ist nun allgemein bekannt, dass die gegenwärtigen Constitutionsformeln in vielen Fällen über die Isomerieverhältnisse gut bekannter organischer Verbindungen keine befriedigende Erklärung zu geben vermögen. Unter den durch die gewöhnlichen Formeln nicht erklärbaren Fällen von Isomerie, beanspruchen jene der drei Säuren der Formel $C_5H_6O_4$, d. i. Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure, und jene der Säuren der Zusammensetzung $C_4H_4O_4$, d. i. Maleïn- und Fumarsäure, auch in geschichtlicher Hinsicht ein besonderes Interesse.

Zur Erklärung dieser Isomerien hat es an verschiedenen Versuchen nicht gefehlt, und unter den zahlreichen diesbezüglichen Hypothesen mag hier die Fittig'sche erwähnt sein, die jedoch nach unserer und anderer Chemiker Ansicht als sehr wenig wahrscheinlich betrachtet werden muss.

Am einfachsten lassen sich die angeführten, sowie auch die sogenannten physikalischen Isomerien auf Grund einer von Le Bel und van't Hoff im Jahre 1874 aufgestellten Hypothese erklären, nach welcher die Verschiedenheit chemisch gleich constituirter Körper durch die verschiedene Lagerung der Atome im Raume in den betreffenden Molekülen bedingt sein würde. Diese Hypothese, welche übrigens schon vor vielen Jahren von dem Einen von uns[1]) zur Deutung der durch die gewöhnlichen Structurformeln nicht erklärbaren Isomerien herangezogen wurde, hat erst in der neusten Zeit, durch die Untersuchungen von Wislicenus, Victor Meyer und von Baeyer, die ihr gebührende allgemeine Beachtung gefunden.

Freilich liesse sich in einigen Fällen einwenden, dass es sich nicht um isomere sondern um polymere Verbindungen handle. Letztere Auffassung hat Erlenmeyer namentlich für die Beziehung der Maleïnsäure zur Fumarsäure geltend gemacht, wofür auch die grossen Löslichkeitsunterschiede der beiden Verbindungen zu sprechen scheinen.

Die gleichen Betrachtungen lassen sich auch auf die drei Säuren Citracon-, Itacon- Mesaconsäure ausdehnen.

Im Anschluss an unsere vor zwei Jahren unternommenen Untersuchungen über die Raoult'sche Regel der Gefrierpunktserniedrigung[2]), in welchen wir zum ersten Mal diese Methode zur Entscheidung der Constitution organischer Körper in zweifelhaften Fällen anzuwenden

---

[1]) Paternò. Giornale di Scienze naturali ed economiche di Palermo. Vol. V. pag. 117. (1869)

[2]) Diese Berichte XIX, 2527.

uns vornahmen, theilen wir in Kürze im Folgenden einige der von uns in dieser Richtung gemachten Versuche der Gesellschaft mit und verweisen für die ausführliche Beschreibung derselben auf die in den Denkschriften der königl. Academia dei Lincei erscheinende grössere Abhandlung. Wir wollen hier nur noch hervorheben, dass das Raoult'sche Gesetz gegenwärtig nach den schönen Untersuchungen van't Hoff's über den osmotischen Druck nicht mehr als empirische Regel betrachtet werden kann.

Aus unseren Versuchen geht nun hervor, dass die Citracon-, Itacon- und Mesaconsäure nicht polymere, sondern isomere Körper sind, und dass somit die zwei letzteren nothwendigerweise als geometrisch isomere Verbindungen betrachtet werden müssen. Das gleiche gilt für Maleïn- und Fumarsäure.

Die in wässriger Lösung dabei erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

Citraconsäure.

	Concentration der Lösungen	Erniedrigungs-coëfficient	Moleculare Erniedrigung für $C_5H_6O_4$
I.	0.5847	0.2053	26.69
II.	0.7170	0.1953	25.34
III.	1.5630	0.1727	22.46
IV.	3.7370	0.1606	20.88

Mesaconsäure.

I.	0.6728	0.1709	22.22
II.	1.373	0.1529	19.88

Itaconsäure.

I.	1.081	0.1572	20.44
II.	2.006	0.1495	19.43

Wie man sieht, erhält man bei der Mesacon- und Itaconsäure normale Werthe für die moleculare Erniedrigung, wenn man für dieselben das der Formel $C_5H_6O_4$ entsprechende Moleculargewicht anwendet, das Gleiche gilt für die Lösungen III und IV der Citraconsäure. Es ist ferner bemerkenswerth, dass für diese Säure, bei verdünnteren Lösungen I und II, die moleculare Depression von der normalen sehr beträchtlich abweicht, was auf eine Spaltung des Moleküls hindeutet. Es ist nämlich wahrscheinlich, dass die höheren Werthe der molecularen Depression von dem Zerfall der Citraconsäure in Wasser und Citraconsäureanhydrid abhängen. Damit in Uebereinstimmung würde das Verhalten der drei Säuren stehen, indem die Citraconsäure am leichtesten sich in das Anhydrid verwandelt, während die Itaconsäure nur durch Einwirkung von Acetylchlorid Wasser abspaltet und die Mesaconsäure überhaupt kein Anhydrid zu geben vermag, sondern nur Citraconanhydrid liefert.

Ueber die Dissociationserscheinungen, die in verdünnter Lösung vor sich gehen, werden wir demnächst in einer ferneren Mittheilung berichten.

Bei der Maleïn- und Fumarsäure wurden beim Arbeiten in wässriger Lösung die folgenden Zahlen erhalten:

Fumarsäure.

Concentration der Lösung	Erniedrigungscoëfficient	Moleculare Erniedrigung für die Formel $C_4H_4O_4$
0.6122	0.1470	17.05

Maleïnsäure.

1.243	0.2252	26.12

Es liegt somit kein Zweifel mehr vor, dass Maleïn- und Fumarsäure isomere und nicht polymere Verbindungen sind. Die zu hohe moleculare Depression bei der Ersteren würde auch in diesem Falle auf eine Spaltung in Wasser und Maleïnsäureanhydrid hindeuten, und es ist längst bekannt, dass von diesen zwei Säuren nur die Maleïnsäure mit Leichtigkeit Wasser abspaltet.

Aus unseren zahlreichen Beobachtungen über verschiedene Zuckerarten mögen hier nur diejenigen, welche sich auf Dulcit und Sorbin beziehen, Erwähnung finden. Darüber lagen keine Beobachtungen vor; in wässeriger Lösung erhält man für Dulcit Zahlen, welche die einfache Formel $C_6H_{14}O_6$ erfordern. Mannit und Dulcit sind daher geometrisch isomer, da für die erstere Verbindung Raoult die Moleculargrösse ermittelt hat. Sorbin ist mit Glucose isomer, denn es hat die einfache Formel $C_6H_{12}O_6$.

---

401. H. Drehschmidt: Ueber die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Vor einiger Zeit hatte ich mitgetheilt[1]), dass salzsaure oder ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, welche bereits Kohlenoxyd enthält, in Berührung mit nicht chemisch absorbirbaren Gasen an diese leicht Kohlenoxyd abgiebt, und dass daher bei Verwendung solcher Lösungen zur Bestimmung von Kohlenoxyd dieses nicht vollständig absorbirt wird, oder sogar, wenn wenig Kohlenoxyd vorhanden ist, statt der erwarteten Verminderung des Gasvolumens eine Ver-

[1]) Diese Berichte XX, 2752.

grösserung desselben eintritt, hervorgerufen durch die Abgabe von Kohlenoxyd. Hempel[1]) bestreitet dies, »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.« Ein solcher von Hempel für unwahrscheinlich gehaltener Vorgang steht nicht vereinzelt da. Hämoglobin[2]) bildet z. B. mit Sauerstoff, Stickoxyd und Kohlenoxyd krystallisirbare Verbindungen, und die Lösungen dieser Verbindungen können durch Einleiten indifferenter Gase (Wasserstoff) zerlegt werden.

Hempel findet die Erklärung für die von mir gefundene Vermehrung des Gasvolumens in dem Umstande, dass ich die Kupferchlorürlösung »erst mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff, dann Wasserstoff, dann wieder Kohlenoxyd und Stickstoff, endlich mit reinem Stickstoff in Berührung brachte«. Die Volumenvermehrung soll dann dadurch hervorgerufen sein, dass Stickstoff oder Wasserstoff mechanisch absorbirt und hierbei Wasserstoff oder Stickstoff wieder ausgetrieben wurde. Zahlenbelege für diese Behauptung sind nicht angegeben.

Ich habe nun das Verhalten von Wasserstoff und Stickstoff zu noch nicht gebrauchter, kein Kohlenoxyd enthaltender salzsaurer Kupferchlorürlösung geprüft, indem ich 210 ccm der Lösung in eine Hempel'sche Doppelpipette brachte und mit Wasserstoff und Stickstoff behandelte. Die Messung des Gasvolumens geschah in einer Bürette mit Quecksilberfüllung, welche mit einer Compensationsvorrichtung nach Petersson für Aenderungen der Temperatur und des Luftdruckes versehen war. Dieselbe war in Millimeter getheilt und fasste innerhalb des getheilten Raumes 92.673 ccm. Die Kupferchlorürlösung war unter einer Atmosphäre von Stickstoff aufbewahrt worden und daher wohl annähernd mit diesem Gase gesättigt.

Wurden 90.26 Theile Wasserstoff (der Inhalt der Bürette war gleich 100 Theilen gesetzt worden) $2^1/_2$ Minuten lang mit der Kupferchlorürlösung in der Pipette geschüttelt und in einer andern Pipette, welche über Quecksilber eine geringe Menge Kalilauge enthielt, die Dämpfe der Salzsäure entfernt, so betrug das Gasvolumen 89.71 Th. Es hatte also keine Vermehrung, sondern eine Verminderung des Volumens stattgefunden und zwar um 0.55 Th. Ein zweites und ein drittes Mal wurde eine gleiche Menge Wasserstoff ähnlich behandelt, und es trat eine abnehmende Volumenverminderung von 0.23 und

[1]) Diese Berichte XXI, 898.

[2]) Beilstein, Handb. der organ. Chemie, 1. Aufl., 2088.

0.17 Th. ein. Es wurde darauf eine gleiche Menge Stickstoff in die Pipette geschickt. Dieselbe erfuhr eine Vermehrung von 0.17 Th.

Hiernach könnte bei meinen früheren Versuchen mit Kohlenoxyd enthaltender Lösung die Abgabe von Kohlenoxyd noch grösser gewesen sein, wie die Volumenvermehrung anzeigte, da gleichzeitig etwas Wasserstoff mechanisch absorbirt wurde. Eine Vermehrung des Volumens durch Abgabe von mechanisch absorbirten Gasen ist zwar möglich, aber verschwindend gegenüber derjenigen durch Kohlenoxyd. Ob die mechanisch absorbirbaren Gase unter besonders günstigen Bedingungen eine noch stärkere Wirkung äussern können, habe ich nicht näher untersucht, da es nur darauf ankam, in derselben Weise zu operiren wie früher, aber unter Ausschluss von Kohlenoxyd.

Hempel giebt an, dass man die Fehler, welche durch die mechanische Absorption entstehen, vermeiden könne, wenn man dasselbe Gas zweimal analysire, »die erste Analyse wird dann nicht ganz richtig, die zweite aber genau.« Er scheint übersehen zu haben, dass ich dieselbe Lösung, ohne weiter Kohlenoxyd und mechanisch absorbirbares Gas, in diesem Falle Stickstoff, zuzuführen, verschiedentlich zweimal hintereinander nur mit Wasserstoff in Berührung gebracht habe. Die Volumenvermehrung blieb aber trotzdem dieselbe. Diese hätte dann, da seiner eigenen Angabe gemäss die Wirkung der mechanisch absorbirbaren Gase ausgeschlossen war, nur durch Kohlenoxyd hervorgerufen sein können.

Hempel hat zur Begründung seiner Behauptungen einige Versuche gemacht, indem er Kohlenoxyd in einem Leuchtgase, aus dem Kohlensäure und schwere Kohlenwasserstoffe entfernt waren, unter verschiedenen Bedingungen bestimmt hat.

Es 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.«

Er schliesst aus diesen Zahlen, dass die von mir beobachteten Unregelmässigkeiten nicht durch die Abgabe von Kohlenoxyd, sondern durch die Anwendung ungesättigter Lösungen hervorgerufen sind.

Dieser Schluss ist sehr voreilig und ausserdem irrthümlich. Hempel hätte zuerst einmal bei seinem dritten Versuche beweisen müssen, dass der nach seiner Methode erhaltene, durch Kupferchlorür

nicht absorbirbare Gasrest nur aus Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff bestand, und nicht auch, wie von mir behauptet wurde, Kohlenoxyd enthielt. Wenn er auch die bei dem zweiten Versuche angewandte Lösung schon häufiger benutzt hatte, so enthielt dieselbe doch pro Cubikcentimeter nur wenig Kohlenoxyd, da in den Hempel'schen Pipetten zur Absorption einer bestimmten Menge Gas sehr viel Reagens, ca. 200 ccm, gebraucht wird. Bei seinem dritten Versuche hat er eine geringe Menge Lösung, 10 ccm, mit dem vorher durch Kupferchlorür nicht absorbirten Gasrest geschüttelt, um eine Sättigung mit den mechanisch absorbirbaren Gasen zu erreichen. Dieser Gasrest enthält aber nach meiner Behauptung noch Kohlenoxyd — dass dies nicht der Fall sei, hat Hempel nicht bewiesen — und es konnten daher die 10 ccm Lösung pro Cubikcentimenter annähernd eben so viel Kohlenoxyd aufnehmen, wie die grosse Menge der oft gebrauchten Lösung, von welcher 10 ccm bei dem zweiten Versuche verwandt wurden, schon enthielt. Dass die Resultate des zweiten und dritten Versuches fast übereinstimmen, ist reiner Zufall. Hempel hätte sich leicht überzeugen können, ob seine Behauptungen richtig sind, wenn er den bei dem ersten Versuche erhaltenen Gasrest noch mehrere Male mit frischer, ungesättigter Lösung behandelt hätte. Es hätte dann fortlaufend eine Volumenabnahme eintreten müssen, welche annähernd der Differenz in den Resultaten zwischen seinem ersten und den beiden andern Versuchen gleich war, wenn nur die mechanische Absorption in Betracht kam. Ich habe nun den ersten Versuch von Hempel in der Weise wiederholt, dass ich Leuchtgas, aus welchem vorher Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff entfernt waren, 5 Mal hintereinander mit 10 ccm frischer, ungesättigter, salzsaurer Kupferchlorürlösung schüttelte. Das so behandelte Gasvolumen von 92.95 Th. erfuhr eine Abnahme von 8.35, 1.63, 0.41, 0.27 und 0.03 Th. Da in dem Leuchtgase nur wenig Stickstoff vorhanden ist und diese immer geringer werdende Abnahme auch durch die allmähliche mechanische Absorption des Stickstoffs bewirkt sein konnte, so wurden jetzt noch 10.53 Th. Stickstoff zu dem Gasrest hinzugefügt, also viel mehr, wie im Leuchtgase überhaupt vorkommt, und das Verfahren noch zweimal wiederholt. Die Abnahme betrug 0.22 und 0.21 Th. In Betreff des Wasserstoffs und Methans waren solche Rücksichten nicht zu nehmen, da sie im Leuchtgase in genügender Menge vorhanden sind, ca. 50 und 30 pCt.

Aus der geringer werdenden und schliesslich sehr kleinen Abnahme des Gasvolumens ist daher zu schliessen, dass diese in der Hauptsache nicht durch die mechanische Absorption von Gasen herbeigeführt ist, sondern durch die Absorption von Kohlenoxyd. Letzteres ist nur sehr schwierig vollständig zu entfernen, selbst durch frische Kupferchlorürlösung, wenn diese in geringer Menge angewandt wird.

Hempel irrt, wenn er glaubt, dass die bei seinen Versuchen gefundenen Werthe 8.3 und 8.2% richtig seien, selbst 9.4% ist noch zu wenig. Es wird zwar auch Gas mechanisch absorbirt, doch ist die Menge desselben bedeutend geringer als das nach zweimaligem Schütteln mit frischer Kupferchlorürlösung zurückbleibende Kohlenoxyd.

Ausser den eben erwähnten Versuchen, welche zur Charakterisirung der Beweise dienten sollten, welche Hempel für seine Behauptungen beibringt, habe ich noch einmal die früheren über die Abgabe von Kohlenoxyd wiederholt und zwar in einer Weise, welche von den Einwürfen Hempel's frei ist.

Da es nicht ganz leicht ist, Kohlenoxyd zu erhalten, welches vollkommen frei von Stickstoff ist, so wurde in die Doppelpipette, welche 210 ccm salzsaurer Kupferchlorürlösung enthielt, nach der Absorption von Kohlenoxyd nicht wie früher Wasserstoff, sondern reiner Stickstoff gebracht. Es konnte dann nicht Stickstoff durch Wasserstoff ausgetrieben werden und eine Volumvermehrung verursachen. Die Messungen des Gasvolumens geschahen in der früher erwähnten Bürette mit Quecksilberfüllung; die salzsauren Dämpfe wurden in einer Pipette mit Quecksilberfüllung durch wenig Kalilauge absorbirt; das zurückgemessene Gasvolumen wurde mit einer gemessenen, ausreichenden Quantität Luft und so viel elektrolytischem Knallgas gemischt, dass auf 100 Theile nicht brennbares Gas 30 bis 40 Theile brennbares Gas kamen, und das Ganze in einer Pipette mit Quecksilberfüllung explodirt.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

I. Nach Absorption von 93.06 Th. Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung wurde diese mit 90.26 Th. Stickstoff geschüttelt, das Gasvolum betrug nachher 90.85; also eine Vermehrung um 0.59.

II. 1) Nach fernerer Absorption von 92.58 Th. Kohlenoxyd erfuhren 90.24 Th. Stickstoff eine Volumvermehrung von 1.44 Th. Nach der Explosion betrug die Contraction 0.82 und die Kohlensäure 1.65 Th. Beide Zahlen, welche genau auf Kohlenoxyd passen, sind etwas höher wie der Volumenvermehrung von 1.44 entspricht, weil in Folge geringer Absorption von Stickstoff durch Kupferchlorür die Abgabe von Kohlenoxyd kleiner erscheint, wie sie in Wirklichkeit ist.

2) Nach 24 Stunden wurden von Neuem 90.25 Th. Stickstoff in die Kupferchlorürpipette gebracht; die Volumzunahme betrug 1.56 Th. nach der Explosion war die Contraction 0.78, die Kohlensäure 1.56 Th.;

III. 1) Nach weiterer Absorption von 93.04 Th. Kohlenoxyd und nach Durchschütteln mit 90.28 Th. Stickstoff betrug das Gasvolumen 92.80 Th. Hiervon wurden 86.11 Th. mit voraussichtlich 2.34 Th. Kohlenoxyd in der erwähnten Weise der Explosion unterworfen und ergaben eine Contraction von 1.22 und eine Kohlensäuremenge von 2.48 Th.

2) Nach 24 Stunden wurde dieselbe Kupferchlorürlösung mit 90.28 Th. Stickstoff durchgeschüttelt. Es wurden 92.58 Theile zurückgemessen. Hiervon wurden 86.03 Th. mit voraussichtlich 2.14 Th. Kohlenoxyd explodirt. Die Contraction betrug 1.14 und die Kohlensäure 2.12 Th.

Die Zahlen der Explosionsanalysen passen genau auf Kohlenoxyd und stimmen mit der Volumvermehrung überein, welche beim Schütteln von Stickstoff mit Kupferchlorürlösung von verschiedenem Kohlenoxydgehalte entstanden ist.

In Anbetracht der mitgetheilten Versuche kann ich meine am Eingange dieser Mittheilung wiederholten Ansichten über Abgabe und Absorption von Kohlenoxyd wiederum nur als richtig bezeichnen. Hempel dürfte wohl kaum berechtigt sein, die Resultate seiner Methode, welche die Anwendung von Lösungen mit mehr oder weniger Kohlenoxydgehalt verlangt, noch fernerhin als »sehr befriedigend« auszugeben. Um mich eines Ausdruckes von Hempel zu bedienen, »zeigen vielmehr die mitgetheilten Zahlen, welch' grobe Irrthümer möglich sind«, wenn man seine Methode befolgt. Bei Verwendung seiner Apparate erhält man nur dann hinreichend genaue Resultate, wenn man zwei Pipetten mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gebraucht. In der ersten absorbirt man den grössten Theil des Kohlenoxyds, in der zweiten den Rest. Nach einiger Zeit ist diese als erste zu verwenden, und jene nach frischer Füllung als zweite. Man kann häufig die zweite Pipette vermeiden, wenn man den Rest des Kohlenoxyds durch Luft vermittelst Palladiumasbest verbrennt. Ich habe nicht, wie Hempel sagt, die Verwendung von nur »frischer« Lösung empfohlen, sondern vorgeschlagen, in geringer Menge vorhandenes Kohlenoxyd oder den Rest desselben durch Absorption mit »frischer oder wenig gebrauchter« Lösung, d. h. solcher mit wenig Kohlenoxyd, oder durch Verbrennung zu bestimmen. Der jedesmalige Gebrauch von ganz frischer, mit den mechanisch absorbirbaren Gasen nicht gesättigter Lösung ist bei den Apparaten von Hempel und Orsat, welche ich ausdrücklich vorher erwähnt habe, schon von selbst ausgeschlossen in Folge der Umständlichkeit und des enormen Verbrauchs an Reagenz. Ist man genöthigt, ganz frische Lösung anzuwenden, so soll man dieselbe bei den Apparaten von Hempel und Orsat, welche viel Füllung verlangen, vorher mit den mechanisch absorbirbaren Gasen sättigen — in Uebereinstimmung mit Hempel — aber dabei die Zufuhr von Kohlenoxyd möglichst vermeiden — im Gegensatze zu Hempel — oder überhaupt nur beschränkte Mengen der Lösung gebrauchen, was diese Apparate aber nicht gestatten. Wo es angeht, ziehe ich bei der Bestimmung von wenig Kohlenoxyd die Verbrennung der Absorption vor. Der in der Technik sehr verbreitete Apparat von Orsat giebt nur dann ein annähernd richtiges Resultat, wenn die Kupferchlorürlösung erst sehr

wenig Kohlenoxyd enthält; mit jedem weiteren Gebrauche steigt die Ungenauigkeit der Analyse. Soll das Kohlenoxyd einigermassen zuverlässig bestimmt werden, so empfiehlt es sich, den Apparat in der von Lunge herrührenden Modification zu benutzen, welche die Verbrennung des nicht absorbirten Restes gestattet. Eine absolut genaue Ermittelung des Kohlenoxyds durch Absorption ist kaum möglich. Selbst wenn man das zu untersuchende Gas mehrere Male mit beschränkten Mengen des frischen Reagenz behandelt, so fällt das Resultat doch etwas zu hoch aus in Folge der gleichzeitigen mechanischen Absorption. Die durch letztere bewirkten Fehler sind aber nicht in dem Maasse grob, wie Hempel aus seinen mit Zahlen belegten Versuchen folgert. Eine Sättigung mit den nur mechanisch absorbirbaren Gasen lässt sich in diesem Falle nicht leicht ausführen, weil letztere nur schwer vollkommen von Kohlenoxyd zu befreien sind. Die geringe Menge Lösung nimmt dann im Verhältniss zu ihrem Volumen zu viel Kohlenoxyd auf, um eine vollständige Absorption des zu bestimmenden Kohlenoxyds zu ermöglichen.

Berlin, Städtische Gaswerke, 25. Juni 1888.

---

402. A. Kossel: Ueber eine neue Base aus dem Pflanzenreich [1]).

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei der Untersuchung grösserer Mengen von Theeextract, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Fr. Witte in Rostock verdanke, habe ich das Vorhandensein einer neuen Base constatirt, welche in geringeren Mengen neben dem Caffeïn auftritt.

Die Verarbeitung des syrupförmigen Extracts geschah in folgender Weise. Die mit Wasser verdünnte Masse wurde zunächst durch Ausfällung mit Schwefelsäure von schmierigen Producten befreit, dann mit Ammoniak übersättigt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt, der Niederschlag nach längerem Stehen abfiltrirt. Der Silberniederschlag wurde mit warmer Salpetersäure digerirt, von den beim Erkalten sich ausscheidenden Silbersalzen abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt. Es schied sich

[1]) Die ausführliche Mittheilung erfolgt in der Zeitschrift für physiologische Chemie, herausg. von Hoppe-Seyler.

im Verlauf von 24 Stunden ein bräunlicher, amorpher Niederschlag ab, welcher die neue Base in Form ihrer Silberverbindung enthielt. Durch Eindampfen der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit konnte ich noch grössere Mengen dieses Silbersalzes gewinnen. Nachdem die Silberverbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt war, schied sich aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit eine geringe Menge Xanthin aus, dessen Vorhandensein im Thee von Hrn. Dr. Baginsky im hiesigen Laboratorium [1]) nachgewiesen ist, nach weiterem Einengen krystallisirte ein Theil der neuen Base aus. Die Mutterlauge fällte ich mit Quecksilbernitratlösung, filtrirte den Niederschlag ab und versetzte das Filtrat mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction. Es bildete sich ein weisser Niederschlag, welcher fast ausschliesslich aus einer Quecksilberverbindung der Base bestand. Sowohl aus dem ersten wie aus dem zweiten Quecksilberniederschlag konnte ich die Base gewinnen.

Die Analyse der freien Base, für welche ich den Namen Theophyllin vorschlage, führte zu folgendem Resultat:

	Berechnet für $C_7H_8N_4O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	46.67	46.55	46.63	—	pCt.
H	4.44	4.70	4.77	—	»
N	31.11	—	—	31.66	»

Die Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 110° verlieren.

Ber. für $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$	Gefunden
9.09	9.34 pCt.

Die Zusammensetzung des Theophyllins stimmt mit der des Theobromins, sowie des von Thudichum und Salomon im Harn entdeckten Paraxanthins überein. Die Substanz weicht jedoch in ihren Eigenschaften von diesen Körpern ab. Die Krystalle des Theobromins sind nicht wie die des Theophyllins makroskopisch erkennbar, ferner krystallisirt das Theobromin ohne Krystallwasser. Die Löslichkeit des Theophyllins in Wasser und Alkohol ist bedeutend grösser als die des Theobromins. Setzt man dem Wasser eine sehr geringe Menge Ammoniak zu, so löst sich das Theophyllin äusserst leicht — anscheinend in jedem Verhältniss —, während das Theobromin auch in stark ammoniakhaltiger Flüssigkeit ziemlich schwer löslich ist.

Die Krystalle des Paraxanthins sind von Arzruni untersucht worden. Hr. Dr. Scheibe hatte die Freundlichkeit, die Krystallform des Theophyllins mit den Angaben Arzruni's zu vergleichen,

[1]) Zeitschr. für physiolog. Chem. VIII, 395.

und ist zu dem Resultat gelangt, dass die Krystallformen beider nicht übereinstimmen.

Der Schmelzpunkt des Theophyllins liegt bei 264°, während das Paraxanthin, von dem Hr. Dr. Salomon mir in dankenswerther Freundlichkeit eine Probe zur Verfügung stellte, erst über 280° schmolz. Das Theobromin sublimirt bei 290°, ohne zu schmelzen [1]). Theophyllin bildet bei einer den Schmelzpunkt übersteigenden Temperatur ebenfalls ein Sublimat.

Das Theophyllin bildet gut krystallisirende Salze mit Salzsäure, Salpetersäure, Platinchlorid, Goldchlorid, ferner ein gut krystallisirendes, schwer lösliches Doppelsalz mit Quecksilberchlorid. In reinem Zustand wird die Base von Quecksilbernitrat aus verdünnter Lösung nicht gefällt.

Das Paraxanthin ist, wie Salomon fand, durch eine schwer lösliche Natronverbindung ausgezeichnet, die sich auf Zusatz von Natronlauge zu einer verdünnten Lösung der Base in Krystallen scheidet. Das Theophyllin bildet ebenfalls eine Verbindung mit Natronhydrat, dieselbe ist aber leicht löslich. Der Unterschied in dem Verhalten beider Basen gegen Natronhydrat ist sehr auffallend.

Das Theophyllin bildet wie das Theobromin eine Silberverbindung, welche sich auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässerigen Lösung der Base amorph ausscheidet. In heissem Ammoniak löst sich die Verbindung auf, um sich beim Erkalten in kleinen Krystallen abzuscheiden. Die aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisirte, resp. direct gefällte Verbindung ergab nach längerem Trocknen bei 130° einen Silbergehalt, welcher der Formel $C_7H_7N_4O_2Ag$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden für die bei 130° getrocknete Substanz.
Ag	37.63	37.18 pCt.

Die Silberverbindung ist in Salpetersäure leicht löslich.

Dampft man Theophyllin mit Chlorwasser ein, so bleibt ein scharlachrother Rückstand, der sich mit Ammoniak violett färbt, ebenso, wie dies beim Theobromin der Fall ist.

Die grosse Aehnlichkeit der Eigenschaften des Theophyllins mit denen des Theobromins legte die Vermuthung nahe, dass das Theophyllin ebenso wie das Theobromin ein Derivat des Xanthins sei.

Von dieser Voraussetzung ausgehend führte ich die Methylirung des Theophyllins aus. Die Silberverbindung wurde mit der berechneten Menge Methyljodid unter Zusatz von wenig Methylalkohol im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 100° erhitzt. Die Analyse der

---

[1]) Vergl. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 217, 286—306; diese Berichte XVI, 1383.

abgeschiedenen Krystalle ergab, dass die Aufnahme einer Methylgruppe stattgefunden hatte.

	Ber. für $C_8H_{10}N_4O_2$	Gefunden
C	49.48	49.38 pCt.
H	5.15	5.41 »

Diese Substanz stimmte in ihren Eigenschaften völlig mit dem Caffeïn überein. Eine Probe des künstlich dargestellten Körpers mit käuflichem Caffeïn an demselben Thermometer erhitzt, schmolz fast gleichzeitig mit demselben, als das Thermometer 229° zeigte [1]).

Nach diesem Versuch ist das Theophyllin als Dimethylxanthin zu betrachten. Die Stellung der Methylgruppen kann erst durch einen Oxydationsversuch bestimmt werden.

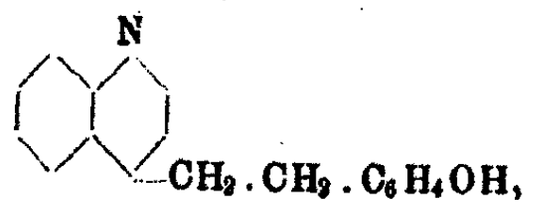
Berlin, Juni 1888.

403. Bernhard Heymann und Wilhelm Koenigs: Ueber einige Lepidinverbindungen. II.

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

(Eingegangen am 29. Juni.)

Vor kurzem [2]) haben wir Versuche angekündigt zur Darstellung der drei möglichen Oxybenzyllepidine,



welche gleiche Zusammensetzung haben mit dem durch Abbau des Cinchonins gewonnenen Homapocinchen, $C_{17}H_{14}N(OH)$ oder $C_9H_6N . C_8H_8 . OH$, und deren Studium uns deshalb von Interesse zu sein schien. In Folgendem erlauben wir uns, die neuliche vorläufige Mittheilung zu ergänzen.

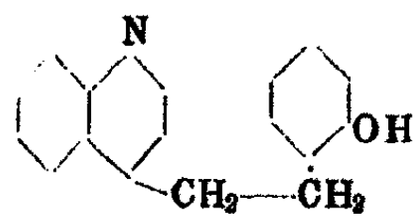
Wir hatten zunächst durch Condensation von Lepidin mit *o*- und *p*-Oxybenzaldehyd die ungesättigten Verbindungen $C_9H_6N . CH : CH . C_6H_4OH$ gewonnen. Zur Darstellung der entsprechenden *m*-Verbin-

[1]) Der Schmelzpunkt des Caffeïns liegt nach E. Fischer bei 232 bis 233° (Ann. Chem. Pharm. 213, 312).

[2]) Diese Berichte XXI, 1424.

dung gingen wir von dem leichter zugänglichen, aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Lepidin erhaltenen *m*-Nitrobenzylidenlepidin aus. Die drei Oxybenzylidenlepidine wurden dann nach der schon früher von uns angegebenen Methode durch Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure, Eisessig und amorphem Phosphor in die gesättigten Oxybenzylderivate übergeführt.

Von diesen ist das *p*-Oxybenzyllepidin dem Homapocinchen sehr ähnlich, ist indess ebensowenig, wie die *o*- und *m*-Verbindung identisch mit ihm. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Homapocinchen und den drei synthetisch dargestellten Isomeren desselben liegt in dem Verhalten gegen schmelzendes Kali. Die Oxybenzyllepidine werden durch dasselbe sehr leicht gespalten in die entsprechenden Oxybenzoësäuren und Lepidin resp. weitere Zersetzungsproducte desselben, während das Homapocinchen dadurch ebensowenig gespalten wird, wie das mit ihm homologe Apocinchen und die von Koenigs und Nef[1]) synthetisch dargestellten Py-3-Phenolchinoline $C_9H_6N.C_6H_4OH$.

o-Oxybenzyllepidin, 

Die Base wurde durch Reduction des *o*-Oxybenzylidenlepidins (loc. cit.) mittelst Jodwasserstoff und Eisessig unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor gewonnen. Das aus der verdünnten sauren Lösung durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Reductionsproduct scheidet sich in weissen Nädelchen aus, die sich in der Regel harzig zusammenballen. Zur Entfernung von Nebenproducten wurde die noch sehr unreine Substanz mit verdünnter Natronlauge, worin sie schwer löslich ist, in Lösung gebracht und durch Kohlensäure wieder gefällt, worauf die gut getrocknete Base aus möglichst wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so gereinigte Substanz wurde alsdann wieder in Alkohol gelöst und unter Erwärmen bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzugefügt. Beim Erkalten schied sich dann die Base in schönen, farblosen Nädelchen ab, die bei 180—181° schmolzen.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 130° nichts an Gewicht.

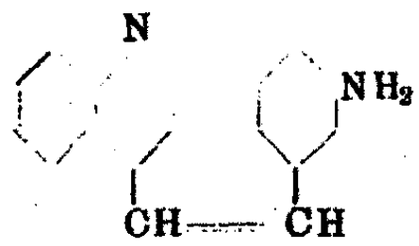
	Ber. für $C_{17}H_{15}NO$	Gefunden
C	81.93	81.99 pCt.
H	6.02	6.73 »

[1]) Diese Berichte XX, 623.

Die Analyse wurde ebenso, wie die folgenden, mit chromsaurem Blei im offnen Rohr ausgeführt.

Die Base ist leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol, sehr wenig in verdünntem. In kalter, verdünnter Natronlauge löst sie sich schwer, reichlich in der Wärme. Aus der heissen, concentrirten Lösung scheidet sich das Natriumsalz krystallinisch ab. Das salzsaure Salz ist in kaltem, salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich, aus der heissen Lösung scheidet es sich ölig ab. Das bromwasserstoffsaure Salz zeigt ähnliche Löslichkeit; beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrt das beim Erkalten der heissen Lösung abgeschiedene Oel zu feinen Nädelchen.

Beim Schmelzen der Base mit 10 Theilen Aetzkali und wenig Wasser entweichen reichlich Dämpfe, welche nach Chinolin resp. Lepidin riechen, die Masse schäumt nachher stark auf und färbt sich chocoladebraun. Nachdem das Schäumen nachgelassen hatte, wurde die Schmelze unterbrochen, die Masse nach dem Erkalten in Wasser gelöst und die klare röthlichgelbe Lösung mit Kohlensäure übersättigt wobei eine nur minimale Menge schmutziger Flocken sich ausschied. Es liess sich also die Bildung eines Chinolinderivats mit phenolartigen und nicht mehr basischen Eigenschaften, welches dem durch Schmelzen von Apocinchen mit Kali entstehenden Oxyapocinchen entspräche, in diesem Falle nicht constatiren, und ebensowenig ist dies beim *p*- und *m*-Oxybenzyllepidin der Fall. Dagegen gelang es mit Leichtigkeit, aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch Ausschütteln mit Aether Salicylsäure zu extrahiren, welche durch Lösen in Chloroform, Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Sublimation gereinigt, den sehr annähernd richtigen Schmelzpunkt zeigte und in wässriger Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid die für Salicylsäure charakteristische intensive violette Färbung annahm.

m-Amidobenzylidenlepidin, 

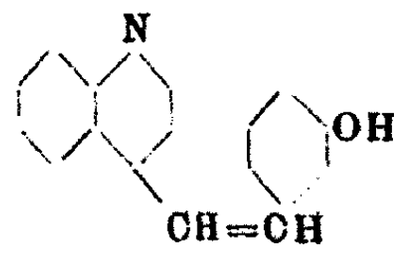
Das loc. cit. schon beschriebene *m*-Nitrobenzylidenlepidin lässt sich mittelst Zinnchlorür und Salzsäure glatt zum Amidokörper reduciren. 1 g des Nitrokörpers, in wenig Alkohol gelöst, wurde in eine siedende Lösung von 2.7 g Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2H_2O$) in 40 ccm concentrirter Salzsäure eingetragen, worauf sogleich das in concentrirter Salzsäure kaum lösliche Zinndoppelsalz des Reductionsproductes in gelben Kryställchen sich auszuscheiden begann. Nachdem zur Vervollständigung der Reduction noch einige Zeit gekocht worden, wurde

das Zinndoppelsalz von der Salzsäure getrennt und die wässrige Lösung desselben — das Salz ist in Wasser sehr viel leichter löslich, als in Salzsäure — in verdünnte Natronlauge eingetragen. Die in gelben Kryställchen sich abscheidende Base wurde zur Entfernung etwa unveränderten Nitrokörpers, der ein sehr schwer lösliches salzsaures Salz liefert, in kalter, verdünnter Salzsäure gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak wieder gefällt. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in welchem die Base in der Wärme leicht löslich ist, wurde sie in goldglänzenden Nadeln oder Blättchen gewonnen, die bei 141° schmolzen.

Die bei 110° getrocknete Substanz wurde analysirt.

	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2$	Gefunden
C	82.93	82.99 pCt.
H	5.69	6.00 »

Die Base ist in verdünnter Salzsäure schon in der Kälte leich löslich; in verdünnter Schwefelsäure löst sie sich ebenfalls ziemlich leicht.

m-Oxybenzylidenlepidin, 

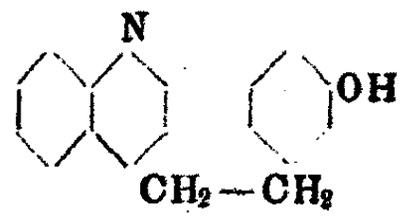
Die Lösung des Amidokörpers in viel verdünnter Schwefelsäure wurde mit der berechneten Menge salpetrigsauren Natriums in wässeriger Lösung versetzt. Hierauf wurde die Flüssigkeit bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung gekocht und die dunkelbraune Lösung nach Zusatz von etwas Thierkohle noch einige Zeit im Sieden erhalten. Ammoniak fällte alsdann den Oxykörper in wenig gelb gefärbten Kryställchen. Zur Reinigung wurde die Substanz mit wenig siedendem Alkohol unter Zusatz von Salzsäure in Lösung gebracht. Beim Erkalten krystallisirte das salzsaure Salz in bräunlichen Nädelchen aus. Die hieraus zurückgewonnene Base setzte sich aus heissem absolutem Alkohol in bräunlich gelben, lanzettförmigen Krystallen ab, die bei 254 — 255° schmolzen.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 130° nur unwesentlich an Gewicht.

	Ber. für $C_{17}H_{13}NO$	Gefunden
O	82.59	82.22 pCt.
H	5.26	5.65 »

Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich; in heissem, absolutem Alkohol ist es leicht löslich

und krystallisiert daraus beim Erkalten in bräunlichen Nädelchen. Die freie Base ist selbst in siedendem Alkohol sehr schwer löslich. In verdünnter Natronlauge löst sie sich ebenfalls schwer.

m-Oxybenzyllepidin, 

Die eben beschriebene Base lässt sich nach der angegebenen Methode glatt reduciren. Die saure Lösung des Reductionsproductes scheidet auf Zusatz von Ammoniak das Oxybenzyllepidin in fast farblosen Kryställchen ab. Aus heissem Alkohol, in dem die Base leichter, als die ungesättigte Verbindung, immerhin aber noch ziemlich schwer löslich ist, setzt sie sich in ein wenig gelblich gefärbten Prismen ab.

Die so gereinigte Substanz schmolz bei 209°.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure verlor sie bei 130° nur unwesentlich an Gewicht.

Ber. für $C_{17}H_{15}NO$		Gefunden
C	81.93	81.81 pCt.
H	6.02	6.43 »

Die Base ist in verdünnter Natronlauge auch in der Kälte ziemlich löslich. Setzt man zur alkalischen Lösung Salzsäure, so scheidet sich das schwerlösliche salzsaure Salz ölig aus.

Beim Schmelzen der Base mit 10 Theilen Aetzkali und wenig Wasser erfolgte unter ähnlichen Erscheinungen, wie bei der *o*-Verbindung in glatter Weise Spaltung. Es wurde in reichlicher Menge *m*-Oxybenzoesäure gewonnen, die nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser, woraus sie sich in warzigen Aggregaten absetzte, und weiterer Reinigung durch Destillation den annähernd richtigen Schmelzpunkt (196 — 197°) zeigte.

Durchaus analog dem *o*- und *m*-Oxybenzyllepidin verhält sich bei der Kalischmelze die schon neulich hinreichend charakterisirte *p*-Verbindung. Die dabei reichlich entstehende *p*-Oxybenzoesäure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 209°. Gleichzeitig schien sich etwas *p*-Kresol gebildet zu haben.

Schliesslich seien noch einige ergänzende Bemerkungen über das Benzylchinaldin und Benzyllepidin hinzugefügt. Beide Basen destilliren bei vorsichtigem Erhitzen über 350° fast unzersetzt. Von den Salzen des Benzyllepidins sei das schwerlösliche Nitrat erwähnt, welches sich aus der heissen, stark verdünnten Lösung der Base in Salpetersäure

in gut ausgebildeten Krystallen absetzt, zuweilen aber auch als Oel sich ausscheidet, welches beim Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrt.

Wir haben das Benzylidenlepidin in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit einer eben solchen Lösung von Chromsäure oxydirt und da infolge der geringen Löslichkeit des ausgeschiedenen Chromates die Einwirkung auch bei der Siedehitze nur sehr träge erfolgte, so wurde noch Eisessig zugefügt. Nach mehrtägigem Kochen liess sich eine erhebliche Menge Cinchoninsäure nachweisen, welche mittelst des charakteristischen Kupfersalzes isolirt und durch den Schmelzpunkt weiter identificirt wurde.

Die Schmelzpunkte der meisten in unserer ersten Mittheilung beschriebenen Substanzen sind infolge eines erst nachträglich beobachteten Fehlers an dem zu den meisten Bestimmungen benutzten Thermometer 4° zu hoch ausgefallen. Wir erlauben uns daher in folgender Tabelle die von uns dargestellten Körper mit Angabe der Schmelzpunkte zusammenzustellen und fügen zum Vergleich auch das schon früher bekannte Benzylidenlepidin und Benzylidenchinaldin bei.

Benzyliden-Derivate.		Benzyl-Derivate.	
	Schmelzpunkt		Schmelzpunkt
Benzylidenchinaldin . . . (Jacobson und Reimer)	99—100°	Benzylchinaldin	gegen 30°
Benzylidenlepidin . . . (Doebner und v. Miller)	92°	Benzyllepidin	100—101°
m-Nitrobenzylidenlepidin .	131—132°		
m-Amidobenzylidenlepidin	141°		
m-Oxybenzylidenlepidin .	254—255°	*m*-Oxybenzyllepidin . . .	209°
p-Oxybenzylidenlepidin .	248—249°	*p*-Oxybenzyllepidin . . .	175—177°
o-Oxybenzylidenlepidin .	215°	*o*-Oxybenzyllepidin . . .	180—181°

404. Emil Fischer und Julius Tafel: Ueber Isodulcit. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Die vor kurzem beschriebene Isodulcitcarbonsäure[1]) liefert beim Kochen mit Jodwasserstoff neben einem Lacton eine Fettsäure. Die letztere ist, wie wir jetzt mit grösseren Mengen Materials festgestellt haben, identisch mit der normalen Heptylsäure. Daraus folgt, dass der Isodulcit eine normale Kohlenstoffkette und eine Aldehydgruppe enthält. So bestätigt sich unsere erste Vermuthung[2]), dass derselbe ein Homologes der Arabinose sei. Im Einklang mit diesem Resultate steht die kürzlich publicirte Beobachtung von Will und Peters[3]), dass der Isodulcit bei der Oxydation mit Brom in eine Carbonsäure resp. deren Lacton $C_6H_{10}O_5$ verwandelt wird.

Da es bisher unterschieden ist, ob der Zucker ein Methyl oder ein Methylen enthält, so bleibt zunächst die Wahl zwischen folgenden fünf Formeln:

1. $CH_3 . CHOH . CHOH . CHOH . CHOH . COH.$
2. $CH_2OH . CH_2 . CHOH . CHOH . CHOH . COH.$
3. $CH_2OH . CHOH . CH_2 . CHOH . CHOH . COH.$
4. $CH_2OH . CHOH . CHOH . CH_2 . CHOH . COH.$
5. $CH_2OH . CHOH . CHOH . CHOH . CH_2 . COH.$

Eine weitere Einschränkung derselben wird möglich durch folgende Betrachtungen:

a) Der Isodulcit liefert ein normales Osazon, enthält mithin benachbart zur Aldehydgruppe eine Alkoholgruppe.

b) Die Isodulcitcarbonsäure verwandelt sich ausserordentlich leicht in ein Lacton, enthält mithin aller Wahrscheinlichkeit nach in der γ-Stellung zum Carboxyl ein Hydroxyl.

c) Dasselbe gilt von der Isodulcitonsäure, welche Will und Peters beschrieben haben. So fallen die Formeln 5, 4 und 3 weg. Zwischen den Formeln 1 und 2 lässt sich vorläufig nicht mit Sicherheit entscheiden. Allerdings hat J. Herzig[4]) beobachtet, dass der Isodulcit bei der Oxydation mit Silberoxyd reichliche Mengen von Essigsäure liefert, und daraus das Vorhandensein eines Methyls gefolgert. Wir können jedoch diese Beweisführung nicht für ganz stich-

[1]) Diese Berichte XXI, 1658.
[2]) Diese Berichte XX, 1092.
[3]) Diese Berichte XXI, 1813.
[4]) Monatsh. f. Chem. 1887, 227.

haltig erklären; denn die Bildung der Essigsäure lässt sich auch wohl mit der Formel 2 vereinigen. Immerhin halten wir die erste Formel:

$$CH_3 . CHOH . CHOH . CHOH . CHOH . COH$$

wenn auch nicht für bewiesen, so doch für die wahrscheinlichere. Die einzige thatsächliche Beobachtung, welche mit derselben nur schwer erklärt werden kann, ist die Bildung der sogenannten Isodulcitsäure[1]), welche die Formel $C_6H_{10}O_9$ besitzen soll. Aber die unzureichenden Angaben Malin's lassen noch manchen Zweifel an der Richtigkeit der Formel und über die Beziehungen der Säure zum Isodulcit.

Schliesslich machen wir auf die Aehnlichkeit des Isodulcits mit der Dextrose und Galactose in dem Verhalten gegen Natriumamalgam aufmerksam. Alle drei werden von dem nascirenden Wasserstoff sehr langsam angegriffen; es bedarf tage- ja wochenlanger Behandlung, um die Reduction zu Ende zu führen. Im Gegensatze dazu werden Lävulose und Mannose, welche keine Aldehyd- sondern eine Ketongruppe enthalten, von Natriumamalgam rasch verändert und verhältnissmässig glatt in Mannit verwandelt.

Isodulcitcarbonsäure.

Für die Bereitung grösserer Mengen[2]) haben wir das früher angegebene Verfahren etwas abgeändert: 100 g Isodulcit wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 60 g einer 50 procentigen Blausäure zugefügt. Von dieser Mischung wurden 5 ccm im zugeschmolzenen Rohr etwa ½ Stunde auf 60° erwärmt, bis Gelbfärbung eintrat. Diese Probe wurde dann zur Hauptmasse zurückgegeben und nun die Gesammtflüssigkeit in einer mit Patentverschluss versehenen Flasche im Wasserbade 5—6 Stunden auf 40° erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun. Sie wird zunächst zur Verjagung der überschüssigen Blausäure auf dem Wasserbade abgedampft, dann mit etwa 1 L Wasser aufgenommen und nach Zusatz von 150 g krystallisirtem Barythydrat von neuem verdampft, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Verdünnt man jetzt wieder auf etwa 1½ L, behandelt in der Hitze mit Kohlensäure und kocht dann mit Thierkohle, so liefert das nahezu farblose Filtrat, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, beim Erkalten eine reichliche Menge von isodulcitcarbonsaurem Baryt. Bei Aufarbeitung der Mutterlauge wurden nach diesem Verfahren aus 100 g Isodulcit 95 g reines Barytsalz erhalten, was 62 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXXXV, 197.

[2]) Eine kleinere Quantität des nicht käuflichen Isodulcits verdanken wir der Güte des Hrn. Dr. Herzig. Die Hauptmenge haben wir selbst aus dem käuflichen Quercetrin dargestellt und dabei aus 2 kg des letzteren 300 g reinen Präparats gewonnen.

Reduction der Isodulcitcarbonsäure.

60 g Barytsalz wurden mit 400 g Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt 127°) und 25 g amorphem Phosphor 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dann die Flüssigkeit mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Entfärben mit metallischem Quecksilber beim Verdampfen 50 g eines schweren Oeles, welches die gebildete Fettsäure, das früher erwähnte Lacton und verschiedene jodhaltige Producte enthielt. Da es uns nur auf die Gewinnung der Fettsäure ankam, so isolirten wir dieselbe abweichend von dem Verfahren von Kiliani in folgender Weise:

Das Oel wurde in der 10fachen Menge Alkohols gelöst und in die am Rückflusskühler erwärmte Flüssigkeit metallisches Natrium im Ueberschuss eingetragen. Dabei werden die Jodverbindungen und auch der grösste Theil des Lactons zerstört. Die alkalische Lösung wurde unter Zusatz von Wasser bis zur Vertreibung des Alkohols verdampft, angesäuert, mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug mit Sodalösung ausgeschüttelt. Die aus der wässrigen Lösung abermals abgeschiedene Fettsäure wurde wieder mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten blieben 8 g Rohsäure, welche durch das Barytsalz gereinigt wurde; aus dem letzteren wieder in Freiheit gesetzt, destillirte die Säure zwischen 221 und 223° (Quecksilberfaden ganz im Dampf); in einer Kältemischung erstarrte dieselbe sehr rasch, zwischen —11 und —12° zu grossen, blättrigen Krystallen, welche wieder bei — 11° bis — 10° schmolzen.

Das Barytsalz bildet glänzende, feine Blättchen, welche in heissem Wasser leichter löslich sind, als in kaltem und an der Luft getrocknet die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ haben.

0.1793 g gaben 0.105 g Baryumsulfat.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$	Gefunden
Ba	34.68	34.43 pCt.

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab folgendes Resultat: 4.0247 g der bei 13° durch 8 stündige Digestion des Salzes mit der ungenügenden Menge Wasser bereiteten, gesättigten Lösung gaben 0.0355 g Baryumcarbonat, mithin enthielten 100 g der Lösung 1.76 g Barytsalz, während Kiliani[1]) 1.67 g fand.

Das Calciumsalz krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, welche die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$ haben. Das Krystallwasser wurde durch Trocknen bei 105° bestimmt:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.15	5.69 pCt.

[1]) Diese Berichte XIX, 1130.

In dem wasserfreien Salz wurde der Calciumgehalt ermittelt:

	Gefunden	Berechnet
Ca	13.15	13.43 pCt.

Durch diese Resultate ist die Identität der Fettsäure mit Normalheptylsäure unzweifelhaft festgestellt. Das gleichzeitig gebildete Lacton besitzt die Eigenschaften, welche Kiliani für das aus Dextrosecarbonsäure erhaltene Product angiebt. Wir haben auf seine weitere Untersuchung verzichtet, welche für den vorliegenden Zweck keine Bedeutung mehr haben konnte.

Bei diesen Untersuchungen wurden wir von Hrn. Dr. Rahnenführer unterstützt, wofür wir demselben besten Dank sagen.

---

405. O. Manasse: Notiz über die Einwirkung von Amylnitrit auf Nitrosoketone.

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

(Eingegangen am 29. Juni.)

Zufolge einer Beobachtung, welche im hiesigen Laboratorium von den HHrn. Dr. Claisen und Stock gemacht worden ist, lässt sich der Nitrosophenylessigäther durch Erwärmen mit Amylnitrit zum grossen Theil überführen in Benzoylameisensäureäther, nach der Gleichung [1]):

$$C_6H_5 . C(NOH) . COOC_2H_5 + C_5H_{11}ONO$$
$$= C_6H_5 . CO . COOC_2H_5 + C_5H_{11}OH + N_2O.$$

Es schien mir nun von Interesse zu versuchen, ob sich das Amylnitrit auch als ein Mittel erweisen würde, aus Nitrosoketonen die α-Diketone R.CO.CO.R darzustellen, deren Hauptrepräsentanten der Fettreihe bekanntlich vor Kurzem von v. Pechmann [2]) und von Fittig [3]) entdeckt worden sind.

Es hat sich nun gezeigt, dass solche Ketone $R.CO.CH_2R$, in welchen der Wasserstoff der Methylengruppe durch die Isonitroso-

---

[1]) Ein ähnlicher Ersatz der Isonitrosogruppe durch Sauerstoff ist bereits von Gabriel durch Oxydation einiger Aldoxime mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat bewirkt worden. Vergl. diese Berichte XV, 834, 2004, 2332.

[2]) Diese Berichte XX, 3162, 3213.

[3]) Diese Berichte XX, 3184.

gruppe ersetzt ist, durch Amylnitrit ziemlich leicht in 1.2 Diketone überführbar sind.

Im Einverständnisse mit Hrn. Dr. Claisen wählte ich zu meinen Versuchen das Nitrosoäthylphenylketon $C_6H_5 . CO . CNOH . CH_3$, dessen Darstellung durch directe Nitrosirung aus Aethylphenylketon später beschrieben werden soll.

Meine Absicht war, zu dem Zwischengliede von Diacetyl und Dibenzoyl, dem noch unbekannten Benzoylacetyl zu gelangen.

Das Nitrosoäthylphenylketon geht in der That beim Erwärmen mit etwa $1^1/_2$ Molekülen Amylnitrit unter Entwickelung von Stickoxydul und Ersatz der Isonitrosogruppe durch Sauerstoff in das Benzoylacetyl über, nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . C(NOH) . CH_3 + C_5H_{11}ONO$$
$$= C_6H_5 . CO . CO . CH_3 + C_5H_{11}OH + N_2O.$$

Uebrigens scheint sich das Diketon auch ziemlich leicht durch directe Einwirkung von 2 Molekülen Amylnitrit auf 1 Molekül Aethylphenylketon zu bilden; weitere Versuche bleiben vorbehalten. Es mag hier nur erwähnt werden, dass man sich zur Abscheidung des Diketons aus dem Reactionsproducte zweckmässig der Natriumbisulfitverbindung bedient, aus welcher durch Destillation mit Wasserdämpfen das freie Diketon leicht erhalten werden kann. Der Körper geht dabei als gelbes Oel von dem eigenthümlich charakteristischen Geruche über, wie ihn alle Glieder dieser Körperklasse zeigen.

Die durch Destillation im Vacuum gereinigte Verbindung ergab bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung $C_9H_8O_2$:

	Gefunden	Berechnet
C	72.65	72.97 pCt.
H	5.49	5.4 »

Ein näheres Studium des Körpers ist nicht beabsichtigt, um nicht in die Untersuchungen von Hrn. Prof. v. Pechmann einzugreifen, der, wie er mir freundlichst mittheilte, dieselbe Verbindung auf dem von ihm entdeckten Wege schon dargestellt und mit ihrer Untersuchung begonnen hat. Mir kam es nur darauf an nachzuweisen, dass diese Diketone auch auf die obige Weise erhaltbar sind.

Es scheint die beschriebene Reaction eine ziemlich allgemein anwendbare zu sein: denn auch aus Nitrosodiäthylketon konnte durch Behandlung mit Amylnitrit das Acetylpropionyl $CH_3 . CO . CO . C_2H_5$ (Siedepunkt 108°) ziemlich leicht erhalten werden.

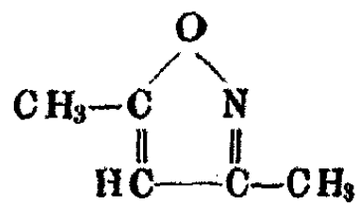
Versuche, aus den methylsubstituirten Nitrosoketonen $R . CO . CH : NOH$ mit Hülfe des Amylnitrits direct zu den Ketoaldehyden zu gelangen, haben bis jetzt noch kein positives Resultat ergeben.

406. W. Zedel: Notiz über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetylaceton.

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

(Eingegangen am 29. Juni.)

Nachdem Claisen[1]) vor kurzem gezeigt, dass durch Einwirkung des Hydroxylamins auf Benzoylaceton kein eigentliches Monoxim, $C_{10}H_{11}O_2N$, sondern das Anhydrid eines solchen $C_{10}H_9ON$ gebildet wird, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Dr. Claisen auch das Verhalten des Hydroxylamins gegen Acetylaceton untersucht und mich überzeugt, dass die von Combes[2]) als Monoxim des Acetylacetons beschriebene Verbindung ebenfalls nicht die ihr beigelegte Zusammensetzung $C_5H_9NO_2$ besitzt, sondern auch ein solches Anhydrid



darstellt. Der Körper, ein wasserhelles, bei 141—142° siedendes Oel von eigenthümlichem, stark alkaloïdartigem Geruche und dem spec. Gewichte 0.985 (bei 15°), ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für C_5H_7NO	Berechnet für die Combes'sche Formel $C_5H_9NO_2$
C	61.69	—	61.85	52.17 pCt.
H	7.53	—	7.21	7.82 »
N	14.18	14.50	14.43	12.17 »

Ausführlicheres über diese und ähnliche Verbindungen und deren Beziehungen zu den Pyrazolen hoffe ich bald mittheilen zu können.

[1]) Diese Berichte XXI, 1150.

[2]) Annales de Chimie et de Physique 1887, 215.

407. Karl Seubert: Ueber das Atomgewicht des Platins.

(Eingegangen am 20. Juni.)

In einer umfangreichen Abhandlung[1]) haben vor Kurzem die HH. W. Dittmar und John M'Arthur über eine Reihe von Versuchen berichtet, die zunächst zu dem Zwecke unternommen waren, die zur Bestimmung des Kaliums und Ammoniums in Form ihrer Platindoppelsalze üblichen Verfahren hinsichtlich der Constanz ihrer Ergebnisse zu prüfen, im weiteren Verfolge der Arbeit aber auch zu einer Neubestimmung des Atomgewichtes des Platins führten. Da in dieser Schrift vielfach auf meine Untersuchungen[2]) über den letztgenannten Gegenstand Bezug genommen ist, aus ihnen jedoch Folgerungen abgeleitet werden, welche mit den meinigen nicht übereinstimmen, dürfte eine sachliche Erörterung dieser Frage hier am Platze sein.

Die Endergebnisse ihrer Arbeit fassen Dittmar und M'Arthur in drei Sätzen zusammen, von denen die beiden ersten in wortgetreuer Uebersetzung folgendermaassen lauten (S. 632 d. cit. Abh.):

»1. Der Werth 194.8 (O = 16), den Seubert aus seinen Analysen von Chloroplatinaten ableitete, ist zu niedrig; seine eigenen Analysen zeigen, wenn richtig gedeutet (»if properly interpreted«), dass der wahre Werth um einen beträchtlichen Bruchtheil einer Einheit höher liegt.«

»2. Aus unseren eigenen Versuchen mit Kaliumplatinchlorid ist ersichtlich, dass das wahre »Pt« sehr nahe bei 195.5 liegt, wenn auch vielleicht eine Schattierung (»a shade«) tiefer. Dieser Werth stimmt vollkommen gut (»falls in perfectly well«) mit Seubert's Analysen überein; es ist dies daher zur Zeit der wahrscheinlichste Werth.«

Die von mir für Platin gefundene Zahl war 194.46, bezogen auf O = 15.96 [3]); durch Umrechnung der Wägungen auf den leeren Raum

[1]) »Critical Experiments on the Chloroplatinate Method for the Determination of Potassium, Rubidium, and Ammonium; and a Redetermination of the Atomic Weight of Platinum.« Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXXIII, Part II, p. 561—633. Von Hrn. Prof. Dittmar mir freundlichst übersandt. Refer.: Diese Berichte XXI, c, 412.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 207, 1; im Auszuge: Diese Berichte XIV, a, 865.

[3]) Die hier angeführten Werthe beziehen sich, wenn nicht ausdrücklich das Gegentheil angegeben, auf O = 15.96, also auch H = 1. Nach den neuesten Untersuchungen von J. P. Cooke und Th. W. Richards (Amer. Chem. Journ. 10, 81) und von E. H. Keiser (nach briefl. Mitth.) muss das Verhältniss O : H = 15.96 : 1 als der Wahrheit so nahe kommend angesehen werden, dass die für die Berechnung auf O = 16 und H = 1.0025 seinerzeit angeführten Gründe nunmehr in Wegfall gekommen sind.

wird dieselbe auf 194.3 (194.8, wenn O = 16) herabgemindert. Dittmar's und Arthur's Zahl 195.5 bezieht sich auf O = 16 und ist nicht auf das Vacuum umgerechnet; sie ergiebt, wenn O = 15.96 gesetzt wird, Pt = 195.0, welcher Werth nach ihrer Ansicht also die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben soll.

Die Atomgewichtsbestimmung des Platins wurde seinerzeit von mir aus theoretischen Gesichtspunkten unternommen, welche früher schon und auch neuerdings [1]) wieder dargelegt worden sind. Bei ihrem Erscheinen begegnete meine Arbeit vielfach Bedenken, weil der Zweck und die ganze Richtung derselben von mancher Seite nicht richtig aufgefasst wurde. Man stellte der von mir für Platin gefundenen Zahl den von der analytischen Praxis seither angenommenen und durch die Erfahrung bestätigten Werth Pt = 198.6 gegenüber und misstraute der neuen Angabe, weil hiernach das Kaliumplatinchlorid statt der seither angenommenen 30.56 pCt. Chlorkalium 30.70 pCt. dieses Salzes enthalten musste, was mit der practischen Erfahrung nicht übereinstimmte.

Es lag aber durchaus nicht in meiner Absicht, den Procentgehalt des bei der Kaliumbestimmung nach dem üblichen Verfahren resultirenden Kaliumplatinchlorids zu ermitteln oder, und hierum dreht sich für practisch-analytische Zwecke die Frage hauptsächlich, festzustellen, wieviel des Doppelsalzes aus einem gegebenen Gewichte reinen Chlorkaliums nach einem bestimmten Verfahren erhalten wird. Man wird mir wohl zutrauen, dass ich zur Ermittelung einer solchen stöchiometrischen Verhältnisszahl, die jeder geübtere Analytiker in anderthalb Tagen bequem bestimmt, nicht ebenso vieler Jahre bedurft hätte, um schliesslich doch noch zu einem falschen Ergebnisse zu gelangen.

Es wird auch heute noch vielfach nicht scharf genug unterschieden zwischen der Bedeutung, die unsere Atomgewichtszahlen als stöchiometrische Werthe für die analytische Praxis haben, und jener, die ihnen als Fundamentalconstanten der Natur zukommt. In ersterer Eigenschaft ist das Atomgewicht nur ein stöchiometrischer Mittelwerth zum bequemen Ausdruck der quantitativen Zusammensetzung einer Verbindung und zur Berechnung der Analysen. Es kann sich diese Zahl für das einzelne Element etwas ändern, je nach der Reinheit der Verbindung oder der Genauigkeit des analytischen Verfahrens, auf welche ihre Berechnung sich gründet. Streng genommen ist jede analytische Methode brauchbar, auch wenn sie mit Fehlern behaftet ist, unter der Voraussetzung, dass die Fehler constant sind und somit die Ausmittelung eines für diese bestimmte Methode gültigen empirischen Factors gestatten, den jedoch wohl Niemand als das Atom-

[1]) Diese Berichte XXI, *a*, 1839.

gewicht des betr. Elementes anerkennen wird. Denn das Atomgewicht in seinem eigentlichen und höheren Sinne ist der Ausdruck für die Masse des Atomes und muss sonach, wie das Atom selbst, als unveränderlich angesehen werden. Der mehr und mehr hervortretende Zusammenhang zwischen der chemischen Natur der Atome unserer Elemente und ihrem Atomgewicht legt den Gedanken nahe, dass die chemischen Eigenschaften eines Atomes durch seine Masse, die Qualität durch die Quantität bedingt sind. Diese Wahrnehmung, für deren Erklärung wir zur Zeit lediglich auf Hypothesen angewiesen sind, war die Ursache, dass in neuerer Zeit der Bestimmung der Atomgewichte und ihrer Berechnung aus schon vorhandenen stöchiometrischen Daten erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet wurde, denn es handelte sich nunmehr um Feststellung von Fundamentalconstanten der Elemente, die von den Fehlern der einzelnen analytischen Methoden möglichst unabhängig gemacht werden mussten, ohne Rücksicht auf bequeme Berechnung der Ergebnisse letzterer. Die Theorie vermag nur einen einzigen Werth als Atomgewicht eines Elementes anzuerkennen und es muss sich dieser aus allen stöchiometrischen Bestimmungen genau gleich ergeben. In dieser freilich ideellen Forderung ist der Weg vorgezeichnet, der zur Erlangung des Zieles einzuschlagen ist, und zugleich die Möglichkeit einer kritischen Prüfung der erlangten Resultate gegeben. Nahe Uebereinstimmung der auf verschiedenen und von einander möglichst unabhängigen Wegen ermittelten stöchiometrischen Werthe spricht für die Richtigkeit des Ergebnisses, grössere Unterschiede beweisen, dass mindestens eine, möglicherweise auch alle der angewendeten Methoden für diesen Zweck bis zur Unbrauchbarkeit fehlerhaft sind.

Für die Atomgewichtsbestimmung des Platins erscheint das Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6 oder $PtCl_4 . 2KCl$, besonders geeignet, da es eine mehrfache gegenseitige Controle der einzelnen stöchiometrischen Daten erlaubt. Ausserdem lassen sich seine Componenten Platin, Chlorkalium und selbst das bei der Reduction als Salzsäure entweichende oder, wie es gewöhnlich genannt wird, das an Platin gebundene Chlor mit genügender Genauigkeit bestimmen.

Die vollständige Analyse des Salzes ergab mir für dasselbe folgende Zusammensetzung[1]):

Platin, Pt	40.110 pCt.
Chlorkalium, 2KCl	30.685 »
Chlor, Cl_4	29.211 » [2])
	100.006 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm 207, 44; diese Berichte XIV, *a*, 872.

[2]) Aus den, Ann. Chem. Pharm. 207, 41, angegebenen Gründen halte ich den höchsten für Cl_4 gefundenen Procentgehalt für den richtigsten.

Stellt man statt des Maximums des Chlorgehaltes das Mittel mit 29.144 ein, so ergiebt sich als Summe der Bestandtheile 99.939 pCt. Das geringe Deficit von 0.061 pCt. findet in Bestimmungsfehlern genügende Erklärung.

Aus der Thatsache, dass die Mengen der durch directe Bestimmung ermittelten Bestandtheile sich nahezu vollständig zum Gewichte des Salzes ergänzen, ist zunächst die genügende Genauigkeit des analytischen Verfahrens, sowie die Abwesenheit von irgend in Betracht kommenden Quantitäten anderer Elemente, also namentlich von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff erwiesen.

Zur Berechnung des Atomgewichtes aus den oben angeführten Procentzahlen bieten sich die folgenden drei Wege:

1. Aus dem Platingehalte des Salzes, $Pt : K_2PtCl_6$;
2. aus dem Platin und dem Chlorkalium, $Pt : 2KCl$;
3. aus dem Platin und dem ihm entsprechenden Chlor, Cl_4, gewogen als Chlorsilber, $Pt : 4AgCl$.

Es ergaben sich so die folgenden Werthe:

1. Aus $Pt : K_2PtCl_6$ . . . $Pt = 194.392$.
2. » $Pt : 2KCl$ . . . . $Pt = 194.494$.
3. » $Pt : 4AgCl$ . . . . $Pt = 194.354$.

Diese Zahlen fallen so nahe zusammen, als es sich billigerweise erwarten lässt. Sie beweisen, dass die betreffenden Bestandtheile im richtigen, durch die Formel verlangten stöchiometrischen Verhältnisse

$$Pt : 2KCl : Cl_4$$

in dem Salze enthalten waren. Berechnet man zur Controle das Verhältniss von Chlorkalium zu Chlor (Cl_4), so ergiebt sich dasselbe aus meinen Analysen des Kaliumplatinchlorids:

$$2KCl : 4Cl = 1.05046 : 1,$$

aus den Stas'schen Atomgewichten dieser Elemente aber berechnet sich, bis auf 0.14 pCt. des Werthes damit übereinstimmend:

$$2KCl : 4Cl = 1.05184 : 1.$$

Es ist somit einerseits erwiesen, dass nur die normalen Bestandtheile des Salzes, Platin, Chlorkalium und Chlor in demselben vorhanden waren, sowie andererseits, dass das Platin zu dem Chlorkalium, dem Chlor und zu der Summe beider in einem Verhältniss stand, das sehr nahe zu einer und derselben stöchiometrischen Zahl führte, und endlich, dass auch das Chlorkalium und Chlor untereinander die von der Theorie verlangte Beziehung zeigten. Da hierdurch die qualitative und quantitative Reinheit des Salzes verbürgt war und in der nahen Uebereinstimmung der auf verschiedenen Wegen ermittelten Zahlen auch der wichtigsten Anforderung der Kritik genügt wurde,

war der einzig mögliche und gerechtfertigte Schluss der, dass das Atomgewicht des Platins durch das Mittel aus diesen Zahlen sehr nahe richtig wiedergegeben wird, also Pt = 194.4 zu setzen ist. Durch die etwas höhere Zahl (194.606), welche sich aus den Analysen des Ammoniumplatinchloride ergab, erhöht sich der Mittelwerth auf 194.46.

Die richtige Auslegung dieser meiner Resultate ist nun nach Hrn. Dittmar's Ansicht (S. 590) die folgende. Zunächst werden die erhaltenen Procentzahlen (für Chlor will ich hier mit Dittmar das Mittel 29.144 pCt. annehmen, obgleich dasselbe etwas zu niedrig sein wird) auf Chlorkalium, 2 KCl = 148.80, umgerechnet.

Es ergiebt sich hierbei:

2 KCl	:	Pt	:	Cl_4
148.80		194.50		141.33
(2 × 74.40)				(4 × 35.37 = 141.48)
				Diff. — 0.15.

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen ist, wie auch schon aus dem oben angeführten sich ergab, eine sehr befriedigende. Aber mein Salz musste, nach Hrn. Dittmar's Ansicht »aller Wahrscheinlichkeit nach« oder, wie noch auf der gleichen Seite gefolgert wird, mit Nothwendigkeit (»was bound to contain . .«) überschüssiges Chlorkalium enthalten. Setzt man den nach ihm richtigen Werth Pt = 195.0 ein, so gestalten sich die gegenseitigen Verhältnisse folgendermaassen:

2 KCl	Pt	4 Cl
149.25	195.0	141.76
(2 × 74.40) + 0.45		(4 × 35.37) + 0.28.

Bei dieser Berechnungsweise ergiebt sich, wie man sieht, neben einem Ueberschuss an Chlorkalium auch ein solcher an Chlor und zwar von 0.058 pCt. Das ist auffallend, denn das Verhältniss Pt : 4 Cl wird durch eine Beimischung von Chlorkalium in dem Salze nicht beeinflusst, es muss also das nach diesem Ansatze berechnete Atomgewicht richtig sein, auch wenn die Relation Pt : 2 KCl und Pt:K_2PtCl_6 zu kleine Zahlen liefert. Das Verhältniss von Platin zu dem bei der Reduction als Salzsäure entweichenden Chlor ist aber von mir durch directe Bestimmung ermittelt worden und ergab im Mittel Pt = 194.631. Diese Thatsache wird nun von Hrn. Dittmar dadurch beseitigt, dass der Ueberschuss von 0.058 pCt. Chlor als »mittlerer Versuchsfehler« abgestrichen wird, wodurch Platin und Chlor allerdings in das Verhältniss von 195 : 4 × 35.37 kommen. Auch von den überschüssigen 0.45 Theilen oder 0.0926 pCt. Chlorkalium werden 0.21 Theile

oder 0.043 pCt. als mittlerer Versuchsfehler abgezogen und so schliesslich folgende Zahlen erhalten:

2 KCl	:	Pt	:	4 Cl
149.04		195.0		141.48
$(2 \times 74.40) + 0.24$				4×35.37.

Der Platingehalt meines Salzes müsste aber, vorausgesetzt dass Pt = 195.0 ist, 40.183 pCt. betragen haben, oder, unter Anrechnung eines Chlorkaliumüberschusses von 0.24 Theilen oder 0.0494 pCt., 40.160 pCt., während er sich im Mittel zu 40.110 pCt., im Maximum zu 40.130 pCt., also sicher niedriger ergab.

Die ganze, etwas umständliche Neuberechnung meiner Resultate kommt, wie man leicht erkennt, lediglich darauf hinaus, dass diejenigen meiner Versuche, welche Pt = 195 oder eine diesem Werthe naheliegende Zahl ergeben, einseitig bevorzugt werden; so namentlich bei der Chlorbestimmung das Minimum, aus dem ich selbst Pt = 194.88 berechnete, ebenso beim Chlorkalium eine der niedersten Zahlen. Aus dem Verhältnisse des Platins zum Chlorkalium habe ich ebenfalls als obersten Grenzwerth Pt = 195.00 berechnet und aus einer Reihe von Analysen des Platinsalmiaks meiner IV. Darstellung sogar Pt = 195.03. Es wirft sich aber die Frage auf: Ist es berechtigt, aus einer Anzahl von gleich glaubwürdigen Versuchsergebnissen einen extremen Werth herauszugreifen, wenn nicht triftige sachliche Gründe dafür vorhanden sind, oder ist es nicht vielmehr billig, hier das Mittel als richtigste Zahl anzusehen? Und wenn eine Methode unter Fehlerquellen leidet, welche das Resultat zweifellos zu niedrig, nicht aber zu hoch ergeben können, verdient dann das Minimum oder das Maximum den Vorzug? Während ich mich in beiden Fällen für die zweite Auffassung entschied, ist Herr Dittmar der entgegengesetzten Ansicht; von einer gewissen Vorliebe für die Zahl 195.0 (bezw. 195.5 gegen O = 16) beseelt, als deren Ursache vielleicht die Prout'sche Hypothese in der Dumas'schen Fassung geahnt werden darf, wählt er aus der grossen Zahl meiner Analysen die wenigen heraus, welche mit seiner Annahme übereinstimmen. So ergiebt sich denn auch bei seiner kritischen Sichtung meiner Analysen des Ammoniumplatinchlorids ein der Zahl 195.0 sehr nahe kommender Werth.

Bezüglich aller Einzelheiten muss ich auf die Original-Abhandlung verweisen, doch glaube ich hier soviel mitgetheilt zu haben, dass ein vorläufiges Urtheil über nachstehende von Dittmar und M'Arthur gezogene Folgerung ermöglicht ist: »Wir sind daher zu dem Schlusse berechtigt, dass seine (Seubert's) Analysen des Kaliumplatinchlorids besser mit unserem Pt = 195.0, als mit seinem eigenen 194.46 übereinstimmen«.

Das günstige Ergebniss der vollständigen Analyse des Kaliumsalzes und die nahe Uebereinstimmung der aus ihr auf drei verschiedenen Wegen erhaltenen Werthe hatten mir die Ueberzeugung aufgedrängt, dass das von mir gefundene Atomgewicht Pt = 194.46 der Wahrheit sehr nahe kommen müsse, wenn auch immerhin eine Unsicherheit von etwa 0.1 Einheiten nach oben oder unten als möglich zuzugeben war [1]). Es war mir gleichwohl sehr erwünscht, dass wenige Jahre später (1884) W. Halberstadt [2]) in seiner ausführlichen (von Dittmar und M'Arthur nicht erwähnten und daher denselben wohl nicht zur Kenntniss gekommenen) Arbeit eine vollständige Bestätigung meiner Resultate geben konnte. Halberstadt untersuchte nicht nur die von mir gewählten Kalium- und Ammoniumsalze der Platinchlorwasserstoffsäure, sondern auch die entsprechenden Salze der Platinbromwasserstoffsäure, sowie das Platintetrabromid, $PtBr_4$. Es hat die Analyse der letztgenannten Verbindung namentlich deshalb ein besonderes Interesse, weil hier ein Gehalt an überschüssigem Alkalisalz als Fehlerquelle selbstverständlich ausgeschlossen ist. Aus der Analyse des Tetrabromids berechnete Halberstadt Pt = 194.26, als Mittel seiner 97 Versuche aber 194.576, während sich aus meinen 39 Versuchen Pt = 194.461 ergeben hatte.

Die von Dittmar und M'Arthur befürwortete Zahl 195.0 ist als directes Versuchsergebniss aus kaum mehr als einem halben Dutzend von Analysen abgeleitet, aus den übrigen aber nur unter Anbringen einer Correction zu berechnen. Als richtig und maassgebend wird das Verhältniss zwischen Platin und Chlorkalium im Kaliumplatinchlorid und zwar in dem aus Wasser oder auch aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirten Salze zu Grunde gelegt. Damit ist zunächst ein Fehler begangen, zu dessen Bezeichnung ich Marignac's Worte [3]) entleihe: »Es ist im allgemeinen unklug, ein Aequivalent durch eine einzige Methode bestimmen zu wollen, denn es ist unmöglich, alle Fehlerquellen vorauszusehen, mit denen eine Verfahrungsart beständig behaftet sein kann«. Aber abgesehen davon, dass die äusserst wichtige gegenseitige Controle der aus ein und demselben Körper auf verschiedenen Wegen und durch directe Bestimmung zu ermittelnden Werthe damit aus der Hand gegeben ist, leidet gerade das hier als normal angenommene Verhältniss Pt : 2 KCl in dem umkrystallisirten Salze unter einer Fehlerquelle, welche den Werth für Platin zu hoch finden lässt. Es ergiebt sich dies nicht nur aus Versuchen von mir (so S. 17 und 37 meiner früheren Abhandlung), sondern

[1]) Eine ausführlichere Darlegung der Gründe ist Ann. Chem. Pharm. 207, 35—44, gegeben.

[2]) Diese Berichte XVII, b, 2962.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 44, 11.

auch aus Angaben, welche die Verfasser selbst hierüber machen. Nach Dittmar sind die nicht durch Umkrystallisiren gereinigten Chloroplatinate des Kaliums, solange nicht der Beweis der Reinheit des Salzes geliefert ist, anzusehen als Gemenge der Formel (S. 583):

$$PtCl_6K_2 + x[Pt(OH)_6H_2 \text{ oder } PtO_3H_2].$$

Wie aus derselben leicht ersichtlich, wird durch die Gegenwart der Hydroxylverbindung das Verhältniss zwischen Platin und Chlorkalium in der Weise verschoben, dass je grösser x wird, desto grösser auch der Werth für Platin ausfallen muss. Der Hydroxylgehalt des Salzes verschwindet aber, wie auch zugegeben wird, beim Umkrystallisiren nicht vollständig. Eine directe Bestimmung des in dem Doppelsalze etwa enthaltenen Sauerstoffs erwies sich als unthunlich, denn die zur Prüfung des Verfahrens angestellten Controlversuche ergaben 11.6 (S. 579) und 13.9 mg (S. 580) Sauerstoff in notorisch sauerstofffreien Probesubstanzen. Das gleiche gilt bis zu einem gewissen Grade von der Wasserbestimmung.

Herr Dittmar fand dieselbe zwar (S. 578) »so leicht, dass er sich wundert, dass Seubert dieselbe nicht bei seinem Kaliumplatinchlorid ausführte und so die Wolke der Ungewissheit zerstreute, die über jenen von seinen Berechnungen lagert, welche sich auf das Verhältniss des Platins zu dem Rest des Salzes stützen«. Nun kommt bei solchen Untersuchungen neben der Leichtigkeit auch die Genauigkeit eines Verfahrens in Betracht und es waren mir bei der Frage einer Wasserbestimmung hinsichtlich der letzteren Bedenken aufgestiegen, die durch Herrn Dittmar's eigene Erfahrung eher bekräftigt als zerstreut werden. Eine Bestimmung, welche bei einer Gesammtmenge von 0.356 pCt. einen Fehler von 0.087 pCt. einschliessen kann (S. 585), oder von der unentschieden gelassen werden muss, ob die erhaltenen 0.081 pCt. Wasser wirklich in der Substanz enthalten waren oder auf Versuchsfehlern beruhen (S. 577), erscheint angesichts der geringen Mengen, um die es sich überhaupt handelt, wenig geeignet, den Nebel der Ungewissheit zu zertheilen. So sind denn die Herren Dittmar und M'Arthur zur Bestimmung des in ihrem Salze enthaltenen Hydroxyls (Oxychlorids) auf die Berechnung angewiesen und diese basirt sich lediglich auf das Verhältniss zwischen Platin und Chlorkalium, das aber seinerseits eben durch diese Verunreinigung beeinflusst wird. Als indirecte Controle bietet sich zwar die Ergänzung der so berechneten Bestandtheile zu dem Gewichte des Salzes, die aber nur von bedingtem Werthe ist, da durch zufällige Ausgleichung von Fehlern ein scheinbar gutes Resultat erreicht werden kann.

Ich habe bei dem Studium der Abhandlung von Dittmar und M'Arthur den Eindruck gewonnen und werde hierin wohl nicht vereinzelt dastehen, dass weder in ihrem analytischen Verfahren, noch in

der Berechnungsart ihrer Versuche der von ihnen erhobene Anspruch auf die Richtigkeit ihrer Zahl gegenüber der meinigen begründet erscheint, und dass daher die beiden ersten Sätze ihrer Schlüsse besser dahin abzuändern wären:

1. Der Werth Pt = 195.0 (O = 15.96), oder Pt = 195.5 (O = 16), den Dittmar und M'Arthur aus ihren Analysen des Kaliumplatinchlorids ableiten, ist etwa eine halbe Einheit zu hoch.

2. Aus K. Seubert's Versuchen, sowie denen von Halberstadt, berechnet sich als Mittelwerth von 136 Analysen Pt = 194.5 oder, auf Vacuum reducirt, Pt = 194.3; diese Zahl ist gegenwärtig für das Atomgewicht des Platins die wahrscheinlichste.

Den dritten Punkt der Dittmar'schen Thesen kann ich nur voll und ganz bestätigen, dass nämlich die Berechnung des Chlorkaliums oder Chlorammoniums aus ihren nach den üblichen analytischen Verfahren erhaltenen Doppelsalzen weder mit Pt = 194.3, noch = 195.0 oder selbst 196.0 ganz befriedigende Resultate giebt, weil diese Methoden mit constanten Fehlerquellen behaftet sind, die für jede derselben die Berechnung eines besonderen empirischen Factors erheischen. Dass der hieraus abgeleitete stöchiometrische Werth für Platin, der im Maximum mit der Berzelius'schen Zahl Pt = 198,6 zusammenfällt, heute keinen Anspruch auf den Rang eines Atomgewichtes dieses Elementes mehr hat, liegt auf der Hand.

Die Differenz von 0.5 Einheiten, wie sie sich zwischen Dittmar's und M'Arthur's Zahl und der meinigen ergiebt, ist übrigens bei einem Elemente von so hohem Atomgewichte eine recht geringe und liegt an der Grenze der Versuchsfehler, so dass ich aus diesem Umstande an und für sich keinen Anlass zu einer Erwiederung entnommen hätte; die Formulirung der Ergebnisse ihrer Arbeit aber rief diese Zeilen hervor, welche dem Anscheine entgegentreten sollen, als habe ich die richtigen Folgerungen aus meinen Versuchen nicht ziehen können oder, was schlimmer wäre, nicht ziehen wollen.

Zum Schlusse aber spreche ich meine aufrichtige Freude darüber aus, dass das wesentlichste Ergebniss meiner Untersuchung über diesen Gegenstand auch durch Dittmar's und M'Arthur's fleissige Arbeit auf's neue bestätigt wurde, dass nämlich das Atomgewicht des Platin's kleiner ist, als das des Goldes, und das Platin somit im natürlichen Systeme der Elemente zwischen dem Iridium und dem Golde an seinem richtigen, ihm schon zuvor von der Theorie angewiesenen Platze steht.

Tübingen, 17. Juni 1888.

---

408. J. V. Janovsky: Zur Berichtigung.

(Eingegangen am 20. Juni.)

In einer kurzen Notiz über: »Toluidinsulfosäuren« welche im 9. Heft dieser Berichte veröffentlicht wurde, habe ich die Axenlängen der Paratoluidin-*o*-sulfosäure

$CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 4$ zu $a : b : c = 1.2424 : 1 : s$ angegeben.

Da die Krystalle nur eine Combination von OP und ∞ P darstellten, konnte Hofrath V. von Zepharovich, der die Liebenswürdigkeit hatte die Krystalle zu messen, die Axe C nicht bestimmen. Eine neuerliche Krystallisation ergab Krystalle der Combination OP, ∞ P, (— P). Die mir von V. von Zepharovich heute mitgetheilten Resultate bestätigen die Annahme, dass die Säure monosymmetrisch krystallisirt und ergeben sich die Axenlängen:

$$a : b : c = 1.2424 : 1 : 2.22 \quad \beta = ac = 83^0\ 1'.$$

Reichenberg. Laboratorium der K. K. Staatsgewerbeschule.

Berichtigungen:

Jahrg. XXI, No. 10, S. 1917, Z. 20 v. u. lies: »alkoholisch-wässrigen« statt »alkalisch-wässrigen«.

» » » 10, » 2016, » 3 und 4 der Tabelle sind zu verändern in

»0.0883«	»6.413«
»0.0858«	»6.274«.

» » » 10, » 1955, » 4 v. o. lies: »Hexahydromellitsäure« statt »Hexahydromellithsäure«.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Juli 1888, Abends 7 1/2 Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45\46.

Sitzung vom 9. Juli 1888.

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

Der Vorsitzende giebt der Versammlung Kunde von dem schmerzlichen Verluste, welchen die Gesellschaft durch den am 4. Juni erfolgten Tod ihres ordentlichen Mitgliedes des

HRN. DR. JOSEPH OSSIKOVSZKY,

Professors an der Universität Klausenburg (Ungarn), erlitten hat.

Die Deutsche chemische Gesellschaft, theilt Hr. C. Liebermann mit, hat gleichzeitig noch einen zweiten schmerzlichen Verlust zu beklagen durch das Hinscheiden des Fabrikbesitzers

HRN. DR. MAX BEREND

in Neu-Schönefeld bei Leipzig.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Drory, Alexander, } Berlin;
Schneider, Bernhard Frhr. v., } Berlin;
Feld, W., stud., Charlottenburg;
Pfister, Rudolf, Oberstrass, Zürich;
Holtzapfel, Walter, Göttingen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Paternò, Emanuele, Professor, Palermo (durch A. W. Hofmann und W. Preyer);

Heucke, Karl, } Univers.-Laboratorium, Erlangen (durch O. Fischer und C. Paal);
Busch, Max, } Univers.-Laboratorium, Erlangen (durch O. Fischer und C. Paal);
Hermann, Carl, } Univers.-Laboratorium, Erlangen (durch O. Fischer und C. Paal);

Barmm, Chas. E., 722 Carvoll Ave., Chicago, Ill., U. S. A. (durch C. Scheibler und A. Behr);

Dubiel, Julius, Chemiker der Chicago Sugar Refining Co., P. O. Box 655, Chicago, Ill., U. S. A. (durch dieselben);

Kolb, Adalbert, Sandstr. 28,
Roosen, Peter Adolf, Kiesstrasse 45,
} Stuttgart (durch W. Staedel und H. Bauer;

Charitas, L., Athen,
Dorner, Stephan, Hessstr. 27, München,
} (durch G. Lunge und K. Heumann);

Schniewind, Dr. Friedr., Hauptstr. 30,
Schönherr, Dr. Rud., Schiffgasse 9,
} Heidelberg (durch F. Krafft und J. Göttig);

Molinari, E., Universitätsstr. 90, Oberstrass, Zürich (durch H. Goldschmidt und A. Hantzsch);

Kolb, Georg,
Hofer, Johann,
Neuburger, Albert,
Fleischmann, Friedr.,
Daniel, Karl,
Munkert, Anton,
Fuchs, Josef,
Mittelmeier, Hans,
Eibner, Alexander,
Brunck, Otto,
Metzger, Arthur,
Pfleger, Johann,
Wartanian, Wartau,
Dubner, Miron,
} München, tech. Hochschule (durch W. v. Miller und A. Plöchl);

Seidel, Paul,
Rose, Robert,
} org. Laborator. d. Polytechnikums Dresden (durch R. Schmitt und R. Möhlau).

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

409. Th. Weyl: Die Wirkung künstlicher Farbstoffe auf den thierischen Organismus. I.

[Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Wirkung der künstlichen Farbstoffe auf den thierischen Organismus muss in jedem einzelnen Falle durch den physiologischen Versuch ermittelt werden, da chemische Constitutionsformeln, selbst wenn sie den adäquatesten Ausdruck der Synthesen und Umsetzungen eines Stoffes darstellen, auf Giftigkeit oder Unschädlichkeit eines Farbstoffes — bisher wenigstens — nur in seltenen Fällen Schlüsse gestatten.

Systematische Untersuchungen über Schädlichkeit oder Unschädlichkeit synthetisch erhaltener Farbstoffe mit besonderer Rücksicht auf ein etwaiges Functionsverhältniss zwischen Constitution und Wirkung liegen bisher nur in geringem Umfange[1]) vor. Indem ich mir gestatte wegen vielerlei Einzelheiten auf eine später erscheinende monographische Bearbeitung des Gegenstandes zu verweisen, bitte ich um die Erlaubniss an dieser Stelle nur die wesentlichsten Ergebnisse und Beweismaterialien mittheilen zu dürfen.

Die im folgenden erwähnten Versuche sind ausschliesslich am Hunde angestellt.

Von den Nitrosofarbstoffen habe ich nur das Naphtolgrün B untersucht. Ich verdanke dasselbe der Firma L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. Dieser Farbstoff erwies sich vom Magen aus als unschädlich, selbst wenn man Thieren vierzehn Tage lang täglich 1 bis 2 g oder auf ein Mal 4 g mit der Schlundsonde beibrachte.

Von den Nitrofarbstoffen habe ich das Dinitro-Kresol (Safransurrogat) bereits früher[2]) als giftig erkannt. Das Martiusgelb (Dinitro-α-Naphtol), welches vom Kaninchen[3]) gut ertragen wurde, tödtet mittelgrosse Hunde vom Magen aus schon in kleiner Dosis. So erhielt ein Thier von 6850 g an zwei Tagen hinter einander je 0.5 g und am dritten Tage 1.0 g des leichter löslichen Natriumsalzes mit der Schlundsonde. Dasselbe starb am Tage nach der letzten Injection. — Bei subcutaner Application genügten vier Dosen

[1]) Vergl. Ehrlich: Therapeut. Monatshefte, März 1887.
[2]) Diese Berichte XXI, 512.
[3]) Diese Berichte XX, 2836.

à 0.1 g pro die und zwei Dosen à 0.2 g pro die (also in Summa 0.8 g) um den Tod eines Hundes von 8800 g herbeizuführen.

Es ist nun ein theoretisch und praktisch gleich wichtiges Factum, dass eine Sulfosäure des Martiusgelb, das Naphtolgelb S, durchaus unschädlich sich erwies, trotzdem Hunden die vierfache Menge der Dosis gereicht worden war, welche sich beim Martiusgelb als tödtlich erwiesen hatte.

Zu den giftigen Nitrofarbstoffen gehört ferner die Pikrinsäure, wie seit langem bekannt. Individuell giftig wirkt offenbar Aurantia, wenn nicht etwa zwei isomere[1]) Hexanitrodiphenylamine in den Handel kommen, von denen dasjenige, welches die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin herstellt, nach den Versuchen von E. Salkowski und Ziurek für Kaninchen ungiftig ist, während das Basler Präparat auf Menschen äusserst schädlich wirkt.

Ueber die Azofarbstoffe berichte ich in einer zweiten Mittheilung. Bisher habe ich einen giftigen Azofarbstoff nicht aufgefunden.

Anhangsweise gestatte ich mir zu erwähnen, dass drei Safraninpräparate des Handels (Actiengesellschaft für Anilinfabrication zu Berlin, L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M., Geigy in Basel) sich ausnahmslos als giftig erwiesen haben. Hunde von 5 bis 6 kg starben nach dreimaliger subcutaner Injection von je 0.5 g Safraninchlorhydrat.

Chemisches Laboratorium des pathologischen Institutes zu Berlin.

---

410. Max Lewy: Ueber Oxazole und Derivate.

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

Schon vor einiger Zeit[2]) hatte ich erwähnt, dass Chloraceton auf Säureamide einwirke. Da nun die zuerst von Blümlein beschriebenen Säureamidbasen als furfuranartige Körper[3]) erkannt und nach der von Hantzsch[4]) für derartige Substanzen gegebenen Nomenclatur als Oxazole bezeichnet wurden, so war zu erwarten, dass die

[1]) Hierauf deuten vielleicht die einander widersprechenden Angaben über die Schmelzpunkte der beiden Präparate hin.

[2]) Diese Berichte XX, 2580.

[3]) Lewy, diese Berichte XXI, 924; Hantzsch ibid. 942.

[4]) Diese Berichte XX, 3118.

mit Chloraceton event. entstehenden Körper eine jenen analoge Constitution besitzen würden.

Ich habe deshalb einige Versuche ausgeführt, die ich, da ich an der weiteren Fortsetzung dieser Untersuchung verhindert bin, mir hier mitzutheilen erlaube.

Chloraceton und Acetamid.

Erhitzt man 1 Theil Chloraceton mit 2 Theilen Acetamid unter Rückfluss, so tritt bald Ausscheidung von Chlorammonium unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden wurde das noch dünnflüssige Product vom Salmiak getrennt und fractionirt. Es siedete, ohne dass sich ein constanter Kochpunkt zeigte, von 90 bis 180°. Auch wiederholte fractionirte Destillation führte nicht zum Ziel.

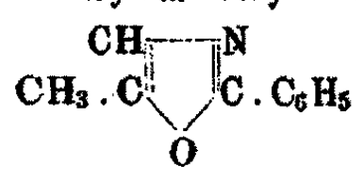
In der ersten Fraction bis 130° fand sich noch freies Chloraceton vor. Die höher siedenden Destillate, zuerst farblose, dann röthliche Oele, wurden mehrfach analysirt. Ich erhielt jedoch immer viel weniger Kohlenstoff, als die Theorie für den erwarteten Körper von der Formel C_5H_7NO verlangt, während der Wasserstoff erträglich stimmte. Auch habe ich einzelne Fractionen noch in anderer Weise zu reinigen versucht, so durch Destillation im Dampfstrom, doch resultatlos.

Ebensowenig ist es mir gelungen verwendbare Salze darzustellen.

Chloraceton und Formamid.

Chloraceton und Formamid, im Gewichtsverhältniss von 1 : 2 ca. 2 Stunden auf 170° erhitzt, treten unter Ausscheidung von viel Salmiak in Reaction. Es entsteht eine schwarze harzige Masse, deren Reinigung nicht gelang.

meso-Phenylmethyloxazol,



Dargestellt aus 1 Molekül Chloraceton mit 2 Molekülen Benzamid. Die beiden Substanzen wurden über freier Flamme zum gelinden Sieden erhitzt; nach etwa 2 Stunden ist die Reaction beendigt und hat sich reichlich Chlorammonium ausgeschieden. Die schwarze und nach dem Erkalten dicke Masse wird mit Wasserdampf behandelt; es geht ziemlich rasch, doch in nicht gerade grosser Menge ein schweres gelbes Oel über, welchem etwas Benzamid anhängt. Im Destillationskolben bleibt ein dunkler zäher Rückstand. Das Oel wird mittelst Aether gesondert und hernach fractionirt destillirt. Man erhält durch

2—3 malige Fractionirung eine in der Hauptsache von 238—241° siedende Flüssigkeit, das gewünschte Phenylmethyloxazol.

	Ber. für $C_{10}H_9NO$	Gefunden
Kohlenstoff	75.47	74.95 pCt.
Wasserstoff	5.67	6.17 »

Phenylmethyloxazol bildet ein farbloses, am Licht gelb werdendes Oel von schwachem Geruche, welches bei —16° noch nicht erstarrt. Reagirt schwach alkalisch. Durch Säuren wird das Oxazol klar gelöst, fällt jedoch mit vielem Wasser unverbunden wieder aus.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9NO . HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung des Oxazols erscheinen sofort hellgelbe feine Nädelchen, welche aus warmem säurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 170°.

	Ber. für $C_{10}H_9NO.HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
Platin	25.43	25.44 pCt.

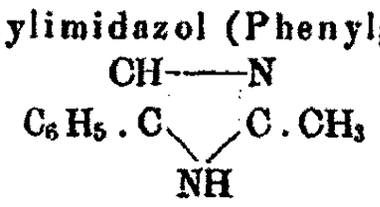
Das Doppelsalz enthält, wie die Platinbestimmung wahrscheinlich macht und die Gewichtsabnahme bei 120° bestätigte, 2 Moleküle Wasser.

	Ber. für $(C_{10}H_9NO.HCl)PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
Wasser	4.75	5.05 pCt.

Da die Elementaranalyse der Base selbst keine scharfen Zahlen geliefert hatte, so wurde das entwässerte Platinsalz gleichfalls verbrannt.

	Ber. für $(C_{10}H_9NO . HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Kohlenstoff	33.01	33.12 pCt.
Wasserstoff	2.74	2.58 »

meso-Methylphenylimidazol (Phenylglyoxaläthylin),



Bekanntlich ist es wiederholt gelungen, den Sauerstoff in einem 6 gliederigen Atomenringe gegen die Imidgruppe auszutauschen, ich erinnere beispielsweise an die Umwandlung des Dimethylpyrondicarbonsäureesters mit Ammoniak in Lutidondicarbonsäureester[1]).

Obschon nun eine derartige Substitution in Ringen zu 5 Gliedern, wie es scheint, noch nie gelungen ist[2]), so bemühte ich mich doch

[1]) Conrad und Guthzeit, diese Berichte XX, 154.

[2]) Siehe Hantzsch, diese Berichte XIX, 2400: Einwirkung von Phosphorpentasulfid und Ammoniak auf complicirtere Furfuranderivate.

Methylphenyloxazol gemäss folgender Gleichung in Imidazol überzuführen:

$$C_{10}H_9NO + NH_3 = C_{10}H_9N.NH + H_2O.$$

Das Oxazol und stark überschüssiges wässeriges Ammoniak wirken bei 210—220° und im Verlauf einiger Stunden nur ganz unerheblich auf einander ein. Bessere Dienste leistet in grossem Ueberschuss angewendetes, concentrirtes alkoholisches Ammoniak, vermuthlich um des Lösungsvermögens willen. Doch auch so fand um 180° und in 16 Stunden noch keine erkleckliche Metamorphose statt. Bei 220 bis 230° mit derselben Operationsdauer war die Reaction vollständig geworden.

Die gelbe alkoholische Lösung aus den Versuchsröhren hinterlässt auf dem Wasserbad einen rothgelben Syrup. Dieser scheidet, mit kaltem Aether stark zerrührt, bald reichlich weisse Flocken ab, wogegen schmierige Theile gelöst bleiben. Man extrahirt die Flocken mit nur wenigem kochenden Aether und wäscht sie damit. Der zurückgebliebene basische Körper wird in sein salzsaures Salz übergeführt und dieses nach 1—2 maligem Umkrystallisiren mit Sodalösung zersetzt. Die ölig ausgeschiedene, jedoch gleich erstarrte Base wird in sehr wenig Alkohol aufgenommen, worauf man Wasser bis zur bleibenden Trübung zusetzt und dann bis zur wieder klaren Lösung erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt die schon nahezu reine Verbindung aus, welche behufs der Analyse nochmals umkrystallisirt wird.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2$	Gefunden I.	II.	III.	
Kohlenstoff	75.95	75.65	—	—	pCt.
Wasserstoff	6.33	6.52	—	—	»
Stickstoff	17.72	—	17.71	17.92	»

Methylphenyloxazol bildet lange, ganz weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 158—159°, löst sich sehr leicht in starkem Alkohol und in Benzol und scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten harzig bis krystallinisch beschaffen ab. Von Aether und kaltem Wasser wird es schwer, von heissem Wasser etwas leichter gelöst. Mit Wasserdampf ist es langsam flüchtig, dagegen für sich allein nicht unzersetzt destillirbar, insofern etwas Kohle zurückbleibt. Das Imidazol ist eine relativ starke Base; seine Salze lassen sich aus Wasser unverändert krystallisiren.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{10}N_2 : HCl$.

Dargestellt aus der Base und Säure. Das Salz krystallisirt aus wenigem warmem Wasser in langen, feinen weissen Nadeln, die nach schon früher eingetretener Zersetzung bei ca. 242° schmelzen.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2.HCl$	Gefunden
Chlor	18.25	18.48 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{10}N_2 . HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$.

Die concentrirte wässerige Lösung des salzsauren Salzes scheidet auf Zusatz von Platinchlorid massenhaft kleine Krystalle aus. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, gelben flachen Prismen, welche unter Zersetzung bei 210—212° schmelzen.

	Berechnet für $(C_{10}H_{10}N_2 . HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
Platin	25.53	25.52 pCt.

Das Glyoxalin und seine Abkömmlinge scheinen nach den Untersuchungen wie von Wyss[1]) so von Wallach und von Radziszewsky keine Acetyl- und keine Benzoylderivate bilden zu können. Auch mir ist es nicht gelungen gut charakterisirte entsprechende Verbindungen des Methylphenyloxazols darzustellen, da Essigsäureanhydrid auf diesen Körper, soweit ersichtlich, gar nicht einwirkte, während Benzoësäureanhydrid ein zähes, anfangs gelbes Product lieferte, welches nicht krystallisirte und also auch nicht rein werden konnte.

Die Alkylirung des Methylphenyloxazols zu versuchen, sowie die Einwirkung substituirter Ammoniake auf das Methylphenyloxazol[2]) zu studiren, war mir in Folge Zeitmangels leider nicht möglich.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. O. Merz.

---

411. W. Staedel: Ueber Phenacylverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung].

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

Vor einigen Jahren[3]) habe ich im Vereine mit O. Siepermann eine Base beschrieben, welche aus Dimethylanilin und Phenacylbromid entstehend, als Methylphenacylanilid bezeichnet werden konnte. Seitdem sind in meinem Laboratorium noch mehrere analoge Verbindungen aus anderen tertiären Basen dargestellt worden. Bei allen diesen Verbindungen konnte ich beobachten, dass sie sich nach

---

[1]) Diese Berichte X, 1367.

[2]) Abgesehen von der Ueberführung noch anderer Oxazole in Imidazole, dürfte es jetzt Interesse haben, zu ermitteln: Ob sich solche Imidokörper nicht auch, namentlich bei Zuhülfenahme geeigneter Metallverbindungen, aus Thiazolen darstellen lassen.

[3]) Diese Berichte XIV; ausführl.: O. Siepermann, Inauguraldissert., Tübingen 1881.

längerem Aufbewahren von selbst zersetzt und in halbflüssige, stark nach Bittermandelöl riechende Massen verwandelt hatten, aus welchen scharf definirbare Substanzen nur schwer abzuscheiden waren. Das Erwärmen dieser Basen mit Alkohol und Chlorzink oder Chlorzink allein führte jedoch zur Gewinnung schön krystallisirender Substanzen.

Die Untersuchung der hierbei stattfindenden Reaction konnte leider aus mancherlei Gründen nur sehr langsam und mit häufigen Unterbrechungen weiter geführt werden, wurde jedoch zu keiner Zeit aus dem Auge verloren.

L. Wolff's[1]) interessante Beobachtung, dass aus Bromlävulinsäure und Anilin eine zur Klasse der Indole gehörige Verbindung entstehe, rückte diese meinen früheren Wahrnehmungen bezüglich der Phenacylverbindungen in ein neues Licht. Die Untersuchung wurde von Neuem aufgenommen und hat denn auch bereits zur Feststellung der Thatsache geführt, dass sich aus Phenacylaniliden mit grösster Leichtigkeit Indole herstellen lassen.

Das aus Methylphenacylanilid erhältliche Product, nach der Analyse $C_{15}H_{13}N$, bildet schöne glänzende Prismen oder Tafeln vom Schmp. 101—102°, ist in Ligroïn schwer, in Alkohol oder Benzol, aus denen es sich leicht umkrystallisiren lässt, reichlich löslich; es destillirt unzersetzt; seine alkololische Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn rasch dunkelroth.

Mit Pikrinsäure giebt es eine rothe, nadelförmig krystallisirte Verbindung. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol liefert es eine feste Substanz, welche das Verhalten der Dihydrochinoline zeigt.

Die Substanz ist voraussichtlich Methyl-phenyl-indol,

$$C_6H_5-\underset{\vert}{C}=CH-N-CH_3,$$
$$\vert-C_6H_4-\vert$$

doch lässt die Beobachtung von E. Fischer und Th. Schmitt[2]), dass das von Möhlau[3]) aus Phenacylanilid beim Kochen mit Anilin entstehende Product Pr-2-Phenylindol nicht Pr-3-Phenylindol ist auch die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\underset{\underset{CH}{\|}}{C}-\underset{\underset{C_6H_4}{|}}{N}-CH_3 \end{array}$$

zu. Obgleich nämlich die früher von mir und Siepermann gemachten Beobachtungen kaum eine andere Annahme gestatteten, als dass das aus Phenacylbromid und Dimethylanilin entstehende Product noch eine wahre Phenacylverbindung, also Methylphenacylanilid sei, so dürfte doch nach dem heutigen Stande unserer Erfahrungen auch die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5-COH-CH_2 \\ \qquad\qquad\ \ \vert \qquad\ \ \vert \\ CH_3-N-C_6H_4 \end{array}$$

[1]) Diese Berichte XXI, 123.
[2]) Diese Berichte XXI, 1071.
[3]) Diese Berichte XV, 2380.

für dasselbe zu berücksichtigen sein, wonach die Verbindung bereits den Indolring enthielte, bezw. ein Indol sei, aus dem nur Wasser auszutreten habe, um Pr-1, 2-Methylphenylindol zu liefern. Die Beobachtung, dass die alkoholische Lösung des Körpers einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn zuerst gelb, dann nach kurzer Zeit tief blauschwarz färbt, könnte als eine Stütze dieser Annahme gelten.

Eine andere Beobachtung jedoch, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. P. A. Roosen gemacht habe, dürfte für die früher angegebene Formel sprechen, und überhaupt für die Beurtheilung der Reaction des Phenacylbromids auf substituirte Ammoniake und der Zersetzung der hierbei entstehenden Verbindungen zu Indolen von ausschlaggebender Bedeutung sein.

Erhitzt man sog. Methylphenacylanilid mehrere Stunden lang mit Anilin bis zum Sieden des letzteren, so wird es vollständig zersetzt. Unter den Zersetzungsproducten findet sich reichlich Monomethylanilin neben einem schön krystallisirenden Körper, dessen Eigenschaften mit denen des Pr-2-Phenylindols übereinstimmen. Die nähere Untersuchung wird ergeben, ob diese Verbindung hier vorliegt. Bestätigt sich diese Annahme, so lässt sich die Entstehung dieses Indols auch aus Phenacylanilid leicht verstehen; es wäre nur die Bildung von Zwischenproducten, wie $\begin{array}{l} C_6H_5-COH-CH_2-NHC_6N_5 \\ | \\ NHC_6H_5 \end{array}$, aus Phenacylanilid und Anilin und $\begin{array}{l} C_6H_5-COH-CH_2-NCH_3C_6H_5 \\ | \\ NHC_6H_5 \end{array}$, aus Methylphenacylanilid und Anilin entstehend, anzunehmen, aus denen Anilin bezw. Monomethylanilin unter Herstellung des Indolrings austreten müssten.

Der vermuthete Verlauf der Reaction lässt die Gewinnung zahlreicher neuer Indole aus Phenacylaniliden voraussehen. Hr. P. A. Roosen ist dermalen mit den einschlägigen Untersuchungen beschäftigt.

Zur vorläufigen Abgrenzung des in Angriff genommenen Arbeitsgebietes sei mir die Mittheilung gestattet, dass sich die Untersuchung zunächst beschränken soll auf die durch Einwirkung von Phenacylbromid auf secundäre und tertiäre Amine entstehenden Producte, die seither ausschliesslich von mir oder in meinem Laboratorium bearbeitet worden sind.

Im Anschluss an die Schlussbemerkung in der neuesten Mittheilung von E. Fischer und Th. Schmitt[1]) bemerke ich, dass bereits vor mehreren Jahren angegeben wurde[2]), dass bei Einwirkung von

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1811.

[2]) O. Siepermann, Inauguraldissert.

Phenacylbromid auf Dimethylanilin neben dem in überwiegender Menge entstehenden sog. Methylphenacylanilid eine in Alkohol schwer lösliche, hochschmelzende Verbindung entsteht. Dieselbe giebt die Fichtenspahnreaction der Indole sehr deutlich. Von dem oben beschriebenen Methylphenylindol ist sie scharf unterschieden. Auch sie ist Gegenstand näherer Untersuchung.

---

412. Georg Staats: Zur Kenntniss der photochromatischen Eigenschaften des Chlorsilbers.

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

Im Anschluss an meine Versuche, auf mit Eisenchlorid behandelten Silberplatten durch Sonnenlicht die Farben aufgelegter Gläser zu erzeugen[1]), versuchte ich zunächst zum Zweck des mikroskopischen Studiums der farbigen Substanz, diese isolirt zu erhalten, und erwartete nach der von Carey Lea[2]) angegebenen Darstellungsweise des Photoroths auch die anderen Farben isoliren zu können. Als ich nach erwähnter Methode die ammoniakalische Lösung der Farben mit Eisenvitriollösung fällte, mit Schwefelsäure neutralisirte und (nach jedesmaligem Auswaschen mit destillirtem Wasser) zuerst mit Salpetersäure, dann mit Salzsäure kochte, erhielt ich stets, also bei allen Farben, das von Carey Lea beschriebene Photoroth.

Da dieselbe Farbe auf der Silberplatte durch Erwärmen bei jeder Farbe entsteht, so erklärt sich die Gleichartigkeit des Resultats obiger Versuche durch die Wirkung der Wärme.

Die von der Silberplatte mit Ammoniakwasser abgelösten Farben wurden nach Abdunsten des Lösungsmittels bei den erhaltenen Krystallen nicht mehr wahrgenommen.

Auch die aus salzsaurer Lösung erhaltenen amorphen Massen zeigten keine den Farben specifischen Unterschiede.

Hierdurch ist bewiesen, dass die Farben nur so lange erhalten bleiben, als die Oberflächenschicht, welche der Silberplatte auflagert, durch Lösungsmittel nicht zerstört ist.

Ich liess daher papierdünne chemisch reine Silberplatten auf Eisenchloridlösung 10—12 Secunden schwimmen, so dass eine freie

---

[1]) Diese Berichte XX, 2322.

[2]) Americ. Journal of Science (3) XXXII, 349—364, sowie diese Berichte XX, 499 im Referat.

Silberfläche erhalten blieb, und nachdem nun auf diesen Platten die besonders deutlich auftretenden Farben roth und violett erzeugt waren, wurden die Silberplatten in Salpetersäure gelöst. Hierbei lösten sich die Farben in Form dünner, meist von geraden Linien begrenzter Plättchen ab und zwar das rothe Chlorsilber ebenso wie das violette mit unveränderter Farbe. Diese rothen und violetten Plättchen zeigten im durchfallenden und im reflectirten Lichte dieselbe Farbe. Hierdurch ist bewiesen, dass die Farben durch stehende Interferenzwellen erzeugt werden und zwar wird die Interferenz in derselben Weise wie bei den Farben dünner Blättchen durch die auffallenden und reflectirten Lichtwellen bewirkt.

Das nicht vom Lichte gefärbte Silberchlorür hat nach dem Ablösen von der Silberplatte durch Salpetersäure die Structur von gelben Plättchen. — Das Ablösen der Farben mit Salpetersäure ermöglicht somit deren Reindarstellung zum Zweck der Analyse.

Crone a/B., im Juni 1888.

---

413. Th. Zincke und H. Thelen: Ueber Phenylhydrazinderivate des Oxynapthochinons. II.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

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

Wie wir in diesen Berichten XVII, 1809 mitgetheilt haben, wirkt Phenylhydrazin in der Weise auf Oxynaphtochinon ein, dass der Rest $N_2HC_6H_5$ an Stelle von Sauerstoff in das eine Carbonyl eintritt und glaubten wir, von der Formel $NH_2-NH-C_6H_5$ für das Phenylhydrazin[1]) ausgehend, der entstehenden Verbindung die Formel: $C_{10}H_5\left\{\begin{array}{ll} N-NH-C_6H_5 & (\alpha) \\ OH & (\beta) \\ O & (\alpha) \end{array}\right.$ geben zu dürfen.

Gegen diese Auffassung hat bald darauf E. Fischer[2]) Bedenken erhoben, indem er geltend machte, dass viele Beobachtungen dafür sprächen, dass die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Aldehyden und Ketonen allgemein nach der Formel:

$$C_6H_5-N-NH$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$C=$$

---

[1]) Die zweite früher erwähnte Formel berücksichtigen wir nicht weiter.

[2]) Diese Berichte XVII, 2841.

zusammengesetzt seien; eine Ansicht, welche aber später wieder fallen gelassen wurde.

Auch wir haben eine derartige Constitution nicht ohne Weiteres für unmöglich gehalten und deshalb Versuche mit secundären Hydrazinen angestellt, um die Richtigkeit unserer Ansicht zu prüfen; die erhaltenen Resultate waren wenig erfreulich und sind die Versuche später auch nicht fortgeführt worden, da uns die von Zincke und Bindewald[1]) inzwischen bei dem α-Naphtochinon gemachten Beobachtungen als ausreichende Beweise für unsere Meinung erscheinen konnten.

Aus dem α-Naphtochinon entsteht, wie die Genannten fanden, durch Einwirkung von Phenylhydrazin das Benzolazo-α-Naphtol, $C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} N=N-C_6H_5 \\ OH \end{matrix} \right.$, eine Bildungsweise, welche leicht verständlich wird, wenn man als Zwischenproduct die Verbindung $C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} N-NH-C_6H_5 \\ O \end{matrix} \right.$ annimmt, nicht aber, wenn als erstes Product $C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} NH \\ | \\ NC_6H_5 \\ O \end{matrix} \right.$ entsteht.

Bei einem analogen Verlauf der Reaction hätte sich dann allerdings aus dem Oxynaphtochinon eine Dioxyazoverbindung von der Formel: $C_{10}H_5 \left\{ \begin{matrix} N=NC_6H_5\ (\alpha) \\ OH\ (\beta) \\ OH\ (\alpha) \end{matrix} \right.$ bilden sollen, was augenscheinlich nicht der Fall ist, da es in keiner Weise möglich war, zwei Hydroxylgruppen in der Verbindung nachzuweisen.

Eine Erklärung für dieses abweichende Verhalten ist leicht zu geben; die durch Wanderung des einen Wasserstoffatomes sich bildende, oben erwähnte Dioxyazoverbindung ist als solche gewiss nicht beständig, sie wird vielmehr in die Verbindung $C_{10}H_5 \left\{ \begin{matrix} N-NH\,C_6H_5 \\ O\ \ (\beta) \\ OH\ (\alpha) \end{matrix} \right.$ übergehen, in derselben Weise wie sich das Benzolazo-β-Naphtol $C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} N=NC_6H_5\ (\alpha) \\ OH\ (\beta) \end{matrix} \right.$ in die isomere Hydrazinverbindung $C_{10}H_6 \left\{ \begin{matrix} N-NH.C_6H_5\ (\alpha) \\ O\ (\beta) \end{matrix} \right.$ umwandelt[2]).

---

[1]) Diese Berichte XVII, 3026.

[2]) Die Richtigkeit dieser Auffassung des Benzolazo-β-Naphtols als β-Naphtochinonhydrazid, welche ich schon vor längerer Zeit (diese Berichte XVII, 3032) dargelegt habe, ist neuerdings von Weinberg (diese Berichte XX, 3172) in Zweifel gezogen worden. Letzterer hat aus der Azoverbindung einen Aethyläther darstellen können, macht aber über die

Ist nun die Verbiudung $C_{10}H_5\left\{\begin{array}{l}N-NHC_6H_5\ (\alpha)\\ O\ (\beta)\\ OH\ (\alpha)\end{array}\right.$ beständig, so wird man das von uns aus Oxynaphtochinon dargestellte Hydrazid durch jene Formel ausdrücken müssen; im Hinblick auf die bei β-Naphtochinonderivaten vielfach gemachten Erfahrungen erscheint eine Beständigkeit indessen wenig wahrscheinlich, die Verbindung wird in ein α-Naphtochinonderivat übergehen, in $C_{10}H_5\left\{\begin{array}{ll}N-NHC_6H_5 & (\alpha)\\ OH & (\beta)\\ O & (\alpha)\end{array}\right.$ und somit, trotz der angenommenen Wanderung des Wasserstoffatomes dieselbe Verbindung erhalten, als wenn einfach Reaction zwischen einer Carbonylgruppe und der Amidogruppe des Phenylhydrazins stattgefunden hätte.

Das Phenylhydrazid des Oxynaphtochinons reagirt, wie wir gezeigt haben, sehr leicht mit Benzaldehyd, die entstehende Verbindung ist nach der Formel $C_{39}H_{28}N_4O_4$ zusammengesetzt und verläuft die Reaction demnach in der Weise, dass 1 Mol. des Benzaldehyds unter Austritt von 1 Mol. Wasser sich mit 2 Mol. des Hydrazids verbindet. Dem Benzaldehyd ähnlich verhalten sich Acetaldehyd und Aceton, so dass wahrscheinlich alle Verbindungen, welche CO enthalten, in obiger Weise mit dem Hydrazid zu reagiren vermögen.

Eigenschaften und die Ausbeute in der betreffenden Notiz keine Mittheilung. Ich selbst habe bei der Untersuchung jenes Azonaphtols die Bildung eines Aethers nicht constatiren können, halte dieselbe aber für durchaus möglich, da das Benzolazo-β-Naphtol unter gewissen Verhältnissen als solches und nicht wie gewöhnlich als Hydrazid wird reagiren können. Bei den von Jacobson (diese Berichte XXI, 414) ausgeführten Versuchen wird man ebenfalls einen derartigen Uebergang anzunehmen haben.

Die Bildung eines Hydrazides an Stelle einer Azoverbindung ist übrigens in neuerer Zeit mehrfach beobachtet worden und steht jene Reaction nicht mehr vereinzelt da (Japp & Klingemann; R. Meyer). Dass dieselbe immer eintritt, wenn die Möglickeit der Bildung eines Hydrazids gegeben ist, scheint nach den Versuchen von Claisen und Beyer (diese Berichte XXI, 1697) nicht der Fall zu sein, man müsste denn annehmen, dass bei den von jenen Chemikern ausgeführten Condensationen zunächst die Azoform sich zurückgebildet hätte.

Umgekehrt kann durch Einwirkung eines Hydrazins eine wirkliche Azoverbindung entstehen, wie bei dem α-Naphtochinon gezeigt wurde (Zincke und Bindewald, diese Berichte XVII, 3926); auch für diese Verbindung — das gewöhnliche Benzolazo-α-Naphtol — habe ich sofort die Möglichkeit der Existenz von zwei Formen (Azoform und Hydrazidform) betont. Auf diesem Wege sind aber bis jetzt nur wenig Azoverbindungen erhalten worden; hierher zu rechnen ist wahrscheinlich das Tartrazin.

Th. Zincke.

Die beiden Wasserstoffatome, welche als Wasser bei jener Reaction austreten, stammen übrigens nicht, wie wir anfangs vermutheten, aus dem Hydrazinrest, sondern aus dem Oxynaphtochinon; und ist es jedenfalls das eine in dem Chinonring noch vorhandene Wasserstoffatom, welches in Reaction tritt. Die entstehenden Verbindungen können daher allgemein durch die Formel:

$$\begin{array}{c} C_{10}H_4 \left\{\begin{array}{ll} N_2H.C_6H_5 & \alpha \\ OH & \beta \\ O & \alpha \end{array}\right. \\ | \\ \chi'C\chi \\ | \\ C_{10}H_4 \left\{\begin{array}{ll} O & \alpha \\ OH & \beta \\ N_2H.C_6H_5 & \alpha \end{array}\right. \end{array}$$

ausgedrückt werden.

Dass diese Formel die richtige ist, ergiebt sich ganz einfach daraus, dass das Oxynaphtochinon ebenfalls mit Benzaldehyd reagirt und die dabei entstehende Verbindung dann mit Phenylhydrazin das in unserer ersten Mittheilung beschriebene Derivat giebt.

Das Condensationsproduct aus Oxynaphtochinon und Benzaldehyd bezeichnet man am besten als Benzal-dis-oxynaphtochinon; wir haben dasselbe untersucht und zugleich zur Ergänzung unserer ersten Versuche die Einwirkung von Acetaldehyd und Aceton auf das Hydrazid einer Prüfung unterworfen.

Benzal-dis-oxynaphtochinon,

$$C_{10}H_4 \left\{\begin{array}{l} O_2 \quad C_6H_5 \quad O_2 \\ OH \quad | \quad OH \\ \text{——}CH\text{——} \end{array}\right\} C_{10}H_4.$$

Diese Verbindung erhält man leicht durch Erhitzen von 1 Theil Oxynaphtochinon mit 1 Theil Benzaldehyd und 2—3 Theilen Alkohol während einiger Stunden auf 100°. Zur Reinigung zieht man das Reactionsproduct wiederholt mit heissem Alkohol aus, wobei eine geringe Menge kleiner rother Nädelchen zurückbleibt [1]). Die vereinigten alkoholischen Filtrate werden mit Natronlauge versetzt, wobei sich das Natriumsalz der Verbindung ausscheidet; durch Auskochen oder Auswaschen mit heissem Alkohol wird es von dem stets noch vorhandenen Natriumsalz des Oxynaphtochinons befreit und dann durch Säure zersetzt.

Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich, in Benzin kaum löslich; zum Umkrystallisiren

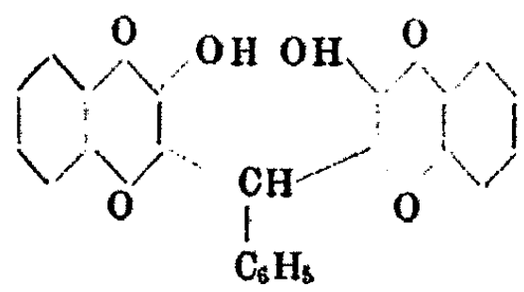
[1]) Wie Versuche von Schoch (Inaugural-Dissertation Marburg 1888) gezeigt haben, liegt in diesen Nadeln das Anhydrid der obigen Verbindung vor.

eignet sich am besten verdünnte Essigsäure oder ein Gemisch von Benzol und Benzin.

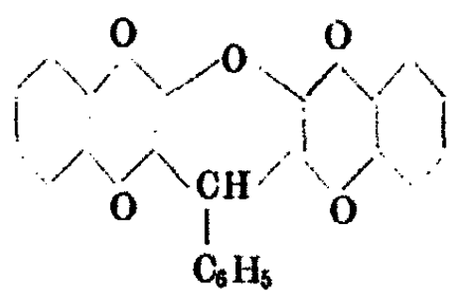
Hellgelbe, kleine Nadeln, welche bei 200° sich dunkler färben und bei 211—214° unter Schwarzwerden schmelzen [1]):

	Berechnet	Gefunden	
C	74.31	73.82	74.08 pCt.
H	3.67	3.73	3.96 »

Ueber die Constitution dieser Verbindung kann man nicht im Zweifel sein; die Condensation findet jedenfalls in dem Chinonring statt, in welchem nur noch ein β-Wasserstoffatom vorhanden ist, so dass die Constitution durch die folgende Formel ausgedrückt werden muss:



Aus dieser Formel ergiebt sich dann ohne Weiteres für das oben erwähnte Anhydrid der Ausdruck:



Claisen [2]), welcher ähnliche Condensationen mit dem β-Naphtol ausgeführt hat, erhielt stets sofort das Anhydrid, die Dihydroxylverbindung konnte er nicht beobachten. Danach will es scheinen, als ob die Anhydridbildung bei derartigen Derivaten leichter in der $\alpha\alpha$-Stellung vor sich ginge als in der $\beta\beta$-Stellung. In dem Derivat aus β-Naphtol darf man gewiss die erstere voraussetzen, in dem aus Oxynaphtochinon kann dagegen nur die $\beta\beta$-Stellung vorhanden sein.

Ob sich auch hier wie bei dem β-Naphtol zunächst ein Acetal bildet, können wir nicht entscheiden, da besondere Versuche in dieser Richtung nicht angestellt wurden.

Wird eine alkoholische Lösung des Benzal-dis-oxynaphtochinons mit Phenylhydrazin erwärmt, so scheidet sich sehr bald ein tiefrother krystallinischer Niederschlag aus, welcher in Zusammen-

[1]) Schoch, welcher die Verbindung völlig rein in Händen hatte, fand den Schmelzpunkt bei 211—212°.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 237, 261.

setzung und Eigenschaften mit der aus dem Hydrazid des Oxynaphtochinons erhaltenen Verbindung durchaus übereinstimmte.

	Berechnet	Gefunden
C	75.97	75.77 pCt.
H	4.54	4.90 »

Ueber die Constitution dieser Verbindung kann hiernach kein Zweifel herrschen.

Acetaldehyd und Oxynaphtochinonhydrazid.

Die der Benzalverbindung entsprechende Aethylidenverbindung:

$$\begin{array}{l} C_{10}H_4 \begin{cases} N_2HC_6H_5 \\ OH \\ O \end{cases} \\ | \\ CH-CH_3 \\ | \\ C_{10}H_4 \begin{cases} O \\ OH \\ N_2HC_6H_5 \end{cases} \end{array}$$

erhält man leicht aus dem Hydrazid, wenn dasselbe mit Alkohol und Acetaldehyd einige Stunden auf 100° erhitzt wird. Zur Reinigung löst man das entstehende Product in alkoholischem Kali, fällt mit etwas Essigsäure aus und krystallisirt aus Chloroform oder auch aus Anilin um.

Die Verbindung bildet kleine dunkelrothe Nädelchen, die in Alkohol kaum, in heissem Benzol und heisser Essigsäure schwer löslich sind. Bei 250° wird sie dunkel, bei 258° fast schwarz und schmilzt dann unter starkem Aufschäumen.

	Berechnet	Gefunden
C	73.65	73.32 pCt.
H	4.69	4.93 »
N	10.10	10.31 »

Aceton und Oxynaphtochinonhydrazid.

Die Einwirkung von Aceton verläuft weniger leicht wie die der beiden Aldehyde; erhitzt man mit überschüssigem Aceton einige Stunden auf 100°, so bleibt stets noch ein grosser Theil des Hydrazids unverändert.

Zur Reinigung wird ähnlich verfahren, wie bei der Aldehydverbindung und zuletzt aus Chloroform umkrystallisirt.

Kleine rothgelbe Nädelchen, welche bei 210° sich dunkelroth färben und bei 245—250° unter Aufschäumen zu einer dunkeln Flüssigkeit schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	9.86	10.26 pCt.

In wässerigem Alkali ist die Verbindung unlöslich; in alkoholischem löst sie sich leicht.

Die Bildung eines Anhydrides wurde weder bei dieser noch bei den Aldehydverbindungen beobachtet.

414. Br. Lachowicz: Ueber die Constanten des Benzols.

(Eingegangen am 23. Juni; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Reihe von Untersuchungen über das Molecularvolumen der Flüssigkeiten begonnen, die ich aber aus unvorhergesehener Ursache zur Zeit unterbrechen musste. Die Zahlen, die ich gelegentlich für Benzol erhalten habe, erlaube ich mir hier mitzutheilen. Ueber die Constanten des Benzols liegen mehrere Angaben vor. Obgleich nun diese von solchen Forschern, welchen eine Ungenauigkeit im Experimentiren nicht zugeschrieben werden kann, ermittelt worden sind, unterscheiden sich die angegebenen Werthe für einige Constanten bedeutend. Die Ursache davon besteht, glaube ich, in der nicht genügenden Berücksichtigung der Verunreinigung des Benzols mit Luft, zumal da die Gewinnung eines luftfreien Benzols für die erwähnten Bestimmungen grossen Schwierigkeiten begegnet. Was für Luftmenge von Benzol aufgelöst wird, lässt sich einfach in einem Probirröhrchen beobachten, wenn Benzol von einer Temperatur von ca. 30° rasch unter 0° abgekühlt wird. Die Erscheinung ist ganz dem Sieden des Benzols ähnlich. Das Aufkochen befreit es von der Luft nicht: es wiederholt sich dieselbe Erscheinung, wenn das Benzol von der Siedetemperatur unter 0° akgekühlt wird. Erst nach einigen Minuten starken Siedens und nur während desselben kann Benzol als luftfrei bezeichnet werden. Beim Festwerden scheidet das Benzol die ganze Luftmenge in Form von kleinen Bläschen aus, welche Eigenschaft ich als Maass der Reinheit desselben benützte. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes und Ausdehnungscoëfficienten wurde ein solches Benzol als rein angesehen, welches in ein Pyknometer oder Dilatometer eingeführt, beim Erstarren keine Luftbläschen mehr ausschied.

Die jetzigen Reinigungsmethoden des Benzols des Handels sind derart vervollkommnet worden, dass ich es für überflüssig hielt, das aus Benzoësäure dargestellte anzuwenden, da auch dieses vor Gebrauch gereinigt werden muss und die minimalen Mengen von einem fremden, jedenfalls homologen Körper, welche sich im heutigen, thiophenfreien Benzol befinden können, sind nicht im Stande die Resultate zu beeinflussen [1]), während die im Benzol aufgelöste Luft die Verdichtung desselben verursacht. Aus letzterem Grunde fällt das specifische Gewicht des Benzols um zwei Einheiten in der dritten Decimale zu

[1]) Werden die von Brühl angegebenen specifischen Gewichte für Benzol und Toluol

$$B\,\frac{20^0}{4} = 0.880,\quad T\,\frac{20^0}{4} = 0.886$$

angenommen, so kann ein Zusatz von 10 pCt. Toluol einen Unterschied des specifischen Gewichtes des Benzols erst in der vierten Decimale hervorbringen.

hoch aus. Vorsichtshalber wurde das bei einer constanten Temperatur siedende, thiophenfreie Benzol bei 0° zwischen Fliesspapier gut ausgepresst und mit metallischem Natrium getrocknet. Zwei Analysen konnten keine Verunreinigung, nicht einmal die mit Luft, constatiren.

Zur Temperaturbestimmung wurden zwei Thermometer benutzt, deren Scala 0.02° genau abzulesen erlaubte. Die Fixpunkte wurden vor Gebrauch berichtigt und das Röhrchen wurde genau calibrirt [1]). Die Temperatur wurde mit Hülfe eines Spiegels abgelesen.

Die Siedetemperatur des oben erwähnten Benzols stimmte mit den Angaben der anderen Autoren überein und namentlich wurde gefunden bei:

	$B_0 = 752$ mm,	760 mm
	80.09° (corr.)	80.39°
Nach Kopp [2])		80.40°
» Regnault [3])		80.36°
» Flink [4])		80.37°
» Brühl [5])		80.08° [6])

Die Erstarrungstemperatur wurde durch Ueberkaltung des Benzols bestimmt. Es ergab sich:

bei der Ueberkaltungstemperatur	+ 4.00°	3.20°	0.40°
als Erstarrungstemperatur . . .	5.42°	5.42°	5.41°

Wie sich aus den obigen Zahlen ergiebt, ist die Correction wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung überflüssig und das wird auch immer zutreffen, wenn ein nicht zu schmales Gefäss benutzt wird. Die obige Bestimmung wurde in einem 2.2 cm weiten Probirröhrchen ausgeführt. Die Erstarrungstemperatur und der Schmelzpunkt liegen somit

	bei 5.42°
Regnault [7]) fand	4.45°
Jungfleisch [8]) fand	3.00°
Schoop [9]) fand	5.04°
Flink [10]) fand	6.06°

[1]) Nach Kohlrausch: L. d. pr. Ph. 1884.

[2]) Pogg. Ann. 1847.

[3]) Jahr. d. Ch. 1863.

[4]) Beibl. d. Ph. 8, 262.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 200, (1880).

[6]) Auf den normalen Druck mittelst der Formel: $t^0 + 0.0375\ (760 - b)$ reducirt.

[7]) Relation des expériences pour déterminer les bois et les données phys.... 1863, II.

[8]) Jahresb. d. Ch. 1880.

[9]) Die Aenderung der Dampfdichten bei variablem Druck und Temperatur, Zürich, 1880.

[10]) Wied. Beibl. 8, 262.

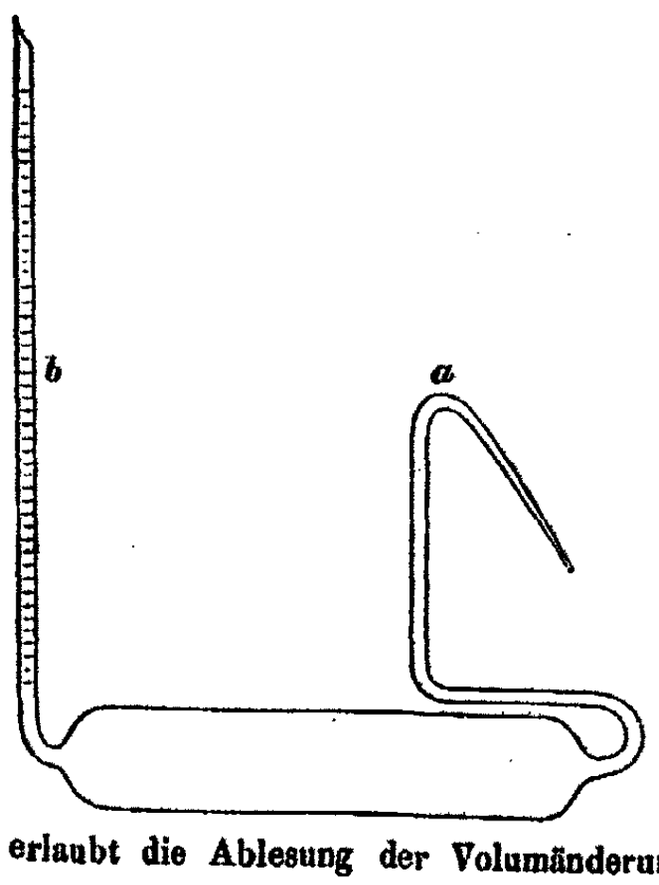
Festes Benzol schmilzt schon bei 4.84°. Unzweifelhaft ist dieser Unterschied der Verunreinigung mit Luftbläschen zuzuschreiben, die, wie oben erwähnt wurde, beim Erstarren des Benzols ausgeschieden werden. Es mag noch an dieser Stelle erwähnt werden, dass das mit Luft verunreinigte Benzol in einem Gefässe, in welchem die Bewegung der Theilchen ausgeschlossen war, bis — 4.2° im flüssigen Zustande abgekühlt werden konnte, während das luftfreie Benzol bei denselben Bedingungen nicht unter + 3°, bei manchen Versuchen nicht unter + 5° im flüssigen Zustande zu erhalten war.

Die Dichte wurde mit dem Sprengel-Ostwald'schen Pyknometer bestimmt. Die Füllung geschah in der Weise, dass das zuerst zur Hälfte mit Benzol gefüllte Pyknometer in das siedende Wasser gesenkt und die Luft durch Benzoldämpfe ausgetrieben wurde, wonach durch Abkühlung des Gefässes eine andere Portion von stark siedendem Benzol eingeführt werden konnte. Es gelingt auf diese Weise, nach einiger Uebung, ein solches Benzol ins Pyknometer einzuführen, welches beim Erstarren keine Luftbläschen mehr ausscheidet. Die nach der bekannten Formel:

$$s = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda$$

auf 4° und leeren Raum reducirte Dichte hat 0.87270 bei 24.27° betragen. Benzol, welches von der Luft nicht befreit wurde, besass bei derselben Temperatur die Dichte 0.87451.

Der Ausdehnungscoëfficient wurde in einem Dilatometer von der beistehenden Form bestimmt. Die Vortheile, die durch Benutzung desselben erlangt werden, sind folgende:



Die Füllung mit Quecksilber geschieht mit Leichtigkeit, da das gebogene, capillar ausgezogene Röhrchen *a* heberartig wirkt. Die Füllung mit der gegebenen Flüssigkeit kann ohne Luftzutritt auf die oben angegebene Weise ausgeführt werden. Die verlängerte Form des Gefässes ermöglicht die Ausgleichung der inneren Temperatur mit der äusseren in kurzer Zeit und das grosse Volumen des Dilatometers im Verhältniss zum Volumen einer Theilung im Röhrchen *b* erlaubt die Ablesung der Volumänderung mit einer Genauigkeit bis

zur fünften Decimale. Das Gefäss, sowie das Röhrchen *b* wurden genau mit Quecksilber bezw. Quecksilberfäden calibrirt. Das innere Volumen des Gefässes hat bei 5° 7.5525 ccm [1]), und das Volumen der untersten Theilung hat den 0.000049. Theil des Dilatometers bis zum ersten Theilstrich betragen.

Zur Erzielung einer constanten Temperatur wurde ein ziemlich grosses doppelwandiges Gefäss aus Zinkblech benutzt, welches mit Wasser gefüllt und mit dickem Filz umgeben war. Die Zwischenräume der Doppelwände wurden ebenfalls mit Wasser gefüllt, welches immer eine um 0.1° bis 0.2° höhere bezw. niedrigere Temperatur, als die innere, besass. In diesem Gefäss konnte die Temperatur unter stetigem Umrühren 20 Minuten lang bis 0.02° constant erhalten werden. Eine Schicht Benzols von der Dicke des Dilatometers erlangte die Temperatur der Umgebung in 5—7 Minuten, welche Zeit bei der Bestimmung berücksichtigt wurde. Zur Vermeidung der Correction wegen der herausragenden Fäden des Dilatometers und der beiden Thermometer wurden die diesbezüglichen Theile unter die Wasseroberfläche gesenkt.

Der Ausdehnungscoëfficient des Glases (3β) nach der Formel

$$3\beta = 0.000182 \frac{p'}{p} - \frac{p - p'}{p(t' - t)}$$

berechnet, hat 0.0000267 zwischen 0°—59,08° betragen. Der Ausdehnungscoëfficient des Benzols (α) wurde nach der Formel

$$\alpha = 3\beta \frac{v'}{v} + \frac{1}{v} \frac{v' - v}{t' - t}$$

berechnet, wo v und v' die abgelesenen Volumina bedeuten. Die Ablesung der letzteren geschah in den Grenzen von anderthalb bis vier Grad, für welche Intervalle der mittlere Ausdehnungscoëfficient (α) berechnet wurde. Aus diesen Zahlen wurde darnach der mittlere Ausdehnungscoëfficient für die Grenzen von 5—10°, 10—15° .... mittelst der Gleichung $\alpha = a + bt$ berechnet [2]).

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Kolumne (α) die mittleren Ausdehnungscoëfficienten für die beigefügten Temperaturen. Die zweite Kolumne (v) enthält die aus den Ausdehnungscoëfficienten berechneten Volumina. Behufs leichteren Vergleiches wurde das von Kopp [3]) für 5° angegebene Volumen als Ausgangspunkt angenommen. Die dritte $\left(\frac{g}{4^0}\right)$ enthält die Dichte, welche aus der bei 24.27° gefundenen, auf 4° und den leeren Raum reducirten, berechnet wurde.

---

[1]) Berechnet nach den Formeln in Landolt's und Börnstein's: Ch. Ph. Tabellen S. 38.

[2]) Die in der Tabelle enthaltenen Zahlen sind die mittleren aus zwei Bestimmungen.

[3]) Pogg. Ann. 1847.

In der vierten $\left(\frac{1}{g}\right)$ befinden sich die specifischen und in der fünften $\left(\frac{m}{g}\right)$ die molecularen Volumina. Zur Berechnung der letzteren wurde als Atomgewicht des Kohlenstoffs die Zahl 11.97[1]) angenommen.

t^0	α	t^0	v	$\frac{g}{4^0}$		$\frac{1}{g}$	$\frac{m}{g}$	
		0	1.00000	0.89408	0.89911 K.[2])	1.11846	87.04	86.75 K.[2])
5—6	0.0012185	5	00589	88885		12505	87.53	
6—10	11319	6	00712	88776		12641	87.66	
10—15	11561	10	01168	88376		13153	88.06	
15—20	11634	15	01752	87868	0.88357 P.P.[3])	13807	88.56	
20—25	12097	20	02344	87360	0.880 B.[4])	14468	89.08	
25—30	12371	25	02468	87255	0.87263 P.P.[3])	14607	89.19	
30—35	12384	30	03102	86718		15316	89.74	
35—40	12512	35	03740	86184		16030	90.29	
40—45	12749	40	04389	85649		16756	90.86	
45—50	13428	45	05055	85106		17502	91.44	
50—55	13599	50	05760	84539	0.84617 P.P.[3])	18289	92.05	
55—60	12417	55	06479	83968		19093	92.68	
60—65	13433	60	07140	83450		19833	93.25	
65—70	13455	65	07860	82893		20673	93.88	
70—75	13469	70	08586	82339		21449	94.51	
75—80	13429	75	09317	81784	0.81872 P.P.[3])	22273	95.15	
		80	10051	81239		23094	95.79	{95.94 S.[6]) 95.8 R.[6])
		80.39		81196		23159	95.84	

[1]) L. Meyer und K. Seubert, die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883.

[2]) Kopp, l. c.

[3]) Pisati und Paternò, Jahr. d. Ch. 1874, 368.

[4]) Brühl, l. c.

[5]) Schiff, diese Berichte XIV, 2761.

[6]) Ramsay, Jahr. d. Ch. 1879, 43.

415. A. Horstmann: Ueber die physikalischen Eigenschaften des Benzols.

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

Die interessante Abhandlung Baeyer's über die Constitution des Benzols[1]) veranlasst mich, einige Bemerkungen zu veröffentlichen, welche sich mir früher schon bei anderer Gelegenheit aufgedrängt hatten. Baeyer kommt zu dem Schlusse, dass in dem Benzol und in seinen Derivaten von gleicher Sättigung ein eigenartiges Gleichgewicht der chemischen Anziehungskräfte angenommen werden müsse, um das gesammte chemische Verhalten befriedigend zu erklären. Das Benzol ist jedenfalls von dem Hexamethylen mit ringförmiger Kohlenstoffkette durch Wasserstoffentziehung abzuleiten. Aber die von Wasserstoff befreiten Valenzen des Kohlenstoffs sind in dem Benzol nicht nach Art der Fettkörper gesättigt, weder durch gewöhnliche einfache, noch durch sogenannte doppelte oder Aethylenbindungen. In Bezug auf ihre Festigkeit steht die Benzolbindung in der Mitte zwischen jenen beiden Bindungsarten.

In gleichem Sinne lassen sich nun auch die physikalischen Eigenschaften des Benzols deuten. Nach dem Lichtbrechungsvermögen und nach der Dichte erscheint dasselbe als eine ungesättigte Verbindung, nach der Verbrennungswärme dagegen als eine gesättigte. Das gesammte physikalische Verhalten stellt also das Benzol gleichfalls in die Mitte zwischen die beiden Klassen der Fettkörper. Baeyer bemerkt mit Recht, dass die physikalische Forschung auf ihrem heutigen Standpunkte noch nicht mit gleicher Sicherheit wie die chemische über Constitutionsfragen urtheilen könne. Wenn aber nachgewiesen werden kann, dass die Schlüsse aus chemischen und physikalischen Beobachtungen übereinstimmen, so ist dies gewiss eine werthvolle Bürgschaft für die Zuverlässigkeit des Resultates, zumal in einer so schwierigen Frage, wie sie die Constitution des Benzols zu bieten scheint. Aus diesem Grunde erlaube ich mir, die Aufmerksamkeit noch einmal auf die physikalischen Eigenschaften des Benzols zu lenken.

Nach den Untersuchungen Brühl's[2]) ist es bekannt, dass die Molecularrefraction gesättigter und ungesättigter Verbindungen der Fettreihe um einen constanten Betrag für jede Aethylenbindung verschieden ist, und dass das Benzol sich an die ungesättigten Verbindungen regelmässig anschliesst. Brühl folgert daraus, dass die Constitution des Benzols durch die Kekulé'sche Formel mit drei Aethylenbindungen ausgedrückt werden müsse. Die Annahme von

[1]) Vergl. das Referat in diesem Heft der Berichte.

[2]) Vergl. diese Berichte XX, 2288 ff.

neun einfachen Bindungen gewöhnlicher Art erscheint jedenfalls mit dem Lichtbrechungsvermögen des Benzols nicht verträglich.

Was ferner die Dichte betrifft, so konnte ich vor Kurzem zeigen[1], dass bei der Aufnahme von H_2 in das Benzol oder seine Derivate das Molecularvolum stets um ebensoviel zunimmt, wie bei der Aufnahme von H_2 in eine Verbindung der Aethylenreihe, vorausgesetzt, dass die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome erhalten bleibt. Beim Uebergang zu den Grenzverbindungen, wenn der Ring sich öffnet, beobachtet man eine bedeutend grössere Volumzunahme. Diese Thatsachen scheinen gleichfalls am besten verträglich mit der Kekulé'schen Benzolformel.

Im Gegensatze hierzu steht aber das Benzol nach seiner Verbrennungswärme den gesättigten Verbindungen viel näher als den ungesättigten. J. Thomsen[2]) wollte sogar darnach eine Constitutionsformel mit neun einfachen Bindungen allein gelten lassen. Aus diesem scheinbaren Widerspruch hat sich eine heftige Polemik entwickelt, in deren Verlauf die schwachen Punkte von Thomsen's theoretischen Betrachtungen in greller Beleuchtung gezeigt worden sind[3]). Gleichzeitig ergaben andere Untersuchungen, dass die Beobachtungsmethode Thomsen's in gewissen Fällen nicht einwurfsfrei erscheint[4]). Hierdurch war die Gefahr nahe gerückt, dass das Kind mit dem Bade ausgeschüttet werde, dass werthvolle Resultate, die Thomsen begründet und die durch jene Angriffe nicht erschüttert werden, zum Schaden der Wissenschaft in Vergessenheit gerathen oder unbeachtet bleiben könnten. Zu diesen Resultaten rechne ich den Satz, dass zwischen den Verbrennungswärmen der gesättigten und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe regelmässige Unterschiede bestehen, und dass das Benzol mit seiner Verbrennungswärme sich an die Seite der gesättigten Verbindungen stellt. Um jeden Zweifel zu beseitigen, halte ich es für zweckmässig, diesen Satz noch einmal unmittelbar, ohne jede hypothetische Voraussetzung, aus zuverlässigen Beobachtungsdaten abzuleiten. Dies gelingt mit derselben Sicherheit mindestens wie für die beiden oben erwähnten Sätze über das Lichtbrechungsvermögen und das Molecularvolum.

Die Betrachtung beschränke ich im Wesentlichen auf die Kohlenwasserstoffe, weil bei diesen die einfachsten Verhältnisse zu erwarten sind. Man kann nicht mehr annehmen, wie es Thomsen versuchte, dass die Verbrennungswärme organischer Verbindungen

[1]) Diese Berichte XX, 766.
[2]) Therm. Unters. IV, 273.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 35, 181.
[4]) Stohmann, Journ. für prakt. Chem. 33, 242; 35, 136 und diese Berichte XX, 2063.

allein von der Bindungsart der Atome abhänge, nachdem sich immer überzeugender herausgestellt hat, wie grossen Einfluss diejenigen Molecularbestandtheile auf einander ausüben können, die nicht direct mit einander verbunden sind, und wie sehr dieser Einfluss mit der relativen Lage jener Bestandtheile wechselt. Es ist eine interessante Aufgabe für sich, denselben Einfluss auch in den Verbrennungswärmen nachzuweisen[1]). Zunächst handelt es sich jedoch allein um die Bindungsart des Kohlenstoffs, und daher ist es zweckmässig, andere Einflüsse möglichst auszuschliessen; dies scheint am besten zu geschehen, indem man sich auf Verbindungen beschränkt, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff keine negativen Bestandtheile enthalten. Bei structurisomeren Kohlenwasserstoffen mit gleicher Bindungsart sind in der That bisher keine Unterschiede der Verbrennungswärme nachgewiesen worden.

Die Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe aus der Fettreihe, die für den gegenwärtigen Zweck in Betracht kommen, können ohne Bedenken den Angaben von J. Thomsen[2]) entnommen werden. Denn die meisten dieser Kohlenwasserstoffe sind gasförmig, und die übrigen konnten durch einen Luftstrom ohne künstliche Erwärmung verflüchtigt und im Gaszustand verbrannt werden. Sie können daher nicht von der Fehlerquelle betroffen sein, welche nach Stohmann[3]) die Messungen Thomsen's bei schwerer flüchtigen Verbindungen gestört hat. Ueberdies verlaufen die Differenzen, auf welche es im Folgenden ankommt, mit befriedigender Regelmässigkeit. Die abweichenden Angaben von Berthelot[4]) dürfen daher bei Seite gelassen werden.

Ohne Hypothesen kann der Wärmewerth der Bindung zweier Kohlenstoffatome für sich allein nicht bestimmt werden. Man muss sich begnügen, die Unterschiede in der Verbrennungswärme zu vergleichen, welche durch eine und dieselbe Aenderung in der Zusammensammensetzung (durch den Austritt von Wasserstoff) bedingt werden, je nachdem die dabei freiwerdenden Valenzen des Kohlenstoffs sich in der einen oder andern Weise unter einander sättigen.

Wenn zwei einfach verbundene Kohlenstoffatome Wasserstoff abgeben und eine sogenannte doppelte Bindung eingehen, so ver-

---

[1]) Auf ein bemerkenswerthes Beispiel sei hingewiesen. Die Verbrennungswärmen der Fumar- und Maleïnsäure, deren Isomerie doch wahrscheinlich allein auf verschiedene Lagerung der Atome im Raume zurückzuführen ist, differiren nach Louguinine um 13.5 Cal., d. i. mehr als 4 pCt. Vergl. diese Berichte XXI, Ref. 389.

[2]) Therm. Unters. IV, 221.

[3]) Journ. für prakt. Chem. 85, 136.

[4]) Diese Berichte XIV, 1554.

mindert sich die Verbrennungswärme der betreffenden Verbindung im Gaszustand bei 18° nach Thomsen[1]) um 37.3 Cal. im Mittel. Speciell bei den Kohlenwasserstoffen ergeben sich folgende Differenzen:

Tabelle I.

		Verbrennungswärme	Differenz
Aethan . .	C_2H_6	370.4 Cal.	37.0 Cal.
Aethylen .	C_2H_4	333.4 »	
Propan . .	C_3H_8	529.2 »	36.5 »
Propylen .	C_3H_6	492.7 »	
Butan . .	C_4H_{10}	687.2 »	36.6 »
Butylen . .	C_4H_8	650.6 »	
Pentan . .	C_5H_{12}	847.1 »	39.5 »
Amylen . .	C_5H_{10}	807.6 »	
Hexan . .	C_6H_{14}	999.2 »	2×33.2 »
Diallyl . .	C_6H_{10}	932.8 »	

Die Differenzen dieser Tabelle stimmen, wie man sieht, untereinander und mit dem von Thomsen angenommenen Mittelwerthe leidlich überein. Sie betragen für einen Mindergehalt von H_2 zwischen 33.2 und 39.5 Cal. oder im Mittel 36.0 Cal. Die grösste Abweichung von dem Mittel [bei Hexan-Diallyl[2])] erhebt sich auf 0.6 pCt. der Verbrennungswärme, d. i. nicht mehr als möglicherweise die Beobachtungsfehler ausmachen können. Vermuthlich sind auch die Differenzen selbst nicht völlig constant, wie alle ähnlichen Differenzen physikalischer Eigenschaften. Aber man ist sicher berechtigt festzuhalten, dass die Verbrennungswärme um annähernd 36 Cal. sich vermindert, wenn ein Grenzkohlenwasserstoff H_2 verliert und eine einfache Bindung des Kohlenstoffs in eine doppelte verwandelt wird.

Die Umwandlung einer doppelten in eine dreifache Bindung kann in gleicher Weise verfolgt werden an einigen Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Acetylenreihe:

---

[1]) Therm. Unters. IV, 254.

[2]) Die Verbrennungswärme des Hexans ist wahrscheinlich etwas zu klein angenommen. Vergl. weiter unten.

Tabelle II.

		Verbrennungswärme	Differenz
Aethylen .	C_2H_4	333.4 Cal.	23.3 Cal.
Acetylen .	C_2H_2	310.1 »	
Propylen .	C_3H_6	492.7 »	25.1 »
Allylen . .	C_3H_4	467.6 »	
Diallyl . .	C_6H_{10}	932.8 »	2×25.0 »
Dipropargyl	C_6H_6	882.9 »	

Die Differenzen stimmen auch hier gut mit einander überein. Wenn einem Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe H_2 entzogen und die doppelte Kohlenstoffbindung in eine dreifache verwandelt wird, so vermindert sich die Verbrennungswärme um 23.3—25.1 Cal. oder im Mittel um 24.5 Cal. Bemerkenswerth ist dabei, dass das Dipropargyl, das Isomere des Benzols, sich seiner Constitution entsprechend an die beiden andern Acetylenkohlenwasserstoffe regelmässig anschliesst. Ich hebe besonders hervor, dass die Verbrennungswärme des Dipropargyls von Thomsen gleichfalls ohne künstliche Erwärmung bestimmt worden ist[1]). Diallyl wurde dagegen schwach erwärmt (auf 21°). Berthelot fand für beide Verbindungen stark abweichende Werthe, welche jedoch dieselbe Differenz geben wie Thomsen's Zahlen.

Was nun endlich die entsprechende Differenz für die Vereinigung zweier vorher nicht verbundener Kohlenstoffatome durch eine einfache Bindung betrifft, so kann diese durch Vergleichung der Verbrennungswärmen homologer Kohlenwasserstoffe ermittelt werden. Wenn man sich nämlich aus einem Molekül Methan und einem Molekül irgend einer andern Kohlenstoffverbindung je ein H entfernt und die freigewordenen Kohlenstoffvalenzen mit einander einfach verbunden denkt, so gelangt man zu der nächst höheren homologen Verbindung. Man erhält demgemäss die gesuchte Wärmedifferenz, indem man von der Summe der Verbrennungswärmen des Methan und der betreffenden andern Verbindung die Verbrennungswärme des nächst höheren Homologen abzieht. Es beträgt z. B. die Verbrennungswärme des Propans 529.2 Cal., des Methans 211.9 Cal., die Summe beider also 741.1 Cal. Die Verbrennungswärme des Butans ferner ist 687.2 Cal. Der Austritt von H_2 und die Vereinigung von C_3H_7 mit CH_3 bewirkt demnach eine Verminderung um 741.1—687.2 = 53.9 Cal. Es ist er-

[1]) Therm. Unters. IV, 76.

sichtlich, dass man zu demselben Resultat gelangt, wenn man zuerst die Verbrennungswärmen der beiden Homologen von einander abzieht (687.2 — 529.2 = 158.0) und die erhaltene Differenz weiter von der Verbrennungswärme des Methans (211.9 — 158.0 = 53.9). Diese Bemerkung macht es leicht, einen zuverlässigen Mittelwerth zu erhalten. Denn die Verbrennungswärmen homologer Verbindungen sind sehr häufig schon verglichen worden, und ältere wie neuere Untersuchungen haben übereinstimmend ergeben, dass die Differenzen aufeinanderfolgender Glieder in jeder Reihe annähernd constant und auch in verschiedenen Reihen nicht weit von einander verschieden sind, selbst wenn in der einen Reihe feste, in der andern flüssige oder gasförmige Verbindungen verglichen werden[1]). Thomsen, dessen Angaben sich auf den Gaszustand beziehen, nimmt als allgemeines Mittel 157.9 Cal. an[2]), und mit dieser Zahl stimmen auch die Differenzen bei den Kohlenwasserstoffen, die hier zunächst in Betracht kommen, befriedigend überein:

Tabelle III.

		Verbrennungswärme	Differenz
Methan	CH_4	211.9 Cal.	
Aethan	C_2H_6	370.4 »	158.5 Cal.
Propan	C_3H_8	529.2 »	158.8 »
Butan (Trimethylmethan)	C_4H_{10}	687.2 »	158.0 »
Pentan (Tetramethylmethan)	C_5H_{12}	847.1 »	159.9 »
Hexan (Diisopropyl)	C_6H_{14}	999.2 »	152.1 »
Aethylen	C_2H_4	333.4 Cal.	
Propylen	C_3H_6	492.7 »	159.3 Cal.
Isobutylen	C_4H_8	650.6 »	157.9 »
Isoamylen	C_5H_{10}	807.6 »	157.0 »
Acetylen	C_2H_2	310.1 Cal.	
Allylen	C_3H_4	467.6 »	157.5 Cal.

Die grösste Abweichung unter den Differenzen dieser Tabelle (bei Pentan-Hexan), die etwa 0.6 pCt. von der Verbrennungswärme des Hexans beträgt, liegt sicher noch in den Grenzen der Beobachtungs-

[1]) Vergl. z. B. diese Berichte XIX, Ref. 591, 594, 643; XX, Ref. 40.
[2]) Therm. Unters. IV, 246.

fehler. Denn die Einzelwerthe, aus welchen die letztere abgeleitet ist, schwanken zwischen 994.6 und 1006.0 Cal.[1]). Würde man die letztere Zahl in die obige Tabelle einsetzen, so wäre die betreffende Differenz gleich 158.9 und jede Unregelmässigkeit verschwunden[2]).

Die Differenz der Verbrennungswärmen homologer Kohlenwasserstoffe darf also annähernd constant und rund gleich 158 Cal. gesetzt werden. Daraus ergiebt sich nach dem oben Gesagten weiter, dass die Verbrennungswärme durchschnittlich um 211.9 — 158 = 53.9 oder rund 54 Cal. vermindert wird, wenn zwei Kohlenstoffatome, die vorher nicht verbunden waren, unter Austritt von H_2 durch eine einfache Bindung vereinigt werden.

Stellt man nun die Resultate zusammen, so beträgt die Verminderung der Verbrennungswärme durch den Austritt von H_2:

1. wenn zwei Kohlenstoffatome durch eine einfache Bindung vereinigt werden . . . . . = 54.0 Cal.
2. wenn eine einfache in eine doppelte Bindung umgewandelt wird . . . . . = 36.0 »
3. wenn eine doppelte in eine dreifache Bindung übergeht . . . . . = 24.5 »

Dem gleichen Unterschied in der Zusammensetzung (um H_2) entsprechen also in den drei Fällen sehr verschiedene Differenzen der Verbrennungswärmen, d. h. die ungleiche Bindungsart des Kohlenstoffs bewirkt sehr ungleich grosse Energieverluste. Die Verschiedenheit ist weit grösser, als dass sie durch Beobachtungsfehler irgend welcher Art erklärt werden könnte, zumal sie an Mittelwerthen beobachtet wird, die aus homologen Reihen abgeleitet sind. Die Tabelle III zeigt, dass die Wärmedifferenzen bei den gesättigten und den ungesättigten Kohlenwasserstoffen annähernd gleich gross sind, und die allgemeine Erfahrung verbürgt, dass dies kein Zufall ist, und dass die Gleichheit auch noch bei höheren Gliedern der Reihen bestehen wird, wo directe Beobachtungen nicht vorliegen. Dadurch wird bestätigt, dass auch die Unterschiede zwischen entsprechenden Gliedern der drei Reihen, von welchen hier die Rede ist, annähernd constant sein müssen, und die Schlüsse, welche aus einem verhältnissmässig kleinen Beobachtungsmaterial gezogen sind, gewinnen an Sicherheit.

Die angeführten Zahlen gelten zunächst nur für Kohlenwasserstoffe; wahrscheinlich bestehen aber in anderen Klassen von Verbin-

---

[1]) Th. U. IV, 58.

[2]) Die Regelmässigkeit zeigt sich, trotzdem primäre, secundäre und tertiäre Kohlenwasserstoffe ohne Unterschied verglichen sind. Bei den Alkoholen macht sich der Einfluss der Structur deutlich geltend, vermuthlich wegen der stark negativen Natur des vorhandenen Sauerstoffs. Vergl. Thomsen, Th. U. IV, 400.

dungen Differenzen in gleichem Sinne, wenn auch vielleicht von etwas verschiedenem numerischen Betrage. Thomsen hat für seine Berechnung noch andere Daten benützt. Nach seinen Annahmen wäre der Abstand zwischen der einfachen und der doppelten Bindung ungefähr ebenso gross, als zwischen der doppelten und dreifachen, während nach der obigen Zusammenstellung diese Abstände bei den Kohlenwasserstoffen 18.0 und 11.5 Cal. betragen. Auf genaue numerische Werthe kommt es indessen zunächst weniger an, als vielmehr auf die feste Begründung der Thatsache, dass wirklich bedeutende Unterschiede in einem bestimmten Sinne bestehen. Darüber scheint mir aber nach den angeführten Beobachtungen kein Zweifel möglich. Bei der einfachen Bindung zweier zuvor nicht verbundener Kohlenstoffatome wird beträchtlich mehr Energie verloren, als — nach der üblichen Ausdrucksweise — bei der Herstellung einer zweiten oder gar einer dritten Bindung zwischen denselben beiden Atomen. Die Bedeutung dieser Thatsache für unsere Ansichten über das Wesen der mehrfachen Bindung braucht hier nicht mehr näher erörtert zu werden.

Das Benzol kann nun wie andere ungesättigte Verbindungen mit gesättigteren verglichen werden, um auf diese Weise über die Bindungsart seiner Atome Aufschluss zu gewinnen. Ueber die Verbrennungswärme des Benzols herrscht aber bekanntlich noch Streit. Thomsen hat dieselbe für den Gaszustand zu 799.3 Cal. angenommen [1]) und scheint dabei zu beharren, trotzdem Stohmann [2]) gewichtige Bedenken gegen die Richtigkeit der Zahl geltend gemacht hat. Nach Stohmann wäre der richtigere Werth, in Uebereinstimmung mit Berthelot, 787.5 Cal. Der Unterschied von 11.8 Cal. ist an sich beträchtlich, aber dennoch führen beide Werthe zu demselben Resultat. Vergleicht man dieselben mit der Verbrennungswärme des Hexans, so ergiebt sich für den Austritt von $4H_2$ eine Verminderung um $999.2 - 799.3 = 199.9$ oder 4×50.0 Cal. nach Thomsen, oder um $999.2 - 787.5 = 211.7$ oder 4×52.9 Cal. nach Stohmann. — Wie oben bemerkt wurde, scheint die Verbrennungswärme des Hexans gegenüber den niedrigeren Homologen etwas zu klein angesetzt; die Differenz gegen das Benzol ist darum in Wahrheit vermuthlich noch um einige Cal. grösser.

Nun ist aber schon die kleinste dieser Differenzen, diejenige nämlich, welche sich aus Thomsen's Angaben ableitet, viel grösser, als sie nach der Kekulé'schen Formel und nach den Erfahrungen in der Fettreihe sein dürfte. Denn nach jener Formel würden beim Uebergang vom Hexan zum Benzol eine einfache und drei doppelte Bindungen geschlossen, während $4H_2$ austreten; die Verbrennungswärme müsste sich demgemäss nach den oben berechneten Constanten

[1]) Th. U. IV, 61.

[2]) Journ. f. pract. Chem. 35, 136.

um $54 + 3 \times 36 = 162$ Cal. oder durchschnittlich um 40.5 Cal. vermindern, wogegen die Verminderung thatsächlich im Ganzen mindestens 199.9 oder wahrscheinlicher 211.7 Cal., und im Durchschnitt für H_2 50 — 54 Cal. beträgt. Auch dieser Unterschied (von 40 — 50 Cal. im Ganzen) ist viel zu gross, als dass er durch irgend welche Fehler der Beobachtungen erklärt werden könnte. Es können also nach der Verbrennungswärme in dem Benzol nicht drei Doppelbindungen neben drei einfachen Bindungen gewöhnlicher Art angenommen werden, oder wenigstens bewirkt dieselbe Art der Atombindung in dem Benzol nicht denselben Energieverlust, wie in den Verbindungen der Fettreihe.

Thomsen vertritt die Ansicht, dass die Kohlenstoffatome des Benzols ausschliesslich durch einfache Bindungen zusammengehalten seien, und man kann nicht leugnen, dass diese Annahme durch die calorimetrischen Beobachtungen in bemerkenswerther Weise unterstützt wird. Es sollte darnach die Verbrennungswärme des Benzols um $4 \times 54 = 216$ Cal. kleiner sein als diejenige des Hexans, während thatsächlich $211.7 = 4 \times 52.9$ Cal. gefunden wurde. Die Verminderung beträgt also in der That sehr nahe so viel, als bei der Vereinigung von acht Kohlenstoffatomen durch vier einfache Bindungen. Es soll auch hervorgehoben werden, dass diese Uebereinstimmung weniger gut besteht, wenn man die von Thomsen adoptirten Zahlen zu Grunde legt, besser dagegen mit der Stohmann'schen Zahl oder mit demjenigen Werth, den Thomsen 1882 ohne künstliche Erwärmung bestimmt, später aber verworfen hat.

Wenn trotzdem aus anderen Gründen neun einfache Bindungen in dem Benzolmolekül nicht angenommen werden können, so steht doch zweifellos fest, dass der thatsächliche Energieverlust bei dem Uebergang von dem Hexan zum Benzol weit eher mit einfachen als mit doppelten Bindungen gewöhnlicher Art verträglich erscheint.

Nun wäre es möglich, dass die ringförmige Bindung einen viel grösseren Energieverlust bedingte als die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome, die zuvor gar nicht demselben Molekül angehörten. Alsdann könnten dennoch drei Doppelbindungen gewöhnlicher Art in dem Benzol enthalten sein. Diese Vermuthung wird durch die Erfahrungen an dem Molecularvolum, die ich vor Kurzem besprochen habe[1]), nahe gelegt; aber die vorliegenden Beobachtungen[2]) bestätigen dieselbe nicht. Louguinine[3]) hat die Verbrennungswärme des Heptans und des Hexahydrotoluols im flüssigen Zustande gemessen. Stellt man

[1]) Diese Berichte XX, 766.

[2]) Die einschlagenden Beobachtungen sind allerdings nicht zahlreich. Neue Messungen über die Verbrennungswärme der Hydrüre der Benzolkohlenstoffe und der Terpene wären sehr erwünscht, um die behandelte Frage zu fördern.

[3]) Diese Berichte XIV, 2224.

seine Zahlen mit dem von Stohmann[1]) für Toluol gefundenen Werthe zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

	Verbrennungswärme	Diff.	Molecularvolum bei 0°	Diff.
Heptan, C_7H_{16} . .	1137.5 Cal.	42.5 Cal.	142.7	16.1
Hexahydrotoluol, C_7H_{14}	1095.0 »	159.4 » = 3×53.1 »	126.6	22.2 = 3×7.4
Toluol, C_7H_8 . .	935.6 »		104.4	

Es vermindert sich also die Verbrennungswärme vom Heptan zum Toluol im flüssigen Zustande um 201.9 Cal. oder durchschnittlich um 50.5 Cal., d. i. ungefähr ebensoviel als vom Hexan zum Benzol im Gaszustand. Vom Heptan zum Hexahydrotoluol beträgt die Verminderung 42.5 Cal., und von dem Hydrür zum Toluol 3 × 53.1 Cal., im letzteren Falle also nicht weniger, sondern mehr, sofern die Beobachtungen genau sind. Somit sind auch diejenigen Bindungen des Benzols, welche bei geschlossenem Ringe entstehen, nicht mit gewöhnlichen Aethylenbindungen vergleichbar; sie bedingen mindestens ebensogrossen Energieverlust, als die ringschliessende einfache Bindung.

In den beiden letzten Spalten der obigen Zusammenstellung sind die Molecularvolume bei 0° und deren Differenzen beigefügt, um den Gegensatz zur Verbrennungswärme deutlich hervortreten zu lassen. Die Molecularvolume vermindern sich durch den Austritt von H_2 bei dem Uebergang von dem Heptan zu dem Hydrür mehr als doppelt so viel wie bei dem Uebergang von dem Hydrür zu dem Toluol. Die Ringbindung unterscheidet sich hinsichtlich der Volumänderung sehr deutlich von den Bindungen in dem Ringe, hinsichtlich der Verbrennungswärme aber nicht[2]).

[1]) Journ. für prakt. Chem. 35, 40.

[2]) Es mag hinzugefügt werden, dass derselbe Gegensatz auch in der Pyridinreihe constatirt werden kann, an den von Thomsen bestimmten Verbrennungswärmen im Gaszustand:

	Verbrennungswärme	Diff.	Molecularvolum	Diff.
Amylamin, $C_5H_{13}N$	890.6 Cal.	56.8 Cal.	113.3	16.9
Piperidin, $C_5H_{11}N$	833.8 »	158.7 » = 3×52.9 »	96.4	14.5 = 3×4.8
Pyridin, C_5H_5N .	675.1 »		81.9	

Dies sind die Thatsachen, aus welchen ich schliesse, dass das Benzol nach seinen physikalischen Eigenschaften in der Mitte stehe zwischen den gesättigten und den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe. Lichtbrechungsvermögen und Dichte verhalten sich wie bei den ungesättigten, die Verbrennungswärme dagegen wie bei den gesättigten Verbindungen. Dieser Gegensatz darf aber nicht als Widerspruch aufgefasst werden. Zwischen wohlbegründeten Thatsachen giebt es keinen Widerspruch. Unsere Auffassung ist so zu modificiren, dass sie den Gegensatz begreift, und dies geschieht durch die Annahme, dass gewisse Bindungen der Kohlenstoffatome in dem Benzol von besonderer Art sind, weder der einfachen, noch der doppelten Bindung der Fettreihe in jeder Hinsicht gleich. Das ist aber derselbe Schluss, den Baeyer aus seinen chemischen Untersuchungen gezogen hat.

Das Benzol verhält sich thatsächlich wie eine ungesättigte Verbindung, insofern es durch Addition in gesättigteren Zustand übergehen kann, wenn auch bedeutend schwieriger als die Verbindungen der Aethylenreihe. Die Kohlenstoffvalenzen sind nicht in der Weise befriedigt, wie in den Grenzverbindungen, sei es durch andere Bestandtheile, sei es durch Bindungen der Kohlenstoffatome unter einander. Dieser Umstand scheint wesentlich entscheidend für das Lichtbrechungsvermögen und die Dichte zu sein. Es stimmt damit überein, dass nach den Untersuchungen von Brühl[1]) die Terpene in Bezug auf beide Eigenschaften umsomehr sich von dem Benzol entfernen und den gesättigten Verbindungen nähern, je mehr sogenannte Parabindungen zwischen den Kohlenstoffatomen auftreten, die durch Addition nicht gelöst werden.

Die Stabilität des Benzols ist aber andererseits grösser, als bei ungesättigten Verbindungen der Fettreihe, und das entspricht dem grösseren Energieverlust bei der Bildung, welcher sich an der Verbrennungswärme erkennen lässt. Beides hängt wahrscheinlich zusammen mit der dichten Gruppirung der Atome, welche durch die ringförmige Bindung begünstigt ist. Nach neueren Ansichten[2]) erklärt sich die grosse Beständigkeit des Benzols dadurch, dass die Richtung der Affinitätskräfte oder die Gestalt der Atome gerade bei 5 oder 6 Atomen eine besonders stabile Gleichgewichtslage in einem Ringe möglich macht, während bei geringerer Atomzahl, z. B. bei 3 Atomen, Spannungen auftreten müssen, welche die Stabilität beeinträchtigen. Diese Ansicht wir durch die Verbrennungswärme des Trimethylens

[1]) Diese Berichte XXI, 145, 457.

[2]) Vergl. Baeyer, diese Berichte, XVIII, 2277; Wunderlich, diese Berichte XIX, 262 Ref.: V. Meyer und Riecke, diese Berichte XXI, 946.

bestätigt. Dieselbe beträgt nach Thomsen[1]) für den Gaszustand 499.4 Cal., nahe übereinstimmend mit einer Angabe von Berthelot. Diese Zahl ist aber grösser als die Verbrennungswärme des Propylens (492.7 Cal.), und um 529.2 — 499.4 = 29.8 Cal. kleiner als diejenige des Propans. Die Verminderung durch den Austritt von H_2 ist also noch kleiner als bei dem Uebergang von dem Propan zu dem Propylen; sie nähert sich mehr dem Unterschied zwischen Propylen und Allylen, und ist demnach weit verschieden von demjenigen Werthe, den man bei gewöhnlicher einfacher Bindung erwarten müsste. Bei der Schliessung eines Ringes aus drei Kohlenstoffatomen, wie er in dem Trimethylen angenommen wird, geht also wirklich bedeutend mehr Energie verloren, d. h. es bleibt eine grössere Spannung zurück, als bei der Schliessung des Benzolringes aus sechs Atomen.

Heidelberg, im Juni 1888.

---

416. W. Müller-Erzbach: Dissociation einiger Alaune und des essigsauren Natrons.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Wenn man die Diffusionsconstante nach Maxwell dem Quadrate der absoluten Temperatur (T) proportional annimmt, so findet man[2]) den durch die Formel $\frac{SP_1T^2}{PT_1^2}$ bestimmten Dampfdruck (S_1) des Wassers verschiedener Temperatur aus den Verdunstungsmengen (P und P_1) ebenso wie nach der statischen Methode und kann auf diese Art nach dem Wasserverlust die mittlere Temperatur mit voller Genauigkeit bestimmen. Für den Dampfdruck gesättigter Salzlösungen ergaben beide Methoden nach den von verschiedenen Seiten ausgeführten Versuchen die gleiche Uebereinstimmung[3]), eine ähnliche ergab sich für wässerige Salzlösungen und feste Salze von starker Dissociationsspannung (phosphorsaures und kohlensaures Natron), während für feste wasserhaltige Verbindungen von geringerer Spannung durch die barometrischen

---

[1]) Th. U. IV, 66.

[2]) Verh. phys. Gesellsch. Berlin VII, 5, 36.

[3]) Für die gesättigte Kochsalzlösung z. B. hatte ich bei 13.9° aus der Verdunstung constant die relative Spannung 0.74 erhalten, Harburg und Ihmori fanden später durch barometrische Messung 0.73 bei 13.7°, 0.74 bei 15.7° und 0.73 bei 17.7°, R. v. Helmholtz 0.75 für 18.7°, Tammann 0.75 für 49.2°, 0.755 für 61.7 und 0.765 für 96.5°.

Messungen zwar unter sich vielfach abweichende aber doch gegen die statisch ermittelten allgemein höhere Werthe gefunden sind. Die Ursachen dieser Abweichungen sind von mir wiederholt erörtert[1]), sie sind eine Folge der principiellen Verschiedenheit beider Messungsarten und der praktischen Schwierigkeiten bei der Ausführung. Nach der statischen Methode wird der die Wasserverdunstung aufhebende Gesammtdruck bestimmt, während die von mir angewandte dynamische Messung die unter dem constanten Gegendruck Null mit gleichmässiger Spannung entweichenden Wassermengen angiebt. Ist nun der die blosse Verdunstung oder die Zerlegung und Verdunstung aufhebende Gesammtdruck dem Anfangsdruck proportional, so müssen die Resultate übereinstimmen, in den anderen Fällen aber abweichen.

Da die Unveränderlichkeit des Drucks während der Zersetzung für die dynamische Methode unerlässliche Bedingung ist, so war es mir trotz der zahlreichen darüber bereits vorliegenden Thatsachen doch erwünscht, dieselbe in veränderter Versuchsanordnung von neuem nachweisen zu können. Durch die an anderer Stelle näher beschriebenen Versuche habe ich erstens gezeigt, dass die Werthe für die relative Spannung völlig unverändert bleiben, wenn auch der Raum, in welchem das Salz verdunstet, 300 mal grösser wird, und zweitens, dass die mit dem abgeschiedenen Wasserdampf beladene Luft den nach dem gefundenen Dampfdruck bestimmten Thaupunkt wirklich besitzt.

Einige Alaune, die ich in der gewöhnlichen Art weiter untersucht habe, ergaben bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Spannungen, und so wurde zur schnelleren Bestimmung der Dissociationsgrenzen höhere Temperatur angewandt. Von den 12 Molekülen Wasser des Kaliumalauns, $AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$, entweichen acht unter der constanten Spannung von 0.14 bei 44.8°, das neunte unter der etwas weniger constanten Spannung von 0.02 bis 0.03 bei 44.2° und drei Moleküle bleiben zurück, so dass mit Gewissheit zwei, mit Wahrscheinlichkeit drei verschiedene Grade der Verbindungsfestigkeit vom Wasser unterschieden werden müssen.

Ammoniakalaun, $AlNH_4(SO_4)_2 + 12H_2O$, lässt mit derselben Sicherheit denselben Unterschied unter den Wassermolekülen erkennen. Der Dampfdruck bei der Verdunstung der acht ersten Moleküle betrug 0.11 bei 41.3° und 0.016 bei 45.8° für das neunte.

Natronalaun, $AlNa(SO_4)_2 + 12H_2O$, und Chromalaun, $CrK(SO_4)_2 + 12H_2O$, verhielten sich dagegen ganz abweichend und liessen nur die Hälfte ihres Krystallwassers unter stärkerer Spannung entweichen. Dieselbe betrug für Natronalaun 0.88 bei 30.5° und für Chromalaun 0.49 bei 27.8°. Natronalaun zeigte dabei die von

[1]) u. a. Zeitschr. phys. Chemie II, 3, 113.

mir wiederholt beobachtete Widerstandskraft gegen die erste Zersetzung in höchst auffälliger Weise. Bei dem eben umkrystallisirten Salze blieb nämlich zwei Tage lang bei 18.5° der Dampfdruck unter 0.05, stieg dann bei 28.8° am dritten Tage auf 0.81 und war erst von da an normal, um es nachher auch bei niedrigeren Temperaturen zu bleiben.

Essigsaures Natron, $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$, hat wie das früher untersuchte essigsaure Blei alles Wasser gleichartig gebunden und lässt es bis auf den letzten Rest unter dem constanten Dampfdruck von 0.31 bei 29.8° verdunsten.

---

417. O. Widman: Ueber Acetopropylbenzol, Acetocumol und ihre Derivate.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um zu ermitteln, ob die Acetogruppe ($CH_3 . CO$) einen Einfluss auf eine in Parastellung befindliche Propylgruppe ausübt, wie mit mehreren anderen Gruppen der Fall ist, und in solchem Falle, in welcher Richtung — zur Bildung von normalem Propyl oder Isopropyl — dieser Einfluss wirkt, habe ich eine vergleichende Untersuchung über *p*-Acetopropylbenzol und *p*-Acetoisopropylbenzol ausgeführt, über welche ich unten Bericht erstatten möchte.

p-Acetopropylbenzol: $CH_3 . CH_2 . \overset{1}{C}H_2 . C_6H_4 . \overset{4}{C}OCH_3$ wurde nach dem von Claus und Wollner für die Darstellung des *p*-Xylylmethylketons beschriebenen Verfahren bereitet. 60 g ganz reines, aus Propylbromid, Brombenzol und Natrium dargestelltes Propylbenzol wurde mit 75 g Acetylchlorid beim Zugegensein von 60 g Aluminiumchlorid behandelt. Nach dem Auswaschen des Reactionsproductes mit Wasser und Ausschütteln mit Aether wurde die Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet und direct fractionirter Destillation bis auf constanten Siedepunkt unterworfen. Dabei wurden ausser unreinen Portionen 37.3 g ganz reines Keton erhalten und ausserdem 15 g unangegriffenes Propylbenzol wiedergewonnen.

Das Keton ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark aromatischem, nicht unangenehmem Geruch, welche ein spec. Gewicht von 0.9785 bei 15° C. besitzt. Der Siedepunkt, mit Normalthermometer nach Anschütz und bei 765 mm bestimmt, liegt bei 259° (auf gewöhnliche Weise aber ohne Correction und bei 760 mm

bestimmt, bei 252°). Bei der Destillation erleidet die Substanz eine wenn auch nur unbedeutende Zersetzung, indem sich Wassertropfen abscheiden und ein brauner, übel riechender, sehr hoch siedender Rückstand gebildet wird.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O$	Gefunden
C	81.48	81.44 pCt.
H	8.64	8.77 »

p-Acetocumol: $(CH_3)_2\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{4}{C}OCH_3$ wurde auf ganz dieselbe Weise aus Cumol (durch Destillation der Cuminsäure mit Kalk erhalten) dargestellt und erinnert in Allem an den eben beschriebenen Körper. Der Siedepunkt, bestimmt mit dem Normalthermometer bei 756 mm, liegt bei 252—254° (uncorr. bei 245—247°) und das spec. Gewicht ist 0.9755 bei 15° C.

	Berechnet	Gefunden
C	81.48	81.60 pCt.
H	8.64	8.67 »

In den beiden Fällen ist die Ketongruppe in die Parastellung zu der Propylgruppe eingetreten, wie aus unten zu beschreibenden Oxydationsversuchen hervorgeht. Das Acetopropylbenzol stellt einen einheitlichen Körper dar, das Acetocumol aber scheint einen zweiten Körper jedoch in sehr geringer Menge zu enthalten, da theils der Siedepunkt, wie oben erwähnt, nicht ganz scharf ist, theils zwei verschiedene Oxime daraus erhalten werden können. Indessen ist auch dieser zweite Körper ein Paraderivat, wie ich in einer folgenden Mittheilung näher nachweisen werde.

Oxim des Acetopropylbenzols:

$$CH_3.CH_2.\overset{1}{C}H_2.C_6H_4.\overset{4}{C}\begin{cases}NOH\\CH_3\end{cases}$$

Das Acetopropylbenzol wurde in alkoholischer Lösung mit überüberschüssigem, freiem Hydroxylamin einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach Verdampfen des Alkohols und Waschen des erstarrten Reactionsproductes mit Wasser wurden bei der Krystallisation aus Petroleumäther grosse, wohl ausgebildete, farblose, rhomboïdale, äusserst leicht lösliche Tafeln erhalten. Die Verbindung schmilzt constant, aber langsam bei 43—44°, wenn die Substanz geschmolzen in das Capillarrohr eingeführt worden ist und dann darin erstarrt. Wird sie aber in fester Form ins Rohr eingeführt, so fällt zuweilen der Schmelzpunkt beträchtlich höher (bei etwa 52—54°) aus, ohne beim Umkrystallisiren noch weiter zu steigen. Lässt man indessen ein solches Präparat im Rohre erstarren und bestimmt dann den Schmelzpunkt wieder, so findet man ihn auch in diesem Falle bei 43° bis 44° liegend.

	Ber. für $C_{11}H_{15}NO$	Gefunden
C	74.57	74.34 pCt.
H	8.48	8.50 »
N	7.91	7.99 »

Obwohl ich die Verbindung öfters dargestellt und vielmals umkrystallisirt habe, so fand ich doch nie irgend eine Ursache die Anwesenheit eines zweiten Körpers anzunehmen.

Oxim des Acetocumols: $(CH_3)_2\overset{1}{C}H.C_6H_4.\overset{4}{C}\begin{cases}NOH\\CH_3\end{cases}$

Auf dieselbe Weise dargestellt krystallisirt die Verbindung aus Petroleumäther in vierseitigen, rhombischen Tafeln, welche bei 70—71° langsam schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	74.57	74.35 pCt.
H	8.48	8.82 »
N	7.91	7.94 »

In den Mutterlaugen befindet sich stets ein geruchloses, farbloses Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Im Exsiccator liess ich es einen Monat lang zusammen mit einigen kleinen Krystallen von dem krystallisirten Ketoxim unter häufigem Umrühren stehen, ohne dass ich eine Neigung zum Erstarren beobachten konnte. Die Menge des gebildeten Oels entspricht etwa 10 — 15 pCt. des angewendeten Acetocumols. Diese ölförmige Verbindung ist selbst ein Oxim und der Analyse nach mit dem eben beschriebenen isomer. Sie stellt aller Wahrscheinlichkeit nach ein geometrisches Isomeres des Acetocumoloxims dar, wie ich in einer folgenden Mittheilung näher nachweisen werde.

Acetopropylbenzolhydrazon, dargestellt auf die gewöhnliche Weise mit Phenylhydrazinacetat, krystallisirt aus warmem Petroleumäther, worin es leicht löslich, in gelbweissen sechsseitigen, beilförmigen Tafeln, welche bei 92° schmelzen, sich aber sehr bald unter Bildung eines rothen Oeles total zersetzen.

Acetocumolhydrazon scheidet sich aus Petroleumäther in schönen, farblosen oder gelblichen ziemlich dicken, länglichen, sechsseitigen Tafeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 81 — 82°. Zufolge der grossen Zersetzlichkeit konnte weder diese noch die isomere Verbindung analysirt werden.

Nitroacetopropylbenzol: $CH_3.CH_2.\overset{1}{C}H_2.C_6H_3\begin{cases}\overset{2}{N}O_2\\\overset{4}{C}OCH_3\end{cases}$

1 Theil Acetopropylbenzol wurde tropfenweise in eine Mischung von 5 Theilen rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.53) und

5 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei 0° eingeführt. Nach Verdünnen mit Schnee und Wasser wurde das ausgefällte Oel in Aether gelöst, die Lösung successive mit Wasser, verdünnter Natriumcarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann der Aether abdestillirt. Auf diese Weise wurde ein gelbliches Oel erhalten, das auf keine Weise in feste Form gebracht werden konnte. Es stellt die Verbindung von oben angegebener Zusammensetzung dar.

Nitroacetocumol: $(CH_3)_2\overset{1}{C}H\,.\,C_6H_3\begin{cases}\overset{3}{N}O_2\\ \overset{4}{C}OCH_3\end{cases}$

Behandelt man das Acetocumol auf ganz dieselbe Weise, so erhält man ein Oel, welches beim Abkühlen und Reiben mit ein wenig Petroleumäther nach einiger Zeit allmählich erstarrt. Die feste Masse wird durch starkes Pressen von einem eingemengten Oel befreit und dann aus einer Mischung von Petroleumäther und einer sehr kleinen Menge Benzol umkrystallisirt. Dabei scheidet sich das Nitroketon in langen vierseitigen plattgedrückten Prismen mit Domen ab, welche bei 49° schmelzen und sich in Petroleumäther schwer, in Benzol aber äusserst leicht lösen.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$	Gefunden
C	63.77	63.47 pCt.
H	6.28	6.89 »
N	6.76	7.18 »

Oxim des Nitroacetopropylbenzols:

$$CH_3CH_2\,.\,\overset{1}{C}H_2\,.\,C_6H_3\begin{cases}\overset{3}{N}O_2\\ \overset{4}{C}\begin{cases}=NOH\\ CH_3\end{cases}\end{cases}$$

Wenn das Nitroacetopropylbenzol eine Stunde mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin erwärmt wird und dann der Alkohol verdampft, so erstarrt das abgeschiedene Product gleich beim Erkalten. Zur Reinigung wurde es aus Benzol oder einer Mischung von Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt. Die Substanz ist nämlich in Petroleumäther schwer und in Benzol leicht löslich. Enthält die Lösung ziemlich viel Benzol, so erhält man sehr schöne, glänzende, grosse, dicke Prismen, welche an der Luft sehr bald undurchsichtig und matt werden, indem sie deutlich Krystallbenzol verlieren. Ist aber viel Petroleumäther und nur wenig Benzol zugegen, so schiesst der Körper in langen, zu Ballen vereinigten, spitzigen Nadeln an. Der Schmelzpunkt liegt nach dem Wegschaffen des Benzols bei 86°.

Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_3$		Gefunden
C	59.46	59.16 pCt.
H	6.31	6.38 »
N	12.61	12.95 »

Um genau zu prüfen, ob bei irgend einer von den Operationen, durch welche man zu dieser Verbindung gelangt ist, eine wenn auch nur höchst unvollkommene Umlagerung der normalen Propylgruppe des Propylbenzols in Isopropyl stattgefunden hat, habe ich eine ziemlich grosse Menge von diesem Nitrooxime dargestellt und das dabei erhaltene Product einer Reihe systematisch geordneter, fractionirter Krystallisationen unterworfen. Es war nämlich von besonderem Interesse zu erfahren, ob das Product eine wenn auch nur geringe Menge von dem bei 116° schmelzenden (siehe unten), isomeren Isopropylderivate enthielte, da man Grund hat anzunehmen, dass die Acetylgruppe, welche bei den Substitutionsvorgängen z. B. bei den Nitrirungen entschieden wie eine negative Gruppe wirkt, die in Parastellung befindliche Propylgruppe derart beeinflusse, dass diese eine gewisse Neigung zur Umlagerung in Isopropyl bekommt.

Indessen zeigte es sich, dass nach 8 auf einander folgenden Umkrystallisationen der Schmelzpunkt ganz unverändert bei 86° lag und dass auch aus den Mutterlaugen bei einer beträchtlichen Menge Umkrystallisationen nur das normale Propylderivat erhalten werden konnte.

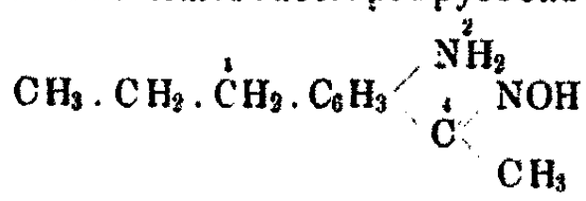
Uebrigens verdient vielleicht bemerkt zu werden, dass die ganz reine Verbindung unter Umständen freiwillige Zersetzung erleiden kann. Ein 8-mal umkrystallisirtes Präparat, welches 1 bis 2 Monate in einem verschlossenen Präparatrohre aufbewahrt worden war, hatte sich nämlich nach dieser Zeit in eine schmierige, halbflüssige, gelbweisse Masse, welche stark nach Cyanwasserstoff roch, umgewandelt. Wahrscheinlich hing dies von noch vorhandenem Krystallbenzol ab, weil ich andere jedoch ganz verwitterte Proben ebenso lange sowohl in geschlossenen als in offenen Gefässen aufbewahrt habe, ohne Zersetzung zu bemerken.

Oxim des Nitroacetocumols: $(CH_3)_2\overset{1}{C}H . C_6H_3 \begin{cases} \overset{2}{N}O_2 \\ \overset{4}{C}{=}NOH \\ CH_3 \end{cases}$

Die Verbindung krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther in schönen, farblosen, glänzenden Krystallen, welche bei 116—117° schmelzen. Sie ist sogar in siedendem Petroleumäther fast unlöslich, löst sich aber leicht in warmem Benzol. Die Krystalle enthalten kein Krystallbenzol.

	Berechnet	Gefunden
C	59.46	59.53 pCt.
H	6.31	6.64 »
N	12.61	12.95 »

Oxim des Amidoacetopropylbenzols:



Das Oxim des Nitroacetopropylbenzols wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und dazu eine Lösung der 10fachen Menge Ferrosulfat allmählich zugesetzt, während die Lösung durch Zugiessen von Natronlauge immer alkalisch gehalten wurde.

Das Ferrohydrat oxydirt sich sofort. Nach Filtriren wurde mit Essigsäure angesäuert, welche einen voluminösen, gallertartigen, aus freien Nadeln bestehenden Niederschlag hervorruft.

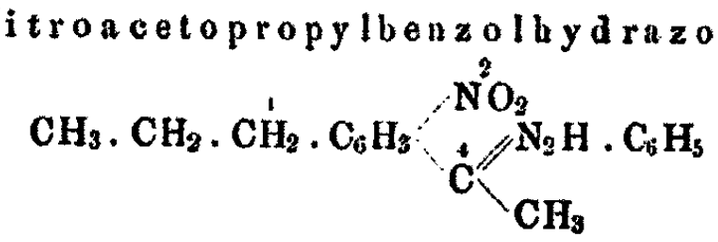
Die Verbindung krystallisirt langsam aus verdünntem Alkohol in schönen, gelben Prismen, leichter aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther, woraus sie sich in kleinen Krystallballen abscheidet. Der Körper ist in Alkohol und in Benzol leicht löslich, in siedendem Petroleumäther so gut wie unlöslich und schmilzt bei 116—117°.

	Ber. für. $C_{11}H_{16}N_2O$	Gefunden
N	14.58	14.55 pCt.

Oxim des Amidoacetocumols.

Die Reduction der entsprechenden Nitroverbindung wurde wie eben beschrieben ausgeführt. Bei dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure fiel ein Oel aus, das langsam zu kleinen, langgestreckten Prismen erstarrte. Bei der Krystallisation aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther erwies es sich, dass ein Theil sehr schwerlöslich war und ziemlich hoch, über 130° schmolz, während der grösste Theil leicht löslich war und bei 94—95° schmolz. Bei dem Digeriren mit Ligroïnbenzol bleibt der hochschmelzende Theil ungelöst und kann abfiltrirt werden. Dann krystallisirt das Oxim in schönen, zu Ballen vereinigten, prismatischen Krystallen, welche constant, aber langsam bei 95° schmelzen.

Nitroacetopropylbenzolhydrazon:

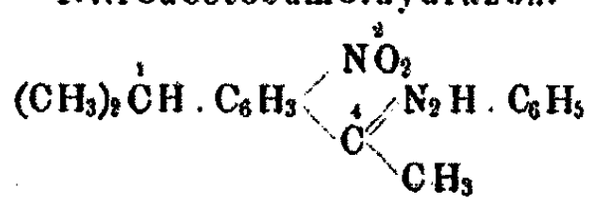


Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in rothen, feinen, platten Nadeln, welche bei 138—139° schmelzen. Sie ist auch in siedendem

Alkohol ziemlich schwer löslich und kann längere Zeit aufbewahrt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

	Ber. für $C_{14}H_{19}N_3O_2$	Gefunden
C	68.68	69.05 pCt.
H	6.40	6.82 »
N	14.14	14.40 »

Nitroacetocumolhydrazon:



Aehnelt in allen Beziehungen ganz dem normalen Propylderivate und schmilzt auch bei derselben Temperatur: 138°.

	Berechnet	Gefunden
C	68.68	69.29 pCt.
H	6.40	7.29 »
N	14.14	14.34 »

Diese Zahlen stimmen zwar nicht ganz gut. Dies hängt aber wahrscheinlich nur davon ab, dass sich die analysirte Substanz, welche ein Paar Monate an der Luft aufbewahrt war, ein wenig zersetzt hatte. Sie war auch etwas klebrig.

Oxydationsversuche.

Um eine ergiebige Methode für die Darstellung der Propylbenzoësäure zu finden, habe ich mehrere Versuche das Acetopropylbenzol zu oxydiren angestellt.

In stark alkalischer Lösung (20 Theile 25procentiger Natronlauge) wird das Keton in der Wärme von Kaliumpermanganatlösung äusserst leicht oxydirt. Das Chamäleon wird sofort entfärbt und die Entfärbung geht ununterbrochen und schnell bis auf einen bestimmten Punkt fort. In dem Reactionsproducte habe ich nur Terephtalsäure gefunden.

Von blosser Kaliumpermanganatlösung wird das Keton sogar in der Wärme nur äusserst langsam oxydirt. Das Oxydationsproduct besteht auch in diesem Falle aus Terephtalsäure. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht keine Säure über.

Bei der Oxydation mit gewöhnlicher Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.2) bildet sich neben einer grösseren Menge Terephtalsäure auch etwas Propylbenzoësäure. Ein grosser Theil des Reactionsproducts besteht jedoch aus einem gelben schmierigen Harz. Die Ausbeute von Propylbenzoësäure vermehrt sich aber, je schwächere Salpetersäure angewendet wird. Das folgende Verfahren eignet sich sehr gut für die Darstellung der Propylbenzoësäure.

3 g Acetopropylbenzol wurden mit 100 ccm Salpetersäure von 1.07 specifischem Gewicht (1 Vol. gewöhnlicher verdünnter Salpetersäure und 2 Vol. Wasser) am Rückflusskühler etwa 10 Stunden gekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich lockere Krystallmassen aus. Um die gebildete Säure zu reinigen, wurde der Inhalt des Kolbens mit Wasserdämpfen destillirt, so lange als etwas noch überging. Die Säure condensirte sich in fester Form in dem Rohre. Das Destillat wurde mit Kali neutralisirt, wobei besonders in den ersten Fractionen ein aus unzersetztem Ketone bestehendes Oel ungelöst blieb. Dieses Oel wurde durch Eindampfen des Destillats bis auf ein kleines Volum entfernt. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure übersättigt und die ausgefällte Säure gewaschen und getrocknet (1.5 g). Darauf wurde sie in Benzol gelöst, woraus sich nach Zusatz von Petroleumäther schöne breite Nadeln leicht abschieden (1.25 g).

Die Säure stimmt in allen ihren Eigenschaften mit *p*-Propylbenzoësäure $CH_3.CH_2.\overset{1}{C}H_2.C_6H_4.\overset{4}{C}OOH$ überein, welche H. Körner[1]) durch die wesentlich auf dieselbe Weise durchgeführte Oxydation des Dipropylbenzols erhielt. Den Schmelzpunkt fand ich jedoch bei 141° liegend, während Körner den Schmelzpunkt 140° und Paternò und Spica[2]) 138—139° (das Präparat aus Propylisopropylbenzol dargestellt) angeben.

Da die Bereitung des Acetopropylbenzols nur durch solche Reactionen verläuft, welche sehr befriedigende Ausbeuten ergeben und nicht besonders schwer auszuführen sind, was weder von der Bereitung des Dipropylbenzols noch von derjenigen des Propylisopropylbenzols gesagt werden kann, so dürfte dieses Verfahren künftighin das empfehlenswertheste zur Darstellung dieser schwer zugänglichen Säure sein.

Bei der Oxydation des Nitroacetopropylbenzols mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung auf die gewöhnliche Weise habe ich eine Säure bekommen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, sich in heissem Wasser ziemlich leicht löst und daraus in langen, farblosen, im Licht aber sich braun färbenden, glänzenden, bei 113° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Hierdurch erweist sich der Körper mit der von H. Körner bei der directen Nitrirung der Propylbenzoësäure erhaltenen Säure identisch. Diesen beiden Bildungsweisen nach kann die Säure nichts anderes als *m*-Nitro-*p*-Propylbenzoësäure:

$$C_6H_3\left\langle\begin{array}{ll} CH_2.CH_2.CH_3 & (4) \\ NO_2 & (3) \\ COOH & (1) \end{array}\right.$$

sein. Dass nicht hier wie bei der Oxydation des Acetopropylbenzols

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 228.
[2]) Diese Berichte X, 1746.

die Propylgruppe in der stark alkalischen Lösung oxydirt wird, hängt natürlicherweise von der schützenden Einwirkung der in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe ab.

Uebrigens habe ich ganz dasselbe Resultat bei der in gleicher Weise durchgeführten Oxydation des Oxims des Nitroacetopropylbenzols bekommen.

Ob sich in den Oxydationsproducten dieser beiden Nitroverbindungen auch die Metanitrooxyisopropylbenzoësäure befindet, habe ich noch nicht näher untersucht, da die Trennung dieser Säure von der Nitropropylbenzoësäure mit mehreren Schwierigkeiten verbunden ist.

Schliesslich habe ich auch das Nitroacetocumol in stark alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt, um seine Constitution ganz klar zu legen. Dabei habe ich aus dem Reactionsproducte theils die bei 159° schmelzende *m*-Nitrocuminsäure, theils die von mir früher beschriebene bei 191° schmelzende *m*-Nitrooxyisopropylbenzoësäure isoliren können, woraus ganz deutlich hervorgeht, dass sich die Ketongruppe in der Parastellung, die Nitrogruppe aber in der Orthostellung hinsichtlich der Isopropylgruppe befindet.

Was nun die Frage betrifft, ob die Ketongruppe eine Einwirkung auf die in der Parastellung befindliche Propylgruppe ausübt, so hat die oben beschriebene Untersuchung zunächst ergeben, dass bei den angewendeten Reactionen keine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe stattfindet. Aus vorher entwickelten Gründen ist es indessen zu erwarten, dass die Ketongruppe wie andere saure Gruppen (z. B. CHO und COOH) zur Bildung von Isopropyl prädisponiren würde.

Aus dem gewonnenen, negativen Resultate aber zu schliessen, dass dies nicht der Fall sei oder dass überhaupt keine Einwirkung auf die Propylgruppe von Seiten der Ketongruppe ausgeübt werde, wäre ohne Zweifel voreilig, da das einzige, was man daraus in der That schliessen kann, ist, dass die Ketongruppe nicht einen so starken Einfluss in der erwähnten Richtung ausübt, dass sie unter den innegehaltenen Verhältnissen im Stande wäre eine Umlagerung zu bewirken. Hierbei ist nämlich besonders zu bemerken, dass eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe nie constatirt worden ist, wenn eine Gruppe, wie das bei der Darstellung des Acetopropylbenzols der Fall ist, direct in die Parastellung zu der Propylgruppe eingeführt wird, wenn auch dieselbe Gruppe sonst auf die Propylgruppe sehr kräftig wirkt. So bildet sich nur Propylbenzoësäure beim Behandeln des *p*-Brompropylbenzols mit Natrium und feuchter Kohlensäure[1]) und nur *p*-Isocymol bei der Einwirkung des Natriums auf Jodmethyl

[1]) R. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] 34, 102.

und *p*-Bromcumol[1]). Was aber den Nitrirungsprocess anbetrifft, so kennt man zwar einen Fall, wo eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe während des Nitrirungsprocesses stattgefunden hat, ohne dass die in Parastellung befindliche Gruppe davon berührt worden ist, es ist das der Uebergang der Cumenylacrylsäure beim Nitriren in die *o*-Nitropropylzimmtsäure. Dies zeigt nun freilich, dass die Verhältnisse solche sein können, dass die Behandlung mit rauchender Salpetersäure eine Umlagerung hervorruft, wenn die vorhandene Gruppe es besser mit der anderen Modification der Propylgruppe aushält, als mit der, welche zugegen ist.

Indessen gilt dies ganz gewiss nicht immer, denn bei der Nitrirung der Propylbenzoësäure hat Körner nur die Nitropropylbenzoësäure und keine Nitrocuminsäure erhalten, obwohl die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl stark prädisponirt. Nach meiner Meinung wirkt der Nitrirungsprocess nur dann befördernd auf die Umlagerung der Propylgruppe, wenn die Nitrogruppe Neigung hat, gerade in die Stelle, wo sich die Propylgruppe befindet, einzutreten, in welchem Falle sie ja störend auf die Configuration der Propylgruppe einwirken muss — und aus gewissen, bei einer anderen Gelegenheit zu entwickelnden Gründen wahrscheinlich auch nur dann, wenn eine Umlagerung von Isopropyl in Propyl in Frage kommt.

Die Frage, ob die Acetogruppe eine Einwirkung auf die in der Parastellung vorhandene Propylgruppe ausübt, muss somit als noch offen betrachtet werden.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1888.

---

418. M. Guthzeit und O. Dressel: Ueber Dicarboxylglutarsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Gelegentlich des Studiums der Wechselwirkung zwischen Chloroform und Natriummalonsäureester, das der eine von uns in Gemeinschaft mit M. Conrad ausführte[2]), wurde aus dem Dicarboxylglutaconsäureester mittels nascenten Wasserstoffs eine Säure von der Zusammensetzung $CH(COOH)_2 . CH_2 . CH(COOH)_2$ erhalten und als Dicarboxylglutarsäure bezeichnet.

---

[1]) Jacobsen, diese Berichte XII, 430.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 222, 249.

Analog der grossen Verwerthung, welche der Malonsäureester zu synthetischen Versuchen gefunden hat, versprach der Tetraäthylester obiger Säure, welchen man auch als Methylendimalonsäureester auffassen kann, ebenfalls ein dankbares Arbeitsgebiet zu bilden. Von diesem Gedanken ausgehend, beschäftigten wir uns seit längerer Zeit mit der Auffindung einer bequemen Gewinnungsmethode des genannten Esters.

Aus dem Dicarboxylglutaconsäureester gelang es uns durch mehrfach variirte Reductionsversuche in saurer Lösung direct den gewünschten Ester zu erhalten, doch waren die Ausbeuten noch wenig befriedigend und die Operationen langwierig und umständlich. Das Nähere über diese Versuche soll an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Erst in letzter Zeit ist es uns gelungen, eine Methode zu finden, die es gestattet, den Dicarboxylglutarsäureester leicht in grösserer Menge herzustellen, so dass er als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche dienen kann.

In äusserst glatter und leichter Weise setzt sich Methylenjodid im Sinne folgender Gleichung mit Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung um:

$$CH_2J_2 + 2\,CHNa(COOC_2H_5)_2$$
$$= CH(COOC_2H_5)_2 . CH_2 . CH(COOC_2H_5)_2 + 2\,JNa.$$

Die Ausbeute an reinem, bei 15 mm Druck ohne jede Zersetzung zwischen 200 und 203° siedendem Ester beträgt 70—80 pCt. der Theorie. Derselbe bildet ein ziemlich dickflüssiges, wasserhelles Oel vom spec. Gew. 1.116 bei 15°. Die Analysen gaben auf die Formel $C_{15}H_{24}O_8$ stimmende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	54.22	53.80	54.09 pCt.
H	7.23	7.46	7.11 »

Bei der Verseifung mit heisser, concentrirter Kalilauge, Bereitung des unlöslichen Baryumsalzes, Zersetzung desselben mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Verdunstenlassen des Filtrates bei Zimmertemperatur bildet sich Dicarboxylglutarsäure, die bei 168—170° unter Kohlensäureentwickelung schmilzt und schliesslich in Glutarsäure übergeht. Dadurch ist jeder Zweifel an der Constitution dieses Esters beseitigt.

Zu erwähnen ist, dass Perkin[1]) durch Condensation von Formaldehyd mit Malonsäureester einen Körper erhalten und als Propantetracarbonsäureester bezeichnet hat, welcher identisch mit Dicarboxylglutarsäureester ist. Ebenso hat Kleber[2]) bei seinem eingehenden Studium

[1]) Diese Berichte XIX, 1055.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 246, 97.

der Einwirkung von Chlormethyläther auf Natriummalonsäureester neben anderen Producten eine mit der Dicarboxylglutarsäure identische Säure, welche er Methylendimalonsäure nennt, dargestellt, ihre Salze näher untersucht und auch den Tetraäthylester beschrieben, wobei er zugleich constatirt hat, dass derselbe in ätherischer Lösung 1 Atom Natrium aufnimmt, das sich durch Alkyle ersetzen lässt. Von einer weiteren Bearbeitung dieses Esters haben aber Kleber und Perkin abgesehen und uns in liebenswürdigster Weise das nähere Studium desselben überlassen. Wir hoffen, bald ausführlich über die Resultate berichten zu können, und veröffentlichen vorstehende kurze Mittheilung nur, um uns das Arbeitsgebiet für einige Zeit zu sichern.

Versuche über die Einwirkung von Methylenjodid auf substituirte Natriummalonsäureester sind gleichfalls von uns in Angriff genommen worden.

Leipzig. Universitätslaboratorium I.

---

419. C. Schotten: Die Umwandlung des Piperidins in δ-Amidovaleriansäure und in Oxypiperidin.

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

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. Juni vom Verfasser.)

An der Constitution des Piperidins als eines ringförmig angeordneten Pentamethylenimins wird heutzutage kaum Jemand noch zweifeln. Das Piperidin ist zu Pyridin oxydirt worden [1]), es ist durch Reduction des Pyridins dargestellt worden [2]), und es ist endlich aus Pentamethylendiamin durch Abspaltung von Ammoniak erhalten worden [3]). Wenn ich trotzdem eine Untersuchung, welche vor Jahren [4]) in der Absicht angefangen wurde, einen Beitrag zur Kenntniss der Constitution des Piperidins zu liefern, fortgesetzt habe, so ist es desshalb geschehen, weil die eigenthümliche Art der Umsetzung, welche das Piperidin in den früher schon berührten und im Folgenden weiter ausgeführten Reactionen erleidet, und weil die bei dieser

---

[1]) Königs, diese Berichte XII, 2341; A. W. Hofmann, diese Berichte X, 984 u. XVI, 586; Schotten, diese Berichte XV, 427.

[2]) Ladenburg, diese Berichte XVII, 156 u. 388.

[3]) Ladenburg, diese Berichte XVIII, 2956 u. 3100.

[4]) Schotten, diese Berichte XVI, 643 u. XVII, 2544.

Umsetzung resultirenden Producte ein gewisses Interesse beanspruchen. Die in Rede stehenden Umsetzungsprocesse, welche nach ihrer Durchführung zur Aufklärung der Constitution des Piperidins führen sollten, finden also jetzt, nachdem diese Constitution bekannt geworden ist, eben durch diese Kenntniss ihre richtige Interpretation.

In der erwähnten Untersuchung wurde das Piperidin der Behandlung mit oxydirenden Agentien unterworfen, nachdem ihm sein basischer Charakter durch Einführung eines Säureradicals an die Stelle des Imidwasserstoffs genommen worden war. Das Ergebniss dieser Oxydationen, zu welchem ich damals gekommen war, waren substituirte, gesättigte und nicht ringförmig angeordnete Amido- oder Imidosäuren, aus welchen sich durch Abspaltung des an Stelle des Imidwasserstoffs substituirten Säureradicals Amido- oder Imidosäuren gewinnen liessen, in welchen keine ringförmige Bindung mehr vorhanden, welche vielmehr die bei der gegebenen Anzahl von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen höchste mögliche Anzahl von Wasserstoffatomen enthielten. In dieser Weise wurde aus dem Urethan $C_5H_{10}N.CO_2C_2H_5$ durch Oxydation mit Salpetersäure die Säure $C_4H_8O_2N.CO_2C_2H_5$ und nachher ihr Spaltungsproduct $C_4H_9O_2N$ erhalten, aus dem Benzoylpiperidin $C_5H_{10}N.C_7H_5O$ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat die Säure $C_5H_{10}O_2.N.C_7H_5O$ und nachher als Spaltungsproduct $C_5H_{11}O_2N$. Die zuletzt aufgeführte Säure, damals Homopiperidinsäure genannt, enthält noch sämmtliche Kohlenstoffatome des Piperidins; sie unterscheidet sich von demselben in der procentischen Zusammensetzung nur durch den Mehrgehalt von zwei Atomen Sauerstoff [1]).

Die Constitution der eben erwähnten Säuren wurde damals nicht aufgeklärt; vielmehr ist die Frage, ob diese Säuren Amido- oder Imidoverbindungen seien, bisher offen geblieben, die Frage also, ob bei der Oxydation die Einführung der beiden Sauerstoffatome und damit die Trennung des Ringes an dem Stickstoffatom erfolgt, um eine Amidosäure $H_2C<\begin{matrix}CH_2.CH_2.NH_2\\CH_2.CO.OH\end{matrix}$ zu liefern, oder aber, ob die Trennung irgendwo zwischen zwei Kohlenstoffatomen vor sich geht, so zwar, dass eine Imidosäure, etwa von der Constitution

$$\begin{matrix}CH_3.CH_2.CH_2\\HO.OC.CH_2\end{matrix}>NH$$

entstände.

---

[1]) Die analogen Verbindungen wurden aus dem, dem Piperidin homologen, Coniin oder Propylpiperidin erhalten; nur entstand bei der Oxydation des Benzoylconiins mit Kaliumpermanganat neben der Säure $C_8H_{17}O_2N$ noch die α-Amidovaleriansäure. Vergl. Schotten, diese Berichte XV, 1947; Schotten und Baum, diese Berichte XVII, 2548; Baum, diese Berichte XIX, 500.

Durch die vorliegende Untersuchung nun ist diese Frage beantwortet worden; die Homopiperidinsäure, $C_5H_{11}O_2N$, hat sich als Amidosäure ausgewiesen; sie ist die bisher noch nicht bekannt gewesene δ-Amidovaleriansäure; die Trennung des Piperidinkerns bei der Oxydation ist mithin am Stickstoffatom erfolgt.

Die Gründe, welche mich zwingen, in der Homopiperidinsäure eine Amidgruppe anzunehmen, sind folgende:

1) Die bei der Oxydation von substituirten Piperidinen entstehenden substituirten Homopiperidinsäuren enthalten noch ein Wasserstoffatom am Stickstoff, denn sie bilden bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid durch Abspaltung von Wasser sogenannte innere Anhydride oder Lactame:

$$C_4H_8 < \begin{matrix} CO.OH \\ NH.R \end{matrix} - H_2O = C_4H_8 < \begin{matrix} CO \\ N.R \end{matrix};$$

2) Die freie Homopiperidinsäure geht bei der Destillation unter Abspaltung von Wasser in ein inneres Anhydrid oder Lactam über, in welchem am Stickstoff noch ein durch Alkyl- und Acetylradicale leicht vertretbares Wasserstoffatom hängt:

$$C_4H_8 < \begin{matrix} CO.OH \\ NH_2 \end{matrix} - H_2O = C_4H_8 < \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix};$$

3) Die freie Homopiperidinsäure geht bei der Destillation mit Kalihydrat unter Abspaltung von Kohlensäure in eine primäre Base über:

$$C_4H_8 < \begin{matrix} CO.OH \\ NH_2 \end{matrix} - CO_2 = C_4H_9.NH_2.$$

Aus der vorliegenden Untersuchung geht ferner hervor, dass die meisten im Benzolkern substituirten Benzoylpiperidine bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat dieselbe Oxydation erfahren, wie das Benzoylpiperidin, dass dagegen bei einigen die Oxydation in anderem Sinn verläuft. So liefert *o*-Brom-, *p*-Brom- und *m*-Nitro-Benzoylpiperidin die *o*-Brom-, resp. *p*-Brom, resp. *m*-Nitro-Benzoylamidovaleriansäure, und die Oxydationen sind derartig glatte, dass mit Leichtigkeit 60 und mehr Procent Ausbeute erhalten werden; dagegen lassen sich *o*- und *p*-Oxybenzoylpiperidin nicht in diesem Sinne oxydiren; vielmehr ist hier die Oxydation eine viel weiter und wahrscheinlich bis zur Kohlensäure gehende, sodass durch eine geringe Menge des substituirten Piperidins eine grosse Menge von Permanganat zersetzt wird, ohne dass eine der Benzoyl-δ-amidovaleriansäure analoge Säure entsteht.

Die genannten Verbindungen: die substituirten Benzoylpiperidine, die substituirten Benzoyl-Amido-Valeriansäuren, ferner auch deren Anhydride zeichnen sich fast sämmtlich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Das Benzoylpiperidin und die substituirten Benzoylpiperidine krystallisiren so hervorragend schön, dass ich es für der Mühe werth erachtet habe, ihre Krystallformen kennen zu lernen. Hr. Privatdocent Dr. Tenne, Custos am Museum für Naturkunde, der mir schon bei einer früheren Gelegenheit seine werthvolle Hilfe geliehen, hat die Messung der Krystalle ausgeführt, und ich spreche ihm dafür auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Benzoylpiperidin, $C_6H_5.CO.NC_5H_{10}$.

Das Benzoylpiperidin, welches ich in nahezu der von der Theorie geforderten Menge durch Zutropfen von Benzoylchlorid zu einem Gemisch von äquimolecularen Mengen von Piperidin und Natronlauge darstelle, hatte ich früher [1]) nicht im krystallisirten Zustand erhalten, während Cahours dasselbe als in Prismen krystallisirend beschrieben hat. Bei den wiederholten Darstellungen hat sich herausgestellt, dass es sogar sehr leicht krystallisirt und dass ein Präparat, welches einmal krystallisirt war, nach dem Schmelzen sehr rasch wieder in den starren Zustand übergeht. Es bildet dann farblose, häufig mehr als zolllange, unsymmetrische Prismen. Präcise Ablesungen am Reflexions-Goniometer gestatteten dieselben nicht. Die Endigungen der Prismen sind unregelmässige Bruchflächen. Die durch die Unsymmetrie der Prismenwinkel [2]) angedeutete Zugehörigkeit der Krystalle zum triklinen System wird durch die optische Untersuchung bestätigt, welche auf allen Flächen eine schiefe Auslöschung (bis zu 40° gegen die Prismenkante) ergab. Im convergenten Lichte tritt eine optische Axe auf der grösseren der Flächen schief am Rande des Gesichtsfeldes aus.

Benzoylpiperidin schmilzt bei 48° und siedet oberhalb 360° fast unzersetzt. Während der Destillation tritt nur ein ganz schwacher Isonitrilgeruch auf. Mit Wasserdämpfen lässt es sich nicht übertreiben.

Benzoyl-δ-amidovaleriansäure, $C_6H_5CO.NH.C_5H_9O_2$.

Die Säure, durch Oxydation des Benzoylpiperidins mit Kaliumpermanganat gewonnen, habe ich bereits in einer früheren Publication [3]) beschrieben, und zwar damals unter dem Namen Benzoyl-Homo-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2545.

[2]) Es wurden zwischen einer der Prismenflächen und ihrer Gegenfläche einerseits die Winkel zu annähernd 91°, 163°, 150° und 136° gefunden, andererseits war die Säule völlig gerundet und liess auch keine Schimmermessung zu.

[3]) Diese Berichte XVII, 2545.

piperidinsäure. Dem dort Gesagten habe ich Folgendes hinzuzufügen: Die Säure lässt sich auch sehr glatt in der Weise darstellen, wie Baum [1]) die Hippursäure hergestellt hat, nämlich durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf δ-Amidovaleriansäure in Gegenwart von 1 Aequivalent Natronlauge, oder aber auf Amidovaleriansäurechlorhydrat in Gegenwart von 2 Aequivalenten Natronlauge. Das in Wasser leicht lösliche Baryumsalz krystallisirt wasserfrei. In dem bei 100° getrockneten Salz wurden 24.10 pCt. Baryum gefunden, während die Theorie 23.74 pCt. verlangt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid spaltet die Säure 1 Molekül Wasser ab und geht dabei in ein sogenanntes inneres Anhydrid über.

Eine merkwürdige Umsetzung erleidet die Säure in der Wärme. Erhitzt man sie im Siedekolben, so destillirt bei einer 260° nicht übersteigenden, constanten Temperatur eine farblose Flüssigkeit über, während im Kolben so gut wie nichts zurückbleibt. Das Destillat erstarrt in der Vorlage zum grössten Theil; es besteht aus Benzoësäure und dem Anhydrid der Amidovaleriansäure, dem nachher noch eingehender beschriebenen Oxypiperidin; die Benzoylamidovaleriansäure hat sich also gemäss folgender Gleichung zersetzt:

$$C_6H_5.CO.NH.C_4H_8.CO.OH = C_6H_5.CO.OH + C_5H_9ON.$$

Benzoyl-δ-Amidovaleriansäure-Anhydrid, $C_6H_5.CO.NC_5H_8O$.

Dieses Anhydrid, durch Kochen von Benzoylamidovaleriansäure mit Essigsäureanhydrid hergestellt, ist das Benzoylderivat des soeben genannten, bei der Zersetzung der Benzoylamidosäure in der Hitze neben Benzoësäure entstehenden, Oxypiperidins. Es bildet, aus Alkohol, in welchem es sich nicht ganz leicht löst, umkrystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen, Schmp. 112°, unlöslich in Sodalösung und in verdünnter Natronlauge, schwer löslich in absolutem Aether. Beim Erwärmen mit Natronlauge geht es allmählich wieder in Benzoylamidovaleriansäure über.

Die Zusammensetzung wurde durch die folgende Analyse festgestellt:

	Berechnet für $C_6H_5CO.NC_5H_8O$		Gefunden
C_{12}	144	70.94	70.27 pCt.
H_{13}	13	6.40	6.99 »
O_2	32	15.76	— »
N	14	6.90	— »
	203	100.00	

[1]) Zeitschr. Physiol. Chemie IX, 465.

Normale δ-Amidovaleriansäure, $H_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.OH$.

Erhitzt man die Benzoylamidovaleriansäure mit concentrirter Salzsäure im offenen Gefäss oder im zugeschmolzenen Rohr, so zerfällt sie unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser in Benzoësäure und Amidovaleriansäure. Das Chlorhydrat der letzteren erhält man in prismatischen Krystallen, wenn man die von der Benzoësäure abfiltrirte und mit Aether ausgeschüttelte Lösung zur Trockniss verdunstet [1]). Behufs Darstellung der freien Amidosäure wird das Chlorhydrat in mässig warmer, wässeriger Lösung mit etwas mehr, als der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxyds zersetzt, die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung mittels Schwefelwasserstoffs in der Wärme von Silber befreit, warm filtrirt und eingedampft. Der Rückstand erstarrt entweder sofort oder nach Zusatz von etwas Alkohol und Aether in Form farbloser, perlmutterglänzender, in nicht gar zu feuchter Luft beständiger Krystallblättchen. In Wasser ist die δ-Amidovaleriansäure in jedem Verhältniss löslich; weniger löslich in verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether. Sie lässt sich daher aus concentrirter wässeriger Lösung durch absoluten Alkohol grössten Theils, aus alkoholischer Lösung durch Aether fast vollständig fällen. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Der Geschmack der Säure, die ein Homologes des Glycocolls ist, ist nicht süss, sondern etwas adstringirend. Die Säure schmilzt bei 157—158° und zerfällt dabei in Wasser und ihr inneres Anhydrid oder Lactam, das Oxypiperidin.

Die Analyse der Säure ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_4H_8.NH_2.CO_2H$		Gefunden		
C_5	60	51.28	50.83	—	pCt.
H_{11}	11	9.40	9.61	—	»
O_2	32	27.35	—	—	»
N	14	11.97	—	12.07	»
	117	100.00			

Die δ-Amidovaleriansäure bildet mit Mineral-Säuren krystallisirte, in Wasser leicht lösliche Salze. Auch diejenigen Salze, welche sie mit Basen bildet, sind in Wasser leicht löslich. So wird z. B. die wässerige Lösung der Säure durch eine neutrale Lösung von Kupferacetat nicht gefällt. Abgesehen von anderen Verschiedenheiten unterscheidet sich also die δ-Amidovaleriansäure in diesem Punkt sowohl von anderen, früher bekannt gewordenen Isomeren, als auch von der normalen α-Amidovaleriansäure, welche Lipp [2]) aus Butylaldehyd

[1]) Diese Berichte XVII, 2546.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 211, 359.

mittels Blausäure und Salzsäure und Baum[1]) bei der Oxydation des Coniins neben der Homoconiinsäure $C_8H_{17}O_2N$ erhalten hat. Von dem Baryumsalz dieser letzteren, welche meiner δ-Amidovaleriansäure homolog ist, giebt Baum[2]) an, dass dasselbe bereits durch Kohlensäure zerlegt wird. Danach zeigen die homologen Säuren gegen Basen ein verschiedenes Verhalten; denn das krystallisirte Baryumsalz der δ-Amidovaleriansäure wird durch Kohlensäure nicht zerlegt. Uebrigens reagirt die α-Amidovaleriansäure und die Homoconiinsäure nach Baum neutral, während meine δ-Amidovaleriansäure schwach saure Reaction besitzt.

Dass die δ-Amidovaleriansäure beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt in Wasser und ihr inneres Anhydrid zerfällt (ganz analog, wie die Homoconiinsäure), ist bereits oben gesagt; erhitzt man sie aber mit etwas Kali- oder Natronhydrat, so zerfällt sie in ganz anderer Weise, nämlich in Kohlensäure und Butylamin. Dass die neben Kohlensäure entstehende primäre Base normales Butylamin ist, habe ich zwar noch nicht vollkommen festgestellt; allein das ganze Verhalten der Base lässt mich nicht daran zweifeln. Die Identität beider Basen habe ich desshalb noch nicht vollkommen sicher stellen können, weil bei der genannten Reaction, sobald man sie in etwas grösserem Maasstab ausführt, neben einem Kohlenwasserstoff grosse Mengen von Ammoniak auftreten. Andererseits kann man die Bildung einer primären Base mit den allerkleinsten Mengen nachweisen mittels der bekannten Hofmann'schen Isonitrilreaction. Ich werde versuchen, ob der Ersatz des Aetznatrons durch Natriumcarbonat, mittels dessen Curtius[3]) in einem ähnlichen Fall ein günstiges Resultat erzielte, eine bessere Ausbeute an Base liefert. Auch das Verhalten der δ-Amidovaleriansäure und ihres Aethylesters gegen salpetrige Säure soll in der nächsten Zeit eingehender studirt werden.

δ-Amidovaleriansäureanhydrid oder Oxypiperidin, C_5H_8ONH.

Die beiden Bildungsweisen dieses Anhydrids sind bereits erwähnt worden. Dasselbe entsteht einmal beim Erhitzen der Amidovaleriansäure über ihren Schmelzpunkt neben Wasser und wird von dem letzteren bei der Destillation vermöge der weit auseinander liegenden Siedepunkte getrennt; es entsteht zweitens, wenn man die Benzoylamidovaleriansäure der Destillation unterwirft, neben Benzoësäure. Die Trennung der letzteren von dem Anhydrid gelingt leicht, indem man das Destillationsproduct mit Wasser behandelt, von dem grössten

[1]) Diese Berichte XIX, 500.
[2]) In seiner Dissertation, Freiburg i. B. 1886.
[3]) Diese Berichte XXI, Ref. 254.

Theil der Benzoësäure abfiltrirt, das Filtrat mit Aether extrahirt und die wässerige Lösung dann auf dem Wasserbad eindampft. Dabei hinterbleibt das Anhydrid in Form eines farblosen Syrups; durch Destillation ist es von den geringen Mengen des ihm anhaftenden Wassers leicht zu befreien.

Das Oxypiperidin siedet constant bei 256°; bei gewöhnlicher Temperatur bildet es eine farblose Krystallmasse, die bei 39—40° schmilzt. Es ist nahezu geruchlos und hat nur einen schwachen, etwas brennenden Geschmack. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss; ebenso in verdünnten Säuren. In concentrirter Kali- oder Natronlauge ist es unlöslich. Aus wässeriger, neutraler oder saurer Lösung wird das Oxypiperidin selbst in starker Verdünnung durch die specifischen Alkaloïdreagentien, wie Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdäusäure und Phosphorwolframsäure, gefällt. Beim Kochen mit starken Säuren und mit starken Laugen geht es allmählich unter Wasseraufnahme wieder in die δ-Amidovaleriansäure über; beim Eindampfen einer schwach salzsauren Lösung auf dem Wasserbad erfolgt dieser Uebergang noch nicht.

Die Elementaranalyse des Oxypiperidins ergab das gewünschte Resultat:

	Ber. für C_5H_9ON		Gefunden
C_5	60	60.61	60.15 pCt.
H_9	9	9.09	9.28 »
O	16	16.16	— »
N	14	14.14	— »
	99	100.00	

Was nun die Constitution des Oxypiperidins betrifft, so enthält dasselbe ein durch Säureradicale leicht vertretbares Wasserstoffatom. Mit Hülfe der Säurechloride und Säureanhydride lassen sich mit Leichtigkeit acetylsubstituirte Oxypiperidine herstellen. In welcher Weise die Alkyljodide auf das Oxypiperidin einwirken, habe ich noch nicht eingehend untersucht; jedenfalls ist die Einwirkung nur eine träge und sehr verschieden von der heftigen Reaction, in welcher die Alkyljodide auf das Piperidin einwirken.

Das durch Kochen von Oxypiperidin mit Essigsäureanhydrid hergestellte Acetyl-Oxypiperidin, $C_5H_8ON(C_2H_3O)$, ist eine farblose, auch bei niedriger Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit, welche bei 238°, also 18° niedriger als das Oxypiperidin, unzersetzt siedet; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

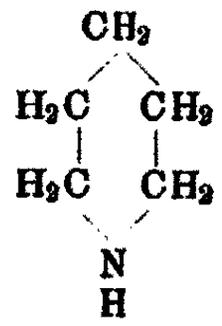
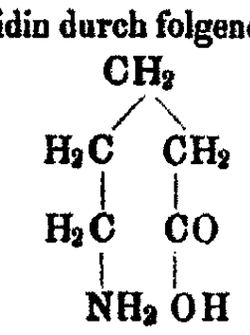
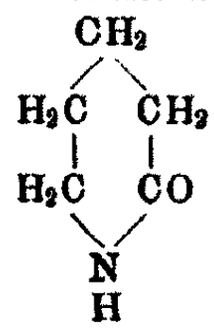
Die Zusammensetzung wurde durch die Elementaranalyse festgestellt.

Ber. für $C_5H_8ON(C_2H_3O)$			Gefunden I.	Gefunden II.	
C_7	84	59.57	59.25	—	pCt.
H_{11}	11	7.80	8.43	—	»
O_2	32	22.70	—	—	»
N	14	9.93	—	10.34	»
	141				

Oxypiperidine, in welchen ein Wasserstoffatom durch ein Säureradical ersetzt ist, sind ferner das oben beschriebene Benzoylamidovaleriansäureanhydrid und die weiter unten beschriebenen Substitutionsproducte desselben, sämmtlich erhalten aus den substituirten Amidosäuren durch Wasserentziehung mittels des Essigsäureanhydrids.

Der Umstand nun, dass das Oxypiperidin ein vertretbares Wasserstoffatom enthält, beweist, ebenso wie die Fähigkeit der substituirten Amidosäuren, Anhydride zu bilden, und der Zerfall der Amidovaleriansäure in Kohlensäure und Butylamin, dass die früher als Homopiperidinsäure bezeichnete Säure in der That Amidovaleriansäure, keine Imidosäure ist.

Man wird aber weiter auch annehmen dürfen, dass das Oxypiperidin keine Hydroxyverbindung, sondern vielmehr, wie das Piperidin, eine Imidbase ist, so dass also die Structur von Piperidin, δ-Amidovaleriansäure und Oxypiperidin durch folgende Symbole auszudrücken ist:

Die leichte Umwandlung eines Alkaloïds, des Piperidins, in einen Körper der aliphatischen Reihe, wie es die δ-Amidovaleriansäure ist, und die leichte Umwandlung dieser Säure in ein Alkaloïd, das Oxypiperidin, welches seinerseits unter der Einwirkung von Säuren und Alkalien wieder glatt in die Amidovaleriansäure übergeführt werden kann, steht wohl bis jetzt ohne Beispiel da. Als ein wirkliches Alkaloïd darf man aber das Oxypiperidin auffassen; denn es ist ein solches nicht nur nach seiner Constitution als Pyridinderivat, sondern auch nach seinen chemischen und physiologischen Eigenschaften. Unter den chemischen Eigenschaften, welche es unter die wahren Alkaloïde reihen, ist es namentlich die, dass es ebenso, wie jene, durch die als specifische Alkaloïdreagentien bekannten Salzlösungen und Säuren, wie Jodkaliumwismuthjodid, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure, auch aus sehr verdünnten Lösungen gefällt wird.

Die charakteristische physiologische Eigenschaft aber, welche es mit den Alkaloïden gemein hat, ist die Giftigkeit. Schon früher habe

ich mitgetheilt und ich habe mich jetzt durch neue Versuche wieder davon überzeugt, dass die δ-Amidovaleriansäure nicht giftig ist. Dagegen ist das Oxypiperidin ein ziemlich heftiges Gift und zwar gehört es seiner Art nach zu den Rückenmarks- oder Krampfgiften. Die giftige Wirkung des Oxypiperidins ist der Strychninwirkung ausserordentlich ähnlich; im Grade der Giftigkeit steht das Oxypiperidin allerdings hinter dem Strychnin, und auch wahrscheinlich noch hinter dem Brucin, zurück. Von dem Piperidin ist das Oxypiperidin in seiner Wirkung verschieden [1]).

Aus dem Umstand übrigens, dass ein absolut ungiftiger Körper zu einem giftigen wird dadurch, dass er unter Wasserabspaltung eine ringförmige Structur annimmt, geht hervor, welche Bedeutung gerade diese ringförmige Structur für die physiologische Wirkung der Alkaloïde besitzt [2]).

---

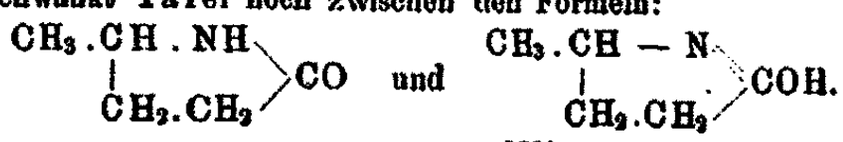
m-Nitrobenzoylpiperidin, $C_6H_4.NO_2.CO.NC_5H_{10}$.

Das *m*-Nitrobenzoylpiperidin wurde in analoger Weise wie das Benzoylpiperidin durch Zufügen von 1 Aequivalent *m*-Nitrobenzoylchlorid zu 1 Aequivalent Piperidin in Gegenwart einer concentrirten wässrigen Lösung von 1 Aequivalent Kalihydrat oder Natronhydrat dargestellt. Hinsichtlich des *m*-Nitrobenzoylchlorids kann ich die Angaben von Claisen und Thompson (diese Berichte XII, 1943) bestätigen: es siedet unter 50—55 mm Druck bei

---

[1]) Wegen der lähmenden Wirkung des Piperidins auf Warmblüter vergl.: W. Fliess' Inaugural-Dissertation, Berlin 1883.

[2]) Die der δ-Amidovaleriansäure isomere γ-Amidovaleriansäure hat Tafel (Ber. XIX, 2414 und XX, 249) aus dem Phenylhydrazinderivat der Lävulinsäure dargestellt. Auch die γ-Amidovaleriansäure zerfällt beim Erhitzen in Wasser und ein inneres Anhydrid. Bezüglich der Constitution des letzteren schwankt Tafel noch zwischen den Formeln:



Ein Anhydrid des Glykokolls $\left\{CH_2\left\langle\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}\right.\right\}_2$ erhielt Curtius (diese Berichte XXI, Ref. 254) durch Eindampfen von Glykokoläthylester mit Wasser. Derselbe Ester zerfällt bei der Destillation mit Natriumcarbonat in Kohlensäure und Normal-Propylamin. Das Lactimid, das Anhydrid des Alanins, $CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}NH\\|\\CO\end{matrix}\right.$, ist schon länger bekannt.

Den Anhydriden der Amidosäuren analog zusammengesetzte Lactone, in welchen an Stelle der Imidgruppe Sauerstoff steht, sind von Fittig und seinen Schülern dargestellt worden. (Vergl. Ann. Chem. Pharm. 208, 55 u. f.; 216, 26; Wolff, Ann. Chem. Pharm. 229, 249.)

183—184° und schmilzt bei 34°. Das aus dem Chlorid und Anilin hergestellte Anilid schmilzt aber nicht, wie Engler und Volkhausen (diese Berichte VIII, 35) angeben, bei 144°, sondern erst bei 153 bis 154°. Auch ist es in Alkohol und in Aether durchaus nicht so ganz leicht löslich. Das *m*-Nitrobenzoylpiperidin krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, dunkel weingelben Krystallen, deren Habitus durch ein aufrecht gestelltes Prisma von 102° 55″ (bis 10 mm lang) beherrscht ist. Neben dem Prisma tritt in der Zone desselben noch die vordere Querfläche auf, welche die stumpfe Kante in grösserer oder kleinerer Ausdehnung abstumpft. Die beiden Enden der Prismen werden durch Pyramidenflächen gebildet, deren Spitze und seitliche Kanten meist nur schmal durch Basis und Doma abgestumpft sind, während auf die vordere und hintere Kante flachere domatische Flächen aufgesetzt erscheinen. Der Flächencomplex bietet sonach scheinbar der rhombischen Symmetrie entsprechende Anlage, doch zeigen die mit dem Reflexionsgoniometer bei scharfen Reflexen erhaltenen Winkelwerthe, dass wir ein monokline Axenverhältniss anzunehmen gezwungen sind.

Nimmt man das oben erwähnte Prisma und die Pyramide als primäre Formen (als ∞P (110) und $P(11\bar{1})$ nebst $-P$ (111), so treten an den Krystallen noch auf $\infty P\bar{\infty}$ (100), $0P$ (001), $P\grave{\infty}$ (011) sowie $\frac{1}{2}P\bar{\infty}(10\bar{2})$ mit $-\frac{1}{2}P\bar{\infty}$ (102), und die daran erhaltenen Winkelgrössen sind:

$\infty P\bar{\infty}$:	∞P	= 100 : 110	=	141° 27′ 20″ *)
$\infty P\bar{\infty}$:	P	= $\bar{1}00 : \bar{1}11$	=	129° 47′ 20″
$\infty P\bar{\infty}$:	$-P$	= 100 : 111	=	131° 41′ 20″
$\infty P\bar{\infty}$:	$\frac{1}{2}P\bar{\infty}$	= $\bar{1}00 : \bar{1}02$	=	118° 55′ 30″
$\infty P\grave{\infty}$:	$-\frac{1}{2}P\bar{\infty}$	= 100 : 102	=	122° 22′
$\infty P\bar{\infty}$:	$0P$	= 100 : 001	=	92° 9′ 15″ *)
∞P :	P	= $\bar{1}10 : \bar{1}11$	=	145° 51′ 45″
∞P :	$-P$	= 110 : 111	=	147° 4′ 40″ *)
∞P :	∞P	= $110 : \bar{1}10$	=	76° 53′ 20″
P :	P	= $\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	=	116° 36′ 30″
P :	$\frac{1}{2}P\bar{\infty}$	= $\bar{1}11 : \bar{1}02$	=	143° 7′ 20″
P :	$P\grave{\infty}$	= $\bar{1}11 : 011$	=	138° 31′ 20″
P :	$-P$	= $\bar{1}11 : 111$	=	98° 33′
$-P$:	$-P$	= $111 : 1\bar{1}1$	=	118° 19′ 30″
$-P$:	$P\grave{\infty}$	= 111 : 011	=	139° 58′ 10″
$0P$:	$\frac{1}{2}P\bar{\infty}$	= $001 : \bar{1}02$	=	148° 55′ 10″
$0P$:	$P\grave{\infty}$	= 001 : 011	=	136° 50′ 30″
$P\grave{\infty}$:	$\frac{1}{2}P\bar{\infty}$	= $011 : \bar{1}02$	=	128° 35′ 10″

Daraus ergaben sich für das Axensystem unter Benutzung der drei mit einem * versehenen Winkel

$$a : b : c = 0.797267 : 1 : 0.94431$$
$$\beta = 92^0\ 9'\ 15''.$$

Die optischen Verhältnisse stehen denjenigen eines rhombischen Krystalls ebenfalls sehr nahe, da auf der Querfläche ($\infty P \bar{\infty}$ (100)) die spitze Bisectrix fast senkrecht austritt. Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zum seitlichen Pinakoïd ($\infty P \dot{\infty}$ (010)).

Es löst sich in weniger als zwei Theilen heissen Alkohols und in etwa 3 Theilen Alkohol von gewöhnlicher Temperatur. In alkoholfreiem Aether ist es ziemlich schwer löslich; viel leichter in Essigester. Aus Wasser, in welchem es sich in der Wärme nur spärlich, in der Kälte so gut wie gar nicht löst, krystallisirt es in glänzenden, nur schwach gelblich gefärbten Blättchen mit wechselnden Mengen Krystallwasser. Der Wassergehalt der Krystalle scheint von der Concentration der Lösung und der Temperatur abhängig zu sein. Es wurden bis zu 29.1 pCt. Krystallwasser gefunden, eine Menge, die mehr als fünf Molekülen entspricht, indem eine Verbindung von der Formel $C_6H_4 . NO_2 . CO . NC_5H_{10} + 5H_2O$ nur 27.8 pCt. Wasser enthält. Das Krystallwasser entweicht schon aus den Krystallen beim Liegen an der Luft, viel rascher über Schwefelsäure. Im trocknen Zustand schmilzt das *m*-Nitrobenzoylpiperidin bei 83—84°, u. z. ohne Zerzetzung. Unter gewöhnlichem Druck ist es nicht ohne Zersetzung destillirbar; indess lässt es sich durch rasches Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimiren. Im Vacuum verflüchtigt es sich langsam. Mit Wasserdämpfen lässt es sich nicht destilliren.

Die Analyse des *m*-Nitrobenzoylpiperidins ergab das folgende Resultat:

	Berechnet für $C_6H_4 . NO_2 . CO . NC_5H_{10}$		Gefunden
C_{12}	144	61.54	61.02 pCt.
H_{14}	14	5.98	6.38 »
N_2	28	11.97	11.81 »
O_3	48	20.51	— »
	234	100.00	

Das *m*-Nitrobenzoylpiperidin löst sich in concentrirter Salzsäure und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Ebenso verhält es sich gegen concentrirte und rauchende Salpetersäure. Mit letzterer lässt es sich sogar ohne erhebliche Veränderung kurze Zeit kochen. Dabei entsteht etwas Butter- oder Baldriansäure, durch den Geruch bemerkbar. Beim Kochen mit Brom in einer Lösung von Eisessig entsteht etwas Pyridin oder Brompyridin, welche sich ebenfalls durch den Geruch zu erkennen geben. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat

entsteht die hiernächst zu beschreibende *m*-Nitrobenzoylamidovaleriansäure.

Bei der Reduction mit Schwefelammonium bildet sich das *m*-Amidobenzoylpiperidin. Dasselbe krystallisirt aus Wasser beim Erkalten einer heissen Lösung in farblosen, oft centimeterlangen, wetzsteinförmigen und meist zu Sternen mit einander verwachsenen Krystallen, die bei 125° schmelzen. Leichter, als in heissem Wasser, löst sich die Base in Alkohol, dagegen fast nicht in Aether. In dem in Wasser fast unlöslichen, in starken, glänzenden Nadeln krystallisirten Platindoppelsalz wurden 23.68 und 23.72 pCt. Platin gefunden, während die Formel $\{C_6H_4 . NH_2 . CO . NC_5H_{10} . HCl\}_2 . PtCl_4$ 23.97 pCt. Platin verlangt[1]).

m-Nitrobenzoyl-δ-amidovaleriansäure, $C_6H_4 . NO_2 . CO . NH . C_5H_9O_2$.

Wird das *m*-Nitrobenzoylpiperidin in derselben Weise, wie das Benzoylpiperidin, mit Kaliumpermanganat behandelt, so resultirt die eben genannte Säure. Auf je 20 g Nitrobenzoylpiperidin wendet man zweckmässig 25 — 30 g Kaliumpermanganat an. Aus der filtrirten alkalisch reagirenden Lösung lässt sich dann meist etwas unangegriffene Substanz mit alkoholhaltigem Aether extrahiren, während bei Anwendung grösserer Mengen Permanganat etwas *m*-Nitrobenzamid zu entstehen pflegt. Die Ausbeute an Säure beträgt meist gegen 60 pCt. des angewendeten Nitrobenzoylpiperidins, lässt sich aber durch langsameren Zusatz des Oxydationsmittels noch steigern. Aus Wasser krystallisirt die Säure in farblosen rhombischen, dem Rechteck sehr nahe kommenden Täfelchen, aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten, glänzenden Blättchen, aus Essigester in farblosen Prismen.

Von salzsäurehaltigem Wasser bedarf sie bei 15° 8150 Th. zur Lösung; in kaltem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, weniger in kaltem Essigester, sehr schwer in absolutem Aether. Sie schmilzt bei 134—135° ohne Zersetzung. Bei der Analyse der Säure wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Berechnet $C_6H_4 . NO_2 . CO . NH . C_5H_9O_2$		Gefunden
C_{12}	144	54.14	53.96 pCt.
H_{14}	14	5.26	5.42 »
N_2	28	10.53	10.55 »
O_5	80	30.07	— »
	266	100.00	

Das in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in rhombischen und sechsseitigen Tafeln von

[1]) Pt = 194.5.

der Zusammensetzung $\{C_{12}H_{13}N_2O_5\}_2Ba + 2^1/_2H_2O$. Gefunden wurden 6.63 und 6.15 pCt. Krystallwasser, während die Formel 6.32 pCt. verlangt. In dem trocknen Salz wurden 20.10 und 20.17 pCt. Baryum gefunden; berechnet sind 20.54 pCt.

Das in Wasser mässig schwer lösliche Cadmiumsalz $\{C_{12}H_{13}N_2O_5\}_2Cd + 7H_2O$ krystallisirt in rhomboïdischen und unregelmässig sechsseitigen Tafeln. Gefunden wurden 16.45 pCt. Krystallwasser, berechnet sind 16.41 pCt. Das Zinksalz krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Wasser in Nadeln. (Gefunden 4.57, berechnet 4.34 pCt. Krystallwasser). Das Silbersalz wurde aus der verdünnten Lösung des Baryumsalzes durch Silbernitrat weiss, gelatinös gefällt.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure, schneller noch beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf etwa 120° zerfällt die Nitrobenzoyl-δ-amidovaleriansäure unter Aufnahme von 1 Molekül Wasser glatt in *m*-Nitrobenzoësäure und δ-Amidovaleriansäure. Das Chlorhydrat der letzteren bleibt zurück, wenn man die mit Wasser verdünnte, von der grössten Menge der Nitrobenzoësäure abfiltrirte und mit Aether extrahirte salzsaure Lösung zur Trockniss verdunstet.

m-Nitrobenzoyl-δ-amidovaleriansäureanhydrid, $C_6H_4 . NO_2 . CO . N : C_5H_8O$.

Kocht man die eben beschriebene Säure mit dem mehrfachen Gewicht Essigsäureanhydrid ein bis zwei Stunden unter Rückfluss, so geht sie unter Abgabe von 1 Molekül Wasser in ihr Anhydrid oder Lactam über. Durch Wasser gefällt, mit Sodalösung oder verdünnter Natronlauge gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe hellgelbliche, glänzende Blättchen, die bei 114° schmelzen. Heisse verdünnte Natronlauge verwandelt das Anhydrid allmählich wieder in die Säure. Die Analyse des bei 100° getrockneten Anhydrids ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_4 . NO_2 . CO . N : C_5H_8O$		Gefunden
C_{12}	144	58.06	57.83 pCt.
H_{12}	12	4.84	5.51 »
N_2	38	11.29	—
O_4	64	25.81	—
	248	100.00	

p-Brombenzoylpiperidin, $C_6H_4Br . CO . N : C_5H_{10}$.

Dieses Derivat des Piperidins wurde in derselben Weise, wie das Benzoyl- und das Nitrobenzoylpiperidin, mit Hilfe des *p*-Brombenzoylchlorids hergestellt. Behufs Darstellung des letzteren wurde krystallisirtes *p*-Bromtoluol durch Kochen mit Salpetersäure zu *p*-Brombenzoësäure (Schmelzpunkt 251°) oxydirt, diese mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid im Mörser zusammengerieben, das Gemisch er-

wärmt und nach Austreiben des grössten Theils des dabei entwickelten Chlorwasserstoffs der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, in einer mit Kühler, Vorlage und einer Sprengel'schen Pumpe verbundenen Retorte. Das *p*-Brombenzoylchlorid siedet unter einem Druck von 102 mm constant bei 174° und erstarrt beim Erkalten sehr bald zu langen farblosen Prismen, die bei 42° schmelzen. Das aus dem Chlorid und Ammoniak bereitete *p*-Brombenzamid krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 190°), ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in absolutem Aether.

p-Brombenzoylpiperidin krystallisirt aus Alkohol in grossen, weisslich getrübten rectangulären Tafeln, deren Flächenlage monokline Symmetrie ergiebt. Ausser der Querfläche, nach der die Krystalle tafelförmig gebildet sind, treten in der verticalen Zone noch die Flächen eines Prismas auf, welches mit der Querfläche jederseits einen Winkel von ungefähr 135° bildet, dem also ein Prismenwinkel von nahe 90° entsprechen würde; in der Zone der Orthodiagonale sind an jedem Ende der *c*-Axe zwei Flächen vorhanden, von denen die eine mit der Querfläche einen Winkel von ca. 104° macht. Diese Fläche als Basis betrachtet sind dann noch neben der zweiten Gestalt in dieser Zone, die als $-P\bar{\infty}$ (101) gedeutet wurde und welche mit 0P (001) ungefähr einen Winkel von 149° bildet, die beiden Flächen einer Pyramide vorhanden, die im Zonenverbande von Prismen zur Basis, von der domatischen Fläche in ihrer klinodiagonalen Polkante abgestumpft als negative Hemipyramide $-P$ (111) gedeutet werden muss. Bei der rauhen Beschaffenheit und der geringen Ausdehnung dieser Flächen wurden von ihnen keine Bilder am Goniometer erhalten.

Die optischen Verhältnisse sind derart zu charakterisiren, dass die spitze Bisectrix auf $\infty P\bar{\infty}$ (100) mit wenig Neigung zur Normalen auf dieser Fläche austritt, und dass die Axenebene senkrecht auf dem seitlichen Pinakoid ($\infty P\grave{\infty}$ 010) steht.

Es löst sich in etwas mehr als 4 Theilen kaltem Alkohol, leichter in heissem; es ist schwer löslich in absolutem Aether und heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Bei 95° schmilzt es ohne Zersetzung.

Bei der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers wurden die folgenden Werthe erhalten:

	Berechnet für $C_6H_4Br.CO.NC_5H_{10}$		Gefunden
C_{12}	144	53.73	53.32 pCt.
H_{14}	14	5.23	5.67 »
Br	80	29.85	— »
N	14	5.22	— »
O	16	5.97	— »
	268	100.00	

p-Brombenzoyl-*δ*-amidovaleriansäure,
$C_6H_4Br.CO.NH.C_5H_9O_2$.

Diese Säure entsteht mit etwa 70 pCt. Ausbeute, wenn man je 10 Theile Brombenzoylpiperidin mit 8 Theilen Kaliumpermanganat oxydirt. Sie krystallisirt aus heissem 90 procentigem Alkohol beim Erkalten in starken Nadeln, die unter dem Mikroskop als Prismen mit scharf abgegrenzten Endflächen erscheinen. In Wasser, auch in heissem ist sie kaum löslich; schwer löslich in absolutem Aether. Die Säure schmilzt bei 180—181° ohne Zersetzung; bei weiterem Erhitzen erfolgt Destillation ohne Verkohlung.

Die Analyse der Säure ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_4Br.CO.NH.C_5H_9O_2$		Gefunden
C_{12}	144	48.00	47.89 pCt.
H_{14}	14	4.67	4.96 »
Br	80	26.67	— »
N	14	4.66	— »
O_3	48	16.00	— »
	300	100.00	

Die Alkalisalze der *p*-Brombenzoylamidovaleriansäure sind in Wasser leicht löslich. Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser, in welchem es sich in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löst, in perlmutterglänzenden Blättchen ohne Krystallwasser. Die Formel $\{C_{12}H_{13}BrNO_3\}_2Ba$ verlangt 18.64 pCt. Baryum; gefunden wurden 18.59 pCt.

Durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Säure in ihr, übrigens krystallisirtes Anhydrid oder Lactam verwandelt, welches durch ätzende Alkalien in der Wärme wieder in die Säure übergeführt wird.

o-Brombenzoylpiperidin, $C_6H_4Br.CO.NC_5H_{10}$.

Behufs Darstellung der *o*-Brombenzoësäure wurde käufliches *o*-Bromtoluol durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Auf je 25 g Bromtoluol wurden 200 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 und 500 g Wasser angewendet. Das resultirende Gemisch von Ortho- und Parasäure wurde durch Auskochen mit Wasser getrennt. In heissem Wasser löst sich die ganze Menge der Orthosäure, nur wenig von der Parasäure. Kocht man die beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung ausgefallene Säure nochmals mit Wasser aus, so erhält man fast reine Orthosäure (Schmelzpunkt 135—145°), während wieder etwas Parasäure ungelöst zurückbleibt. Aus 100 g käuflichem *o*-Bromtoluol wurden neben unangegriffenem, aus Ortho- und Paraverbindung bestehendem Brom-

toluol 25 g Ortho- und 28 g Parabrombenzoësäure erhalten. *o*-Brombenzoylchlorid, in derselben Weise dargestellt, wie das *p*-Brombenzoylchlorid, siedet unter 49 mm Druck constant bei 158°. Es bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit, welche auch beim Abkühlen mit Eiswasser nicht erstarrte. *o*-Brombenzamid krystrallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, Schmelzpunkt 155—156°, schwer löslich in Aether.

Das aus dem Chlorid dargestellte *o*-Brombenzoylpiperidin war ein schwach gelb gefärbtes dickflüssiges Oel, welches auch bei mehrtägigem Stehen über Kalk in vacuo und beim Abkühlen auf −12° nicht erstarrte. Es ist desshalb aber nicht ausgeschlossen, dass es im absolut reinen Zustand krystallisirt; denn beim Benzoylpiperidin habe ich die Erfahrung gemacht, dass ganz geringe Verunreinigungen die Krystallisation verhindern, während die reine Substanz trotz ihres ziemlich niedrigen Schmelzpunktes (48°) sehr leicht und schnell krystallisirt. Gegen Lösungsmittel verhält sich das *o*-Brombenzoylpiperidin wie die Paraverbindung.

o-Brombenzoyl-δ-amidovaleriansäure,
$C_6H_4 . Br . CO . NH : C_5H_9O_2$.

Diese durch Oxydation des *o*-Brombenzoylpiperidins mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure krystallisirt nach dem Ansäuern einer heissen ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure bei völligem Erkalten in rosettenförmig gruppirten, spiessigen Krystallen, schwer löslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Sie schmilzt bei 110—111° ohne Zersetzung. Die Zusammensetzung wurde durch die Elementaranalyse festgestellt:

	Berechnet für $C_6H_4Br . CO . NH . C_5H_9O_2$ I.	II.	Gefunden
C_{12}	144	48.00	47.67 pCt.
H_{14}	14	4.67	4.87 »
Br	80	26.67	— »
N	14	4.66	— »
O_3	48	16.00	— »
	300		

Mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet die *o*-Brombenzoylamidovaleriansäure leicht lösliche Salze. Die Salze der schweren Metalle, von denen einige im krystallisirten Zustand hergestellt wurden, sind im Wasser schwer löslich. In dem gut krystallisirten Silbersalz wurden 26.46 pCt. Silber gefunden; die Formel $C_{12}H_{13}BrNO_3Ag$ verlangt 26.53 pCt. Silber. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Säure in ihr ebenfalls krystallisirtes Anhydrid über, welches durch Alkalien in der Wärme in die Säure zurückverwandelt wird.

Salicylpiperidin, $C_6H_4 . OH . CO . N : C_5H_{10}$.

Salicylsäureäthylester wird durch Erhitzen mit wasserfreiem Piperidin ungemein leicht und glatt in Salicylpiperidin umgewandelt; wird aber dem Gemisch das dem Piperidin gleiche Gewicht Wasser hinzugefügt, so resultirt fast nur Salicylsäure. Lässt man den Ester mit dem gleichen oder etwas mehr als dem gleichen Gewicht Piperidin ein bis zwei Stunden sieden, giesst dann in Wasser und säuert mit Salzsäure an, so krystallisirt das Salicylpiperidin aus. Die Elementaranalyse ergab das folgende Resultat:

	Berechnet für $C_6H_4 . OH . CO . NC_5H_{10}$		Gefunden
	I.	II.	
C_{12}	144	70.24	70.27 pCt.
H_{15}	15	7.32	7.64 »
N	14	6.83	6.83 »
O_2	32	15.61	— »
	205	100.00	

Aus Alkohol, in welchem es sich in der Kälte nicht ganz leicht löst, krystallisirt es in dünnen Tafeln von etwas gelblicher Farbe, die durch ihre spitz fünfseitige Umrandung eine hemimorphe Ausbildung nach einer der in der Tafel liegenden Richtungen zu erkennen geben. Nehmen wir eine rhombische Symmetrie an, der weder die Flächenvertheilung noch die optischen Verhältnisse, soweit diese bei der dünnen, tafelförmigen Gestalt untersucht werden konnten, widersprechen, so können wir die Ebene der tafelförmigen Ausbildung als $\infty P \breve{\infty}$ (010) betrachten; wir würden dann des weiteren eine Fläche der Basis (0 P (001) zu verzeichnen haben, die aber nicht scharf absetzt, sondern in rundlichen Kanten zum seitlichen Pinakoïd übergeht. Auf den beiden Ecken von Basis und Pinakoïd sind dann 4 Pyramidenflächen mit anscheinend gleicher Neigung aufgesetzt, deren brachydiagonale Polkante mit der Basis unter einem Winkel von ca. 127° zusammentrifft, während die Combinationskanten der Pyramide und Basis auf dieser letzteren unter einem Winkel von etwas über 90° zusammentreten. Unter der Pyramide geben dann Flächen des Prisma auf kurze Strecken die Begrenzung der Tafeln, die Kanten desselben gelangen aber nicht mehr zur Ausbildung, da eine sehr steile zum anderen, dem spitzen Pol gehörige Makropyramide m P n (h k l) mit grossem Werthe für m und n einsetzt und mit ihrer brachydiagonalen Polkante sich unmittelbar an die der vorher erwähnten Pyramide anfügt. Die Polkanten treffen sich am spitzen Pole unter einem Winkel von ca. 42°. Endlich ist auch noch eine Brachypyramide zu erwähnen, welche auf die Tafeln am spitzen Pole aufgesetzt ist und die Krystalle einerseits in scharfer Spitze endigen lässt.

Die sämmtlichen Flächen zeigen Rundung und Krümmung, so dass die Zonen im Reflexionsgoniometer einen fortlaufenden Schein ohne wesentliche Culminationspunkte der Lichtintensitäten geben. An Zonen konnten noch constatirt werden:

$\infty P \breve{\infty} (010) : \infty P (110)$; $\infty P (110) : P (111) : 0 P (001)$.

Auf $\infty P \breve{\infty}$ (010) scheint eine Bisectrix normal auszutreten, deren Axenbilder aber ausserhalb des Gesichtsfeldes liegen. Die Auslöschungsrichtung halbirt den spitzen Winkel der Tafelumrandung und steht auf der Kante $\infty P \breve{\infty} (010) : 0 P (001)$ senkrecht.

Im Aether ist das Salicylpiperidin schwer löslich; fast unlöslich in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren. In Natronlauge löst es sich mit Leichtigkeit. Auch von heisser Sodalösung wird es in beträchtlicher Menge aufgenommen; beim Erkalten fällt ein grosser Theil des gelösten wieder aus, ein weiterer Theil fällt beim Einleiten von Kohlensäure, ein kleiner Theil bleibt gelöst. Von einer Säure, z. B. von Salicylsäure lässt es sich also durch Behandlung mit Natriumbicarbonat trennen. Das Salicylpiperidin schmilzt bei 142° und ist bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig.

Das Salicylpiperidin lässt sich durch Kaliumpermanganatlösung zu einer substituirten Amidovaleriansäure nicht oxydiren, ebensowenig das isomere Paraoxybenzoylpiperidin. In dieser Beziehung zeigen also die Oxybenzoylpiperidine ein von dem Benzoyl-, dem Nitrobenzoyl- und den gebromten Benzoylpiperidinen durchaus abweichendes Verhalten. Trägt man eine Kaliumpermanganatlösung in Wasser ein, welches Salicyl- oder Paraoxybenzoylpiperidin suspendirt enthält, so wird die Lösung sofort und schon in der Kälte entfärbt. Hat man in dieser Weise das dem des substituirten Piperidins gleiche oder mehr als das gleiche Gewicht Kaliumpermanganat eingetragen, so ist der grösste Theil des Oxybenzoylpiperidins unverändert geblieben, während ein anderer Theil bis zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniak oxydirt zu sein scheint.

Paraoxybenzoylpiperidin, $C_6H_4 . OH . CO . NC_5H_{10}$.

Während der Salicylsäureäthylester durch Piperidin in der Siedehitze ungemein leicht und glatt in Salicylpiperidin umgewandelt wird, gelingt die analoge Umsetzung mit dem Paraoxybenzoësäureäthylester, wie es scheint, überhaupt nicht. Wendet man das Piperidin wasserfrei an, so wird der Ester weder beim Kochen im offenen Gefäss verändert, noch beim Erhitzen im Rohr auf etwa 150°. Fügt man aber dem Piperidin Wasser hinzu, so wird der Ester verseift[1]). Die Darstellung

[1]) Auch beim Kochen von *o*- und *p*-Chlorbenzoësäureester mit Piperidin habe ich kein Chlorbenzoylpiperidin erhalten können.

des *p*-Oxybenzoylpiperidins gelingt aber, wenn man trocknes *p*-oxybenzoësaures Piperidin vorsichtig und unter Abkühlen mit Phosphortrichlorid versetzt. Durch Wasser abgeschieden, von *p*-Oxybenzoësäure mit Hülfe von Natriumbicarbonat getrennt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es derbe Prismen, die gegen 210° ohne Zersetzung schmelzen. Die Stickstoffbestimmung ergab 7.04 pCt., während die Formel 6.83 pCt. Stickstoff verlangt.

Gegen Lösungsmittel und gegen Kaliumpermanganat verhält sich das *p*-Oxybenzoylpiperidin, wie das isomere Salicylpiperidin.

---

420. J. Altschul: Ueber *o*-Nitro-*p*-Oxychinolin und *o*-Amido-*p*-Oxychinolin.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die Publicationen des Hrn. Matheus[1]) über das durch Spaltung des Benzolsulfosäureazoparaoxychinolins erhaltene Amidooxychinolin sowie über das durch Oxydation aus Nitrosoparaoxychinolin dargestellte Nitrooxychinolin veranlassen mich zu folgender vorläufiger Mittheilung.

Das erwähnte Nitrooxychinolin ist jedenfalls identisch mit dem von mir durch Nitrirung der Paraoxychinolincarbonsäure[2]), von Skraup durch Nitrirung des *p*-Oxychinolins[3]) erhaltenen Nitroproduct. Skraup giebt den Schmelzpunkt 139—140° an, ich fand denselben bei nach obigen Darstellungsweisen erhaltenen Präparaten übereinstimmend bei 136°, Hr. Matheus giebt 134° an. Das Verhalten der 3 Körper ist durchaus übereinstimmend; nur die Aetherlöslichkeit giebt Hr. Matheus abweichend an. Ich fand dieselbe bei meiner Substanz zwar gering, doch aber genügend, um aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von wenig concentrirtem Ammoniak das charakteristische gelbe Ammonsalz des Nitrooxychinolins ausfällen zu können.

Was die von Hrn. Matheus beobachtete Dimorphie des Nitrokörpers anbelangt, so ist doch vielleicht anzunehmen, dass die erhaltenen rothen Krystalle noch unzersetztes Nitroparaoxychinolinnitrat darstellen werden, denn dieses Salz, welches sich bei Anwesenheit überschüssiger Salpetersäure bei der Oxydation des Nitrosokörpers bilden muss, wird durch wenig siedendes Wasser nur un-

[1]) Diese Berichte XXI, 1642, 1886.
[2]) Diese Berichte XX, 2697.
[3]) Monatshefte f. Chem. 1882, 552.

vollkommen zerlegt, krystallisirt vielmehr aus concentrirter wässriger Lösung theilweise wieder in rothen Krystallen aus.

Die Identität der Nitrooxychinoline wird durch die Uebereinstimmung der entsprechenden Amidooxychinoline bestätigt. Ich habe bereits vor längerer Zeit mein Nitrooxychinolin durch Behandeln mit wässriger Schwefelammonlösung in glatter Weise in ein Amidooxychinolin übergeführt. Dasselbe krystallisirt direct fast rein aus, wenn eine ammoniakalische Lösung des Nitrokörpers in der Hitze mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt wird. Die Eigenschaften dieses Amidoparaoxychinolins wie die seiner Salze stimmen völlig mit den von Hrn. Matheus angegebenen überein. Die Base krystallisirt mit 2 Mol. Krysallwasser in farblosen Nadeln, färbt sich beim Trocknen bei 100° gelbgrün, löst sich in verdünnten Säuren mit rother, in Alkalien mit grünlicher Farbe, giebt das charakteristische Pikrat u. s. w.

Eine Wasser- und Stickstoffbestimmung der exsiccatortrockenen Substanz ergab

	Berechnet für $C_9H_8N_2O + 2aq$.	Gefunden
H_2O	18.4	18.7 pCt.
N	14.3	14.3 »

Was nun die Constitution dieser Derivate des Oxychinolins betrifft, so war für mich von vornhern vorauszusehen, dass dieselben Orthoderivate desselben darstellen würden, da ich das Nitroparaoxychinolin durch Ersetzen der Carboxylgruppe der Paraoxychinolincarbonsäure durch die Nitrogruppe erhielt, letztere Säure aber, zufolge ihrer Bildung nach der Schmitt'schen Salicylsäuresynthese mittels flüssiger Kohlensäure nur eine Orthooxysäure sein kann.

Der beste Beweis für die Orthostellung der Nitro- resp. Amidogruppe zum Hydroxyl bei den obigen Derivaten scheint mir in der so grossen Beständigkeit des Amidooxykörpers zu liegen, vor allem in der Möglichkeit seiner Darstellung aus dem Nitrokörper mittelst Schwefelammon.

Ich habe übrigens festgestellt, dass die Acetylverbindung des Amidoparaoxychinolins, welche durch Lösen der Base in Essigsäureanhydrid und Neutralisiren der etwas verdünnten Lösung in silbergrauen Blättchen erhalten wird, im Röhrchen auf 235° erhitzt, Wasser abspaltet und beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt, welche zweifellos die Aethenylverbindung darstellt.

Ich hoffe, diese Verbindung in grösserer Menge erhalten zu können und gedenke später über die in obigem erwähnten Derivate, sowie über weitere Versuche zur Bestimmung ihrer Constitution ausführlicher zu berichten.

Die bisherigen Untersuchungen wurden im Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

Jena. Chem. Universitätslaboratorium.

421. F. Krafft: Ueber Isolirung der höheren Normalparaffine aus Braunkohlenparaffin.

(Ueber höhere Normalparaffine. IV. Mittheilung.)

(Eingegangen am 10. Juli.)

Die in mehrfacher Weise ausgeführte Synthese der höheren normalen Methanhomologen und die hierdurch erlangte genaue Kenntniss von deren hauptsächlichsten physikalischen Eigenschaften ermöglicht unter anderem auch die Lösung der Frage nach dem Vorhandensein dieser Kohlenwasserstoffe in einem der wichtigeren, aber unverhältnissmässig wenig erforschten Industrieerzeugnisse, dem Paraffin.

Das zuerst 1830 von Reichenbach namentlich aus dem Holztheer gewonnene und als »Paraffin« bezeichnete Präparat wurde 1832 auf Liebig's Veranlassung durch Jules Gay-Lussac analysirt. Das Mittel scharf stimmender Analysen der bei 43.7° schmelzenden Substanz war 85.22 pCt. Kohlenstoff und 14.98 pCt. Kohlenstoff: Zahlen, welche genau die Zusammensetzung von höheren Gliedern der Sumpfgasreihe C_nH_{2n+2} geben (man hat z. B. für $C_{24}H_{50}$ = 85.21 pCt. Kohlenstoff und 14.79 pCt. Wasserstoff). Trotz dieser analytischen Daten und obwohl er mit Schwefelsäure aus dem Paraffin kein der Aethylschwefelsäure ähnliches Product gewinnen konnte, gelangte Gay-Lussac irrigerweise zu der Schlussfolgerung: es enthalte das Paraffin Kohlenstoff und Wasserstoff genau in demselben Verhältniss C_nH_{2n} wie das ölbildende Gas (mit 85.71 pCt. Kohlenstoff und 14.29 pCt. Wasserstoff). Deshalb hielt später Ettling den aus destillirtem Bienenwachs gewonnenen Kohlenwasserstoff, welcher ja thatsächlich ein Olefin ist, für identisch mit dem Paraffin, und ebenso meinte Lewy, die Destillationsproducte aus Schiefern, Bienenwachs und Carnaubawachs für identisch erklären zu können. Erst durch Brodie's Untersuchungen wurde 1849 der wahre Sachverhalt in befriedigender Weise dargestellt; die aus Bienenwachs erhaltene Substanz reinigte er durch Rectification über Kalium und Umkrystallisiren aus Aether und nannte den bei 62° schmelzenden Körper »Melen«. Er betrachtete denselben als das ölbildende Gas des Wachsalkohols und gab ihm dementsprechend die Molecularformel $C_{30}H_{60}$; ganz ebenso fasste er das aus chinesischem Wachs erhaltene »Ceroten«, Schmelzpunkt 57—58°, auf. Von wesentlicher Bedeutung war ferner, dass Brodie nun die Verschiedenheit der Wachsderivate vom Reichenbach'schen Paraffin feststellte, indem er bemerkte, man habe mit Unrecht, ohne zu unterscheiden, diesen Namen einer Anzahl von Kohlenwasserstoffen beigelegt, welchen die Formel C_nH_{2n} entweder wirklich oder nur annäherungsweise zukomme, und deren Identität man etwas voreilig angenommen habe.

Reichenbach selbst konnte bereits 1854 das Vorhandensein einer wirklichen Paraffinindustrie constatiren; deren Aufschwung veranlasste natürlich zum erneuten Studium dieses Productes. Eine genauere Untersuchung von Paraffinen, welche aus verschiedenen Materialien gewonnen waren, wurde 1857 von Th. Anderson ausgeführt. Derselbe beobachtete, dass diesem Körper sehr abweichende Eigenschaften zukommen. Paraffin aus Bogheadkohle war einmal nach dem Schmelzen bei 45.5° sehr krystallinisch, ein anderes mal vom Schmelzpunkt 52° und von körniger Structur; Paraffin aus Rangoon-Naphta schmolz bei 61° und solches aus Torf bei 46.7°. Der Kohlenstoffgehalt aller dieser Sorten variirte nur von 84.95 bis zu 85.28 pCt. und der Wasserstoffgehalt nur von 15.05 bis zu 15.36 pCt. Aus diesen Analysen schliesst der Verfasser, dass nicht der gewöhnlichen Annahme zufolge alle Paraffinsorten als Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n}$ zu betrachten seien, sondern einige derselben die Formel $C_n H_{2n+2}$ haben, indem beispielsweise der Kohlenwasserstoff $C_{20} H_{42}$ = 85.10 pCt. Kohlenstoff und 14.90 pCt. Wasserstoff enthält. Eine Molecularformel konnte freilich Anderson für kein Paraffin aufstellen.

Bei allen Erfolgen, welche die Paraffinindustrie selbst aufzuweisen hatte, seitdem man von 1856 an dieses werthvolle Material aus sächsischer Braunkohle, besonders in der Umgegend von Halle, Weissenburg und Zeitz gewann, blieb doch die chemische Kenntniss des Paraffins im Wesentlichen auf die Annahme Anderson's beschränkt, dass man es hier mit einem unentwirrbaren Gemisch homologer, vielleicht sogar isomerer höherer Glieder der Sumpfgasreihe zu thun habe. In der That ist auch die tabellarische Zusammenstellung der Eigenschaften von höheren vollkommen reinen Normalparaffinen, wie ich dieselbe schon früher mitgetheilt habe, keineswegs dazu angethan, jene Annahme zu entkräften, so gering sind die eine Trennung ermöglichenden Differenzen in den Eigenschaften benachbarter Homologen. Trotzdem ist durch die seither noch vermehrten Versuche zur Darstellung von höheren Normalparaffinen und deren hierdurch erlangte sichere Kenntniss die Frage nach der Zusammensetzung des Handelsparaffins wieder mehr in den Vordergrund gerückt worden. Aus den Versuchen, deren Mittheilung ich mir erlauben möchte, ergiebt sich nun entgegen der bisher üblichen Ansicht die Möglichkeit, Paraffine mit Hülfe der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume mindestens sehr annähernd in ihre Bestandtheile zu zerlegen.

Diese Möglichkeit lässt sich übrigens schon von vornherein aus einigen Betrachtungen folgern. In der für den Begriff der Homologie so wichtigen Fettsäurereihe, um nur diese hier zu nennen, ist man bei der Trennung der einzelnen Glieder auf beträchtliche Schwierigkeiten gestossen. Von der fälschlich für Propionsäure gehaltenen Butteressigsäure an, die sich nur unvollkommen durch eine grössere

Anzahl von Fractionirungen in ihre 43° von einander siedenden Componenten zerlegen lässt, bis zu Erfahrungen der jüngsten Zeit hat man die Schwierigkeit kennen gelernt, welche der Trennung benachbarter homologer Fettsäuren durch Fractioniren entgegensteht. Dagegen besitzt man in den Estern dieser Säuren Derivate, welche eine scharfe Trennung mit verhältnissmässiger Leichtigkeit gestatten. Zur Erklärung dieser Unterschiede hat man die Vermuthung geäussert, es sei die im letzteren Falle so wesentlich erleichterte Trennung dem tieferen Siedepunkt der Ester, gegenüber demjenigen der freien Säuren zuzuschreiben: eine Annahme, welche zur Erklärung des Sachverhalts aber schon deshalb nicht ausreicht, weil Ester von einer bestimmten Siedetemperatur sich ganz leicht, dagegen gerade so hoch siedende Säuren sich kaum von einander durch Fractioniren trennen lassen. Es fällt wohl nicht schwer, tieferliegende Gründe für dieses abweichende Verhalten von Säuren und Estern zu finden. — Bekanntlich ist die Dampfdichte der Ameisensäure, Essigsäure und ihrer Homologen bis weit über den Siedepunkt »anormal« und beträchtlich zu gross. Uebereinstimmend erblickt man die Ursache hiervon im Vorhandensein von grösseren Molecularcomplexen, welche erst hoch über dem gewöhnlichen Kochpunkt der Substanz vollständig in Moleküle von »normaler« Grösse zerfallen sind, für die Essigsäure beispielsweise erst bei 250°, für die Buttersäure bei 260°.

Es sind also innerhalb bedeutender Temperaturgrenzen selbst chemisch reine Fettsäuren, besonders die Anfangsglieder der Reihe im flüssigen wie im gasförmigen Zustande Moleculargemische[1]). Da nun anzunehmen ist, dass die Fähigkeit sich derart an einander zu lagern auch für chemisch verschiedene Fettsäuremoleküle besteht, so treten für ein Gemenge mehrerer Fettsäuren offenbar recht complicirte Zustände solcher Molecularadditionen ein. Dass ein solches Gemisch einer Trennung durch fractionirte Destillation ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten entgegenstellt, liegt auf der Hand. Im Gegensatz zu den freien Fettsäuren zeigen deren Ester keinerlei Polymerisationserscheinungen: vielmehr bestehen ihre Dämpfe nur aus gleichartigen Molekülen ohne wechselseitige Verwandtschaft und lässt sich darum ein Gemisch mehrerer Ester durch Fractioniren verhältnissmässig leicht trennen. Die Polymerisationsfähigkeit der freien Säuren ist wohl hauptsächlich der Carboxylgruppe zuzuschreiben, d. h. die Folge einer scharf hervortretenden chemischen Function; das abweichende Verhalten der Ester rührt somit von der Neutralisation

[1]) Theilweise aus diesem Grunde habe ich seiner Zeit von einer geplanten (diese Berichte XI, 2220) weiteren Untersuchung der Fettsäuren Abstand genommen und mich zunächst der Synthese der Kohlenwasserstoffe zugewandt, welche für mehrere Probleme ein geeigneteres Material abgeben.

dieser Carboxylgruppe her. — Will man diesen allgemeinen Sachverhalt speciell auf den vorliegenden Fall anwenden, so kommt man für die Paraffine oder »gesättigten Kohlenwasserstoffe« zu der Folgerung, dass sie entsprechend ihrer relativ grossen chemischen Indifferenz und dem Zurücktreten molecularer Verwandtschaften durch fractionirte Destillation selbst noch hoch oben in der Reihe, wo Schmelz- und Siedepunkte nahe bei einander liegen, mit besonderer Leichtigkeit zu trennen seien. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Zur einlässlichen Untersuchung diente mir ein grossblättrig krystallinisches, in der Kälte vollkommen festes, von ca. 30—35° schmelzendes Paraffin, sogenanntes Schuppenparaffin, welches in der Nähe von Halle aus Braunkohlen gewonnen worden war. Die Elementarzusammensetzung dieses gegen Schwefelsäure und Brom indifferenten Materials war 84.98 pCt. Kohlenstoff und 15.09 pCt. Wasserstoff, also genau diejenige, welche höheren Gliedern der Paraffinreihe zukommt. Auch die Dichte der eben geschmolzenen Substanz fand sich in genügender Uebereinstimmung mit den Zahlen, welche früher von mir für die gerade verflüssigten höheren Methanhomologen beobachtet wurden: es war $D_{35} = 0.7798$. Ein weiterer Versuch zeigte, dass das vorliegende Schuppenparaffin unter einem Druck von 15 mm, bei welchem noch nicht die geringste Veränderung derartigen Materials eintritt, durchaus keinen constanten Siedepunkt besass, vielmehr von 185—235° überdestillirte. Es wurden nunmehr 350 g dieser Substanz einer fortgesetzten systematischen Fractionirung unter einem Druck von 15 mm unterworfen. Ohne auf die Einzelheiten dieser mit allen Vorsichtsmassregeln ausgeführten Arbeit, die mehrere Wochen beanspruchte, hier näher einzugehen, bemerke ich nur, dass man schon mit einem verhältnissmässig geringen Aufwand von Zeit und Mühe wenigstens annähernd das gleiche Trennungsresultat der in einem Handelsparaffin enthaltenen Kohlenwasserstoffe erzielen kann. Für dieses Mal kam es wesentlich darauf an, zu einer möglichst vollständigen Trennung mit thunlichst geringem Substanzverlust zu gelangen. Ferner schien es unerlässlich, durch häufiger wiederholtes Rectificiren der bald anscheinend recht constant siedenden Hauptfractionen, soweit es auf diesem Wege überhaupt erreichbar ist, die Gewissheit zu erhalten, dass in denselben chemische Individuen vorlagen. — Schon bei den ersten Fractionirungen machte sich ein beträchtliches Sinken der Siedetemperatur für die zuerst übergehenden Antheile des anfänglich der Hauptmenge nach von 195—215° kochenden Paraffins bemerklich und ebenso ein mehr und mehr zunehmendes Steigen des Thermometers für die höhereren Fractionen. Dieses Auseinanderrollen des Paraffins in seine Bestandtheile, wie man wohl sagen kann, war bereits nach sechsmaligem vorsichtigen Fractioniren

soweit vollendet, dass sich ein ziemlich sicheres Urtheil über die anwesenden Kohlenwasserstoffe bilden liess. Es fielen nun die Siedepunkte der 7 Hauptfractionen genau mit denen zusammen, welche früher von mir für die künstlich dargestellten Normalparaffine von $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$ angegeben wurden. Allerdings schmolzen diese fast ganz zwischen je 2° übergehenden Hauptfractionen jetzt durchweg noch 2—3° tiefer, als die reinen synthetischen Kohlenwasserstoffe von entsprechenden Siedepunkten. Ferner war das Gewicht der Zwischenfractionen immer noch sehr beträchtlich neben demjenigen der Hauptmengen. Die ganze Reihe wurde deshalb noch weiterer wiederholter Fractionirung von unten bis oben hinauf unterworfen, hierbei jedoch die aus den bisherigen Zwischenfractionen neu gewonnenen, allmählich ebenfalls constanter siedenden Antheile nicht den bereits auf ganz bestimmte Siedepunkte eingestellten Hauptportionen hinzugefügt, sondern für sich belassen, bis sie schliesslich bei fortgesetzter Arbeit mit jenen nahezu gleiche Schmelz- und Siedepunkte erhielten. Nachdem so die in Arbeit genommenen 350 g im Ganzen zwölfmaliger sorgfältiger Fractionirung unterworfen und die einzelnen Fractionen aus passenden Mengen Aetherweingeist umkrystallisirt worden waren, um geringfügige ölige Beimengungen zu entfernen, die sich beim vieltägigen Siedenlassen gebildet haben mochten, stellten sich insgesammt 263.2 g auf scharfe Siedepunkte ein, die wie auch die Schmelzpunkte der einzelnen Präparate mit denjenigen künstlicher Normalparaffine zusammenfielen, was aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Kohlenwasserstoff	Es wurden erhalten	Siedepunkt unter 15 mm	Schmelzpunkte	Gesammtgewicht
Heptadecan $C_{17}H_{36}$	1 Fraction	169—170°	22°	5 g
Octadecan $C_{18}H_{38}$	2 Fractionen	181—182°	26.4—27.5°	22.9 g
Nonadecan $C_{19}H_{40}$	3 -	192—193°	30.5—32.5°	79.4 g
Eicosan $C_{20}H_{42}$	3 -	204—205°	34.6—37°	85.1 g
Heneicosan $C_{21}H_{44}$	3 -	214—215°	38 —40°	42.4 g
Docosan $C_{22}H_{46}$	2 -	224—225°	42 —43.5°	20.1 g
Tricosan $C_{23}H_{48}$	2 -	234—235°	45 —48°	8.3 g

Zum Vergleich hiermit, wie auch für die weiter unten folgenden Daten zur Identification der einzelnen Kohlenwasserstoffe gebe ich in einer zweiten kleinen Tabelle die charakteristischen Eigenschaften der nämlichen höheren Normalparaffine nach den früheren Angaben (diese Berichte XV, 1720):

Normalparaffin	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter 15 mm	Spec. Gew. eben geschmolzen
Heptadecan $C_{17}H_{36}$ . . .	22.5°	170°	0.7767
Octaderan $C_{18}H_{38}$ . . .	28°	181.5°	0.7768
Nonadecan $C_{19}H_{40}$ . . .	32°	193°	0.7774
Eicosan $C_{20}H_{42}$	36.7°	205°	0.7779
Heneicosan $C_{21}H_{44}$ . . .	40.4°	215°	0.7783
Docosan $C_{22}H_{46}$	44.4°	224.5°	0.7782
Tricosan $C_{23}H_{48}$	47.7°	234°	0.7785

Um die Identität der Kohlenwasserstoffe aus Braunkohlenparaffin mit den künstlichen Normalparaffinen so sicher zu stellen, als dieses im Hinblick auf die theoretisch denkbaren sehr zahlreichen Isomeriefälle zur Zeit überhaupt möglich ist, wurden die sämmtlichen obigen Fractionen, bis zur völligen Constanz ihrer Eigenschaften, nochmaliger wiederholter Rectification sowie Umkrystallisation aus Aetherweingeist unterworfen. Durch die hiermit verbundenen unvermeidlichen Verluste sank das Gesammtgewicht der nunmehr nach gewöhnlichen Begriffen als vollkommen rein zu betrachtenden Kohlenwasserstoffe auf 216.9 g — immerhin ein höchst befriedigendes Ergebniss im Hinblick auf die fast dreimonatliche, anfangs nicht ganz mit quantitativer Sorgfalt durchgeführte Bearbeitung der 350 g Schuppenparaffin.

Im Folgenden werden die so isolirten Kohlenwasserstoffe mitsammt den Dichtebestimmungen und analytischen Belegen kurz aufgeführt.

Heptadecan, $C_{17}H_{36}$. Von diesem Kohlenwasserstoff wurden schliesslich 5 g erhalten, die in genauer Uebereinstimmung mit dem künstlichen Paraffin unter 15 mm bei 169—170° übergingen; das Destillat erstarrte grossblättrig krystallinisch und schmolz wieder bei 22.1—22.3°; das specifische Gewicht des verflüssigten Körpers bei 22.5° (dem Schmelzpunkt des synthetischen Heptadecans) war 0.7768. Diese Eigenschaften blieben nach wiederholter Krystallisation aus Aetherweingeist unverändert: Schmelzpunkt 22.2—22.4°; specifisches Gewicht bei 22.5° = 0.7768. Die Elementarbestimmung ergab 84.87 pCt. Kohlenstoff und 15.13 pCt. Wasserstoff, während sich für $C_{17}H_{36}$ = 85.00 pCt. Kohlenstoff und 15.00 pCt. Wasserstoff berechnen.

Octadecan, $C_{18}H_{38}$. Hiervon lagen zuletzt drei Fractionen mit übereinstimmendem Siedepunkte 181—182° unter 15 mm vor:

1. 3.6 g vom Schmelzpunkte 26.5—27.5° und dem specifischen Gewicht 0.7769 als Flüssigkeit bei 28°. 2. 9 g vom Schmelzpunkte

27.2—27.6° und dem specifischen Gewicht 0.7767 bei 28°. 3. 3.9 g die bei 27.4—27.6° schmolzen und bei 28° die Dichte 0.7766 hatten. Sämmtliche drei Portionen wurden vereinigt aus Aetherweingeist umkrystallisirt und schmolzen jetzt constant bei 27.7 — 27.9°. Dieses Präparat hatte bei 28° die Dichte 0.7766 und enthielt 84.95 pCt. Kohlenstoff und 15.09 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_{18}H_{38}$ verlangt 85.04 pCt. Kohlenstoff und 14.96 pCt. Wasserstoff. Beim Erstarren zeigen auch die Paraffine aus Braunkohle die schon früher für die synthetischen Kohlenwasserstoffe beschriebenen hexagonalen Tafeln mit eigenthümlichen diagonalen Furchungen.

Nonadecan, $C_{19}H_{40}$. Die drei Fractionen dieses in reichlicher Menge im untersuchten Schuppenparaffin vorhandenen Kohlenwasserstoffs siedeten unter 15 mm ganz übereinstimmend bei 193° und hatten auch im Uebrigen genau die Eigenschaften des synthetischen normalen Nonadecans. Es wurden erhalten: 1. 6.6 g vom Schmelzpunkt 31.4 bis 31.8°; $D_{32} = 0.7774$. 2. 29.8 g vom Schmelzpunkt 31.6—31.9°; $D_{32} = 0.7775$. 3. 25.7 g vom Schmelzpunkt 31.6 — 32.2°; $D_{32} = 0.7775$. Alle drei Portionen wurden zusammen aus Aetherweingeist umkrystallisirt und nochmals rectificirt. Der Schmelzpunkt lag jetzt bei 31.8—32.1°; $D_{32} = 0.7776$; die Analyse führte zu 85.00 pCt. Kohlenstoff 14.95 pCt. Wasserstoff; die Berechnung ergiebt für $C_{19}H_{40} = 85.075$ pCt. Kohlenstoff und 14.925 pCt. Wasserstoff. Mit diesen Paraffinen in Schwefel- und Anthracendampf versuchte Dampfdichtebestimmungen zeigten die Zersetzlichkeit der Substanzen bei so hohen Temparaturen und darum kein befriedigendes Resultat; es wurde deshalb von der Bestimmung der Dampfdichte, die sich im luftverdünnten Raum übrigens wohl ausführen lassen dürfte, Abstand genommen — im Hinblick auf die grosse Schärfe der Dichtebestimmungen für den tropfbarflüssigen Zustand.

Eicosan, $C_{20}H_{42}$. Dieser Körper war im verarbeiteten Schuppenparaffin in noch etwas grösserer Menge vorhanden als das Nonadecan, und bildete somit den Hauptbestandtheil desselben, ursprünglich wohl etwa ein Drittheil von dessen Gewicht ausmachend. Es wurden erhalten 73.1 g in drei Fractionen, die unter 15 mm ganz bei 205° destillirten. 1. 19.3 g schmolzen bei 35.5—36.5° (die Anfangstemperatur des Schmelzpunktes bezieht sich diesweilen auf das mit einer scharfen Loupe wahrnehmbare Erweichen der in's Capillarröhrchen geschobenen Probe; die eigentliche Schmelzung fand hier z. B. zwischen 36.3—36.5° statt); $D_{36.7} = 0.7777$. 2. 49.4 g schmolzen bei 35.7—36.3° und hatten nähmliche Dichte 0.7777 bei 36.7°. 3. 4.4 g vom Schmelzpunkte 36.3—36.6 zeigten $D_{36.7} = 0.7778$. Wie zu erwarten war, veränderte sich der Schmelzpunkt der drei aus Aetherweingeist vereinigt umkrystallisirten Portionen, wie auch das specifische Gewicht nicht mehr wesentlich: ersterer lag jetzt definitiv bei 36.6 — 36.7° und letzteres

war $D_{36.7} = 0.7777$. Eine Verbrennung führte zu 85.07 pCt. Kohlenstoff und 15.04 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_{20}H_{42}$ fordert 85.10 pCt. Kohlenstoff und 14.90 pCt. Wasserstoff. Die Identität dieses Braunkohlenparaffins mit dem künstlichen Normaleicosan erscheint durch vorstehende Zahlen so sicher gestellt, als das überhaupt im Hinblick auf die vielen denkbaren Isomeren möglich ist.

Heneicosan, $C_{21}H_{44}$. Auch dieses Hydrocarbür war im untersuchten Handelsparaffin in so reichlicher Menge vorhanden, dass sich wie für die beiden vorhergehenden Homologen sein Herausfractioniren behufs möglichster Isolirung zu weiterer Untersuchung oder Bearbeitung noch lohnen dürfte. Es wurden zusammen 38 g reine Substanz erhalten: 1. 8.8 g vom Schmelzpunkte 39.8 — 40.4°; $D_{40.4} = 0.7784$. 2. 23.4 g, die ursprüngliche »Hauptfraction« vom Schmelzpunkte 39.8—40.2°; $D_{40.4} = 0.7782$. 3. 5.8 g die bei 39.5—40.3° schmolzen; $D_{40.4} = 0.7784$. Diese drei Fractionen, welche unter 15 mm ganz gleichmässig bei 215° siedeten, wurden nochmals zusammen aus Aetherweingeist umkrystallisirt und so wie die übrigen Homologen in silberglänzenden Krystallblättern erhalten. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei 40.1—40.4° und für die geschmolzene Substanz war das specifische Gewicht bei 40.4° = 0.7784. Die Analyse gab 85.06 pCt. Kohlenstoff und 14.95 pCt. Wasserstoff; $C_{21}H_{44}$ verlangt 85.13 pCt. Kohlenstoff und 14.87 pCt. Wasserstoff.

Docosan, $C_{22}H_{46}$. Es resultirten zwei Fractionen von den Eigenschaften dieses Körpers, die ebenfalls jede für sich durch wiederholte Rectificationen und Umkrystallisationen aus Aetheralkohol gereinigt wurden, so lange überhaupt noch eine Aenderung in den Eigenschaften bemerkbar war. 1. 6.2 g siedeten unter 15 mm bei 224—225°, schmolzen bei 43.6—44.1° und hatten bei 44.4° das specifische Gewicht 0.7781. 2. 10.5 g destillirten unter 15 mm ebenfalls bei 224—225°, schmolzen bei 43.6—44.1° und zeigten $D_{44.4} = 0.7778$. Nach dem weiteren Umkrystallisiren der zwei vereinigten Theile lag der Schmelzpunkt kaum verändert bei 43.8—44.2°, das specifische Gewicht war 0.7782 bei 44.4° und bei der Kohlenstoffbestimmung ergaben sich 85.27 pCt. Kohlenstoff und 15.03 pCt. Wasserstoff; für $C_{22}H_{46}$ berechnen sich 85.16 pCt. Kohlenstoff und 14.84 pCt. Wasserstoff.

Tricosan, $C_{23}H_{48}$. Der letzte Körper, welcher sich aus dem Schuppenparaffin noch in einer zum sicheren Nachweis ausreichenden Quantität von constanten Eigenschaften isoliren liess, war unter 15 mm bei 234° siedendes Tricosan. Es wurden 5.5 g erhalten, die bei 47.6—47.8° schmolzen und verflüssigt bei 47.7° das specifische Gewicht 0.7786 hatten, sich also durchaus nicht vom synthetischen Normaltricosan unterschieden. Die Analyse dieses Präparates ergab 85.12 pCt. Kohlenstoff und 14.92 pCt. Wasserstoff; die für $C_{23}H_{48}$ berechneten Zahlen sind 85.185 pCt. Kohlenstoff und 14.815 pCt. Wasserstoff.

Aus dem Mitgetheilten folgt, dass die Isolirung sämmtlicher in einem Handelsparaffin enthaltenen Methanhomologen eine Aufgabe ist, die zwar bei einiger Uebung keine nennenswerthen Schwierigkeiten bietet aber immerhin einen namhaften Zeitaufwand erfordert. Mit ganz geringer Mühe lässt sich dagegen die annähernde Reindarstellung jedes einzelnen derjenigen zwei oder drei Kohlenwasserstoffe ausführen, welche — wie im vorliegenden Falle Nonadecan, Eicosan und Heneicosan — die Hauptbestandtheile eines solchen Handelsproductes bilden. Es handelt sich dabei nur um ein einfaches Herausfractioniren des gerade gewünschten Präparates aus dem passend gewählten Rohparaffin unter thunlichster Berücksichtigung der vorliegenden genauen Angaben über die Eigenschaften des betreffenden Kohlenwasserstoffs. Diese Isolirungen werden freilich erst dann ein grösseres practisches Interesse gewinnen, wenn die gesättigten Kohlenwasserstoffe Werth als Ausgangsmaterialien zu weiteren Darstellungen haben werden, was augenblicklich noch nicht der Fall ist.

Einer Voruntersuchung, die nach Obigem hinreicht, um die Kohlenwasserstoffe einer Handelsparaffinsorte annähernd bestimmen zu können, habe ich schliesslich noch zwei Paraffine von höherer Schmelztemperatur, als das obige Schuppenparaffin, unterworfen.

Das erste dieser Paraffine verflüssigte sich unter allmählichem Erweichen von ca. 42° an bis zu 47.2°, wo die letzten Spuren geschmolzen waren. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit betrug dann bei 47.2° = 0.7805. Eine Probe von etwa 15 g aus einem Fractionirkolben langsam abdestillirt, ging unter einem Druck von 15 mm zwischen 220—270° über. Man hat für synthetisches Tricosan, $C_{23}H_{48}$, den Schmelzpunkt 47.7°, das specifische Gewicht $D_{47.7} = 0.7785$ und unter 15 mm den Siedepunkt 234°; das fragliche Handelsparaffin besteht darnach vorwiegend aus diesem Körper und den beiden nächsthöheren Homologen; ferner enthält dasselbe nach oben wie nach unten in der Reihe abnehmende kleinere Mengen der angrenzenden zwei oder drei Kohlenwasserstoffe.

Ein zweites Handelsparaffin, welches ich in ähnlicher Weise prüfte, schmolz gleichfalls unter ganz allmählichem Erweichen bis zu 57.5°; hatte eben geschmolzen die Dichte $D_{57.5} = 0.7804$ und destillirte unter 15 mm von 245—295° über. Nach meinen früheren Angaben enthält dieses Product als einen seiner Hauptbestandtheile zweifelsohne einen Kohlenwasserstoff von den Eigenschaften des normalen Heptacosans, $C_{27}H_{56}$ (aus Myriston), das bei 59.5° schmilzt, sodann das specifische Gewicht 0.7796 hat und unter 15 mm bei 270° siedet, neben dem Heptacosan sind in vielleicht kaum geringerer Menge die beiden benachbarten Homologen $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$ in diesem Paraffin zu suchen, während sich an diese drei Kohlenwasserstoffe in abnehmenden

Quantitäten die nach oben und unten in der Reihe angrenzenden benachbarten Glieder der Reihe anschliessen dürften.

Wie es für andere homologe Reihen schon seit längerer Zeit der Fall ist, sind somit auch die höheren Methanhomologen aus einem bequem zugänglichen Rohmaterial ohne jede Unterbrechung der Reihe erhältlich.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

422. F. Krafft: Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate. II.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Die Darstellung der Palmitinsäure aus Palmöl ist wegen Anwesenheit grosser Mengen von Olein weit umständlicher als dies die für Gewinnung der anderen höheren Fettsäuren von mir angegebenen einfachen Methoden sind. Ein besseres Ausgangsmaterial für die Reinbereitung von Palmitinsäure in beliebigem Massstabe schien deshalb erwünscht und ein solches, das allen Anforderungen genügt, fanden Hr. Schmidlin und ich sehr bald im japanischen Pflanzenwachs, das schon nach Angaben von Sthamer[1]) und Anderen seinen Namen mit Unrecht trägt, indem es fast ausschliesslich aus dem Glycerid der Palmitinsäure besteht.

Grössere Mengen dieser Säure hat Hr. C. Mayer auf meine Veranlassung nach sehr einfachem Verfahren rein dargestellt. Man verseift 3 Theile japanisches »Wachs« mit einer Lösung von 1 Theil Kalihydrat in 1 Theil Wasser, zersetzt die erhaltene Seife mit warmer Salzsäure und rectificirt die Palmitinsäure ein- oder zweimal im luftverdünnten Raume. Durch vorsichtiges Arbeiten kann dieselbe so ohne Anwendung von Krystallisationsmitteln und selbst ohne Pressen sofort völlig rein und bei 62° schmelzend erhalten werden. Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten liegt mitunter der Schmelzpunkt in Folge der Bildung von wenig öligen Beimengungen 1—2° zu tief; es genügt dann eine Krystallisation der rohen Palmitinsäure aus dem etwa dreifachen Gewichte 70—75procentigen Weingeistes und Auspressen des in der Kälte (bei ca. 10°) ausgeschiedenen Krystallbreies zur vollständigen Reinigung. Eine Probe der unter 15 mm bei 215° (corr.) constant siedenden Säure gab bei der Verbrennung 74.96 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 43, 339.

Kohlenstoff und 12.77 pCt. Wasserstoff, während der Zusammensetzung $C_{16}H_{32}O_2$ = 75 pCt. Kohlenstoff und 12.50 pCt. Wasserstoff entsprechen. Das Silbersalz enthielt 29.59 pCt., 29.65 pCt., 29.61 pCt. Silber; die Formel $C_{16}H_{31}O_2Ag$ verlangt 29.69 pCt. Silber. Die fast durchweg als amorphe Niederschläge beschriebenen Silbersalze der höheren Fettsäuren, so auch das vorstehende, lassen sich leicht sehr rein und in krystallinischem Zustande darstellen, wenn man zu der weingeistigen ammoniakalischen Lösung der Säure eine ebensolche Lösung von Silbernitrat hinzufügt; die Mischung bleibt anfangs klar und erst auf weiteren Wasserzusatz scheidet sich das Silbersalz allmählich in kleinen Blättchen als stark glänzender krystallinischer Niederschlag aus.

Eine namentlich an anorganischen Substanzen, aber auch an Kohlenstoffverbindungen, wie der Weinsäure und dem Zucker, beobachtete aber noch nicht genügend aufgeklärte Eigenschaft fester Körper ist die Erzeugung von Lichterscheinungen durch den Einfluss mechanischer Einwirkungen, welche der »Cohaesion« entgegenwirken, wie Zerbrechen oder Zerstossen. Das in einer ersten Notiz über hochmoleculare Benzolderivate[1]) beschriebene Pentadecylphenylketon aus Palmitylchlorid und Benzol besitzt diese Eigenthümlichkeit in hohem Grade; wenn man die in etwas grösserer Menge geschmolzene und wieder erstarrte harte Substanz zerbricht oder zerschneidet, so hat dieses intensive Lichterscheinungen an den Trennungsstellen zur Folge, die im dunkeln oder halbdunkeln Raume den Eindruck eines blaugrünen Funkensprühens machen. Die Stärke dieser Erscheinung gerade bei einer hochmolecularen Substanz hat meine Aufmerksamkeit diesem Phänomen etwas specieller zugelenkt und zunächst zur gelegentlichen Darstellung einiger weiterer solcher Ketone veranlasst.

Pentadecylparatolylketon, $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_4.CH_3$.

Zur Darstellung dieses Ketons, welches Hr. C. Mayer untersucht hat, wurde in ein Gemisch von 1 Theil Palmitylchlorid mit 2 Theilen Toluol, 1 Theil Chloraluminium unter Kühlung durch Einstellen in Wasser und unter zeitweiligem Umschütteln allmählich eingetragen. Nach 24 Stunden begann die Salzsäureentwickelung nachzulassen und nunmehr wurde der durch vorgelegtes Chlorcalcium gegen Feuchtigkeit geschützte Ballon in einem Wasserbad nach und nach stärker erhitzt. Die Siedetemperatur war nach etwa anderthalbtägigem Erwärmen erreicht und wurde noch einige Zeit innegehalten. Das Reactionsproduct giesst man langsam in mässig verdünnte Salzsäure, digerirt es mit dieser und unterwirft es nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen der Destillation. Sobald das überschüssige Toluol verflüchtigt ist, geht unter dann zweckmässig auf etwa 15 mm vermindertem

[1]) Diese Berichte XIX, 2982.

Druck bei ca. 215° Palmitinsäure über, deren Menge bei gut geleiteter Reaction nicht mehr bedeutend ist. Das Thermometer steigt nun rasch, und was unter dem gleichen Minderdruck zwischen 250—270° destillirt, ist nahezu reines Keton. Man braucht dasselbe nur einmal aus einer grösseren Menge Alkohol umzukrystallisiren, um es in glänzenden, alsbald zu Boden sinkenden Nädelchen völlig rein zu erhalten. Die Ausbeute beträgt 65—75 pCt. vom Gewicht der verarbeiteten Palmitinsäure. Zur Trennung von den letzten Spuren dieser Fettsäure genügt wegen der grossen Schwerlöslichkeit des Ketons in kaltem Alkohol die einmalige Umkrystallisation aus diesem Lösungsmittel; das gleiche gilt für die bereits früher beschriebene Reindarstellung des Pentadecylphenylketons.

Das Pentadecylparatolylketon schmilzt bei 60° und siedet unter 15 mm ganz constant bei 262° (Therm. i. D.); also 11° höher als das Phenylketon. Die Analyse gab 83.72 pCt. Kohlenstoff und 11.86 pCt. Wasserstoff, während sich für die Formel $C_{23}H_{38}O$ = 83.64 pCt. Kohlenstoff und 11.51 pCt. Wasserstoff berechnen.

Die Oxydation des Tolylketons gelingt ganz leicht, wenn man es mit dem doppelten Gewichte Salpetersäure von 1.12 spec. Gew. mehrere Stunden unter Rückfluss gelinde erhitzt. Das Oxydationsproduct, theilweise aus den schön sublimirten Nadeln der Paratoluylsäure gebildet, wurde nach Wasserzusatz in Aether aufgenommen, die Lösung filtrirt, der Aether verjagt und die ohne jede Beimengung von Ortho- oder Metaverbindung entstandene Paratoluylsäure durch zwei- bis dreimaliges Uebertreiben im luftverdünnten Raume von der nebenher gebildeten etwas höher siedenden Fettsäure möglichst getrennt. Man kann dann die *p*-Toluylsäure reinigen, indem man sie aus sehr viel heissem Wasser umkrystallisirt; vortheilhafter ist es jedoch, das noch unreine ölige Destillat mit Baryumcarbonat und Wasser nach Zusatz einiger Tropfen Weingeist zu digeriren, die abfiltrirte Lösung von *p*-toluylsaurem Baryt einzuengen und nach nochmaliger Filtration durch Salzsäurezusatz auszufällen. Die Paratoluylsäure wird dann sofort vom Schmelzpunkt 180° und analysenrein erhalten. Das vorliegende Präparat gab bei der Verbrennung 70.32 pCt. Kohlenstoff und 6.1 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_8H_8O_2$ verlangt 70.59 pCt. Kohlenstoff und 5.91 pCt. Wasserstoff. Das Pentadecyltolylketon $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_4.CH_3$ gehört somit zur Parareihe und kann auch als »Paramethylpalmitylbenzol« bezeichnet werden.

An diesem Körper lassen sich Lichterscheinungen durch mechanische Einwirkung sehr schön beobachten. Schmilzt man Pentadecyltolylketon auf erwärmtem Wasser in einer Porzellanschaale zu einer mehrere Millimeter dicken Schicht und kühlt die Schaale durch Einsetzen in kaltes Wasser ab, so begiebt sich in der Regel der

grössere Theil des Ketons als mikrokrystallinische, harte Kruste an die Wandungen der Schaale. Beim Erkalten löst sich diese Kruste vom Porzellan ab und zeigt nun beim Zerbrechen oder Zerreiben blaugrüne Funken von grosser Intensität. Die kleinsten Fragmente besitzen selbst nach mehrwöchentlichem Liegen diese Eigenschaft noch; ebenso übrigens auch das trocken geschmolzene und wieder erstarrte Tolylketon. Man hat es hier in ausgeprägter Form mit einer Erscheinung zu thun, die in früherer Zeit weit mehr Beachtung gefunden hat als in den letzten Jahren, und einer genügenden Erklärung noch immer ermangelt. So äussert sich bereits Gmelin 1844 dahin, dass »die meisten farblosen oder schwachgefärbten starren Körper beim Reiben oder Schlagen leuchten« und für »Lichtentwickelung durch mechanische Gewalt« zählt er in der fünften wie auch in früheren Auflagen seines Handbuchs eine Reihe mehr oder weniger bekannter Beispiele auf, die sich leicht noch vermehren liessen.

Man kann die Erklärung dieses ganz eigenartigen Phänomens in verschiedenen Richtungen suchen. Schon 1811 wurden derartige Lichterscheinungen von Heinrich als Folge aufgehobener »Cohäsion« betrachtet und mit dem Namen »Trennungslicht« bezeichnet. Für den Chemiker, dem ja das Molekül im starren Zustande noch so wenig zugänglich ist, hat die Verfolgung dieses Gegenstandes vielleicht einiges Interesse.

Heptadecylparatolylketon, $C_{17}H_{35}.CO.C_6H_4.CH_3$.

Ein weiteres Keton, welches ebenfalls beim Zerbrechen oder Zerschneiden die Erscheinung des »Trennungslichts« sehr deutlich zeigt, wurde von Hrn. Dr. F. Schniewind aus Stearylchlorid und Toluol unter Zusatz von Chloraluminium durch etwa dreitägiges successive stärkeres Erwärmen bis auf schliesslich 100° dargestellt. Beiläufig möge hier bemerkt werden, dass Stearinsäure, welche nicht durch eine Vacuumdestillation gereinigt worden ist, sehr häufig mehr oder weniger störende Verunreinigungen enthält: ein völlig reines Präparat dieses wichtigen Ausgangsmaterials lässt sich aber leicht durch einmalige Rectification unter stark vermindertem Druck und eine Krystallisation aus Alkohol gewinnen. Aus 90 g Stearinsäure wurden nach dem obigen Verfahren 82 g rohes und 66 g reines Heptadecylparatolylketon erhalten. Das Präparat ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in Benzol und Aether. Es krystallisirt gut, schmilzt bei 67° und siedet unter einem Druck von 15 mm bei 278° (Therm. i. D.). Die Elementaranalyse ergab 83.79 pCt. Kohlenstoff und 12.06 pCt. Wasserstoff, der Formel $C_{25}H_{42}O$ entsprechen 83.79 pCt. Kohlenstoff und 11.73 pCt. Wasserstoff. Das Keton gehört der Parareihe an und lässt sich demgemäss auch als »Paramethylstearylbenzol« bezeichnen: bei der Oxydation mit dem doppelten Gewicht Salpeter-

säure 1.12 durch mehrstündiges Erwärmen entsteht ausschliesslich Paratoluylsäure, die, genau wie im vorigen Falle gereinigt, bei 180° schmolz.

Pentadecylxylylketon, $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_3(CH_3)_2$.

Die Einwirkung des Palmitylchlorids auf *m*-Xylol, das ebenfalls in grossem Ueberschuss angewandt wurde, ist bei Gegenwart von Chloraluminium anfangs noch lebhafter wie auf Benzol oder Toluol und deshalb muss die Mischung während des Eintragens von Chloraluminium gut gekühlt und hernach die Temperatur nur ganz allmählich gesteigert werden. Nach mehrtägigem Erwärmen gelangte man auch hier auf 100° und hielt diese Temperatur während einiger Stunden inne. Das Reactionsproduct lässt sich leicht wie in den übrigen Fällen reinigen: was unter 15 mm zwischen 250—275° übergeht, wird aus Weingeist umkrystallisirt. Dabei scheidet sich das Pentadecylxylylketon als langsam erstarrendes Oel, bei starker Abkühlung auch sofort in kleinen Krystallblättchen ab, die bei 37° schmelzen und unter 15 mm bei 268—269° sieden. Die Verbrennung führte zu 83.56 pCt. Kohlenstoff und 11.88 pCt. Wasserstoff, während die Theorie für $C_{24}H_{40}O$ = 83.72 pCt. Kohlenstoff und 11.63 pCt. Wasserstoff verlangt. Das Keton, welches wie die noch weiter unten beschriebenen von Hrn. C. Mayer untersucht worden ist, lässt sich durch mehrstündiges Kochen mit Salpetersäure leicht in Fettsäure und Xylylsäure, Schmelzpunkt 126°, spalten. Letztere wurde durch wiederholte Rectification im luftverdünnten Raume möglichst von der ersteren getrennt und dann ganz so wie oben die Paratoluylsäure durch das Baryumsalz hindurch gereinigt. Die aus dieser Lösung ausgefällte Xylylsäure charakterisirte sich durch den sofort constanten Schmelzpunkt von 126°. Zur Identificirung der Säure wurde dieselbe noch analysirt und dabei 71.98 pCt. Kohlenstoff und 6.91 pCt. Wasserstoff gefunden; für die Formel $C_9H_{10}O_2$ berechnen sich = 72.00 pCt. Kohlenstoff und 6.66 pCt. Wasserstoff. Hiernach kann das Pentadecylxylylketon auch als »Orthoparadimethylpalmitylbenzol« bezeichnet werden.

Pentadecylparaanisylketon, $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_4.O.CH_3$.

In eine Mischung von Anisol (42 g) und Palmitylchlorid (31 g) wurde Aluminiumchlorid (ca. 30 g) in kleinen Portionen (von etwa 2 g) unter Abkühlung und Umschütteln so langsam eingetragen, dass eine heftige Reaction nicht stattfand. Nach eintägiger Salzsäureentwickelung in der Kälte wurde während drei Tagen ganz allmählich bis auf 70° im Wasserbad erwärmt, bei welcher Temperatur das Reactionsgemisch schliesslich noch einen Tag belassen wurde. Die

nicht ganz erkaltete und noch zähflüssige Masse wurde dann langsam in Wasser gegossen und mit Salzsäure erwärmt. Nach dem Waschen und Trocknen ist es zweckmässig, das überschüssige Anisol und die noch beigemengte Palmitinsäure im luftverdünnten Raume abzudestilliren und den Rückstand aus viel Weingeist umzukrystallisiren. So resultirten im obigen Falle 26 g reines und unter einem Druck von 15 mm ganz constant bei 279—280° übergehendes Pentadecylanisylketon, welches bei 70.5° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{23}H_{38}O_2$ hat. Die Elementarbestimmung gab 79.81 pCt. Kohlenstoff und 11.26 pCt. Wasserstoff, für die Formel berechnen sich 79.77 pCt. Kohlenstoff und 10.98 pCt. Wasserstoff. Das Keton gehört ebenfalls der Parareihe an, da mehrstündiges Kochen mit dem doppelten Gewicht Salpetersäure von 1.12 spec. Gewicht Anissäure ohne Beimengung von Isomeren liefert. Dieselbe konnte leicht durch die gleiche Behandlung, welche vorstehend für Paratoluylsäure und Xylylsäure angegeben wurde, gereinigt werden, hatte dann sofort den scharfen Schmelzpunkt 184° und enthielt 63.00 pCt. Kohlenstoff und 5.52 pCt. Wasserstoff, während die Formel der Anissäure $C_8H_8O_3$ = 63.15 pCt. Kohlenstoff und 5.26 pCt. Wasserstoff verlangt. Beim vorsichtigen Schmelzen mit Kalihydrat unter Zusatz von etwas Wasser scheint das Pentadecylparaanisylketon in das entsprechende Phenol $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_4.OH$ überzugehen.

Pentadecylparaphenetylketon, $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_4.OC_2H_5$.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht aus Palmitylchlorid und Phenetol unter den soeben für das Anisolderivat mitgetheilten Vorsichtsmaassregeln. Das Product ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und in Folge dessen ebenfalls leicht in Form grosser silberglänzender Blätter rein zu erhalten. Pentadecylparaphenetylketon schmilzt bei 69°, siedet unter 15 mm bei 288—289° und gab bei der Analyse 79.71 pCt. Kohlenstoff und 11.36 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{24}H_{40}O_2$ = 80.00 pCt. Kohlenstoff und 11.11 pCt. Wasserstoff fordert. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wird auch hier ganz glatt Paraäthoxybenzoësäure, p-$C_2H_5.O.C_6H_4.CO_2H$ gebildet, welche, wie in den übrigen Fällen gereinigt, bei 195—196° schmolz. Die Zusammensetzung dieser Säure wurde durch eine Verbrennung festgestellt: gefunden wurden 64.98 pCt. Kohlenstoff und 6.36 pCt. Wasserstoff; es berechnen sich für $C_9H_{10}O_3$ = 65.06 pCt. Kohlenstoff und 6.02 pCt. Wasserstoff.

Pentadecyldimethylresorcylketon, $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_3(O.CH_3)_2$.

Dieses Keton wird erhalten, wenn man in das ölige Gemisch von 3 Theilen Dimethylresorcin und 2 Theilen Palmitylchlorid 2 Theile Chloraluminium einträgt und, da hier in der Kälte kaum Reaction

eintritt, drei bis vier Tage unter langsamer Steigerung der Temperatur von 40—100° erwärmt. Das mit Salzsäure behandelte Reactionsproduct wird mit kaltem Alkohol ausgezogen und nach dem Abfiltriren und Auspressen einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so mit guter Ausbeute und in prächtigen Krystallblättern das bei 63.5° schmelzende, unter 15 mm bei 289—290° siedende Pentadecyldimethylresorcylketon. Die Elementaranalyse gab 76.22 pCt. Kohlenstoff und 10.72 pCt. Wasserstoff, während der Formel $C_{24}H_{40}O_3$ = 76.59 pCt. Kohlenstoff und 10.66 pCt. Wasserstoff entsprechen.

Der Körper ist, wie überhaupt die vorstehend beschriebenen Ketone, wegen der leichten Zugänglichkeit als Ausgangsmaterial zu verschiedenen weiteren Versuchen wohl geeignet.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

423. Adolf Baeyer: Ueber die Hydrophtalsäuren.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Herr Michael kündigt in seiner Abhandlung »zur Constitution des Natriumacetessigäthers[1]« die Veröffentlichung von Versuchen an, die Hr. Morrison auf seine Veranlassung über die Einwirkung von Salzsäure auf Hydrophtalsäure in Angriff genommen hat. Dies veranlasst mich zu bemerken, dass ich schon vor zwei Jahren eine erneute Untersuchung der Hydrophtalsäuren begonnen und weitere Versuche in Aussicht gestellt habe[2]). Hr. Astié hat darauf auf meine Veranlassung zunächst die Hydrophtalsäure von Graebe und Born untersucht und ist zu dem Resultat gelangt, dass diese Säure ein Gemisch verschiedener Substanzen ist. Es gelang ihm, eine einheitliche schön krystallisirende Dihydrosäure zu erhalten, welche durch Kochen mit Natriumamalgam und Wasser in ein Gemisch verschiedener Tetrahydrosäuren übergeführt wird, welches ich a. a. O. als Dihydrosäure beschrieben habe. Dabei hat sich herausgestellt, dass diese Säuren zum Theil sehr leicht in isomere Substanzen übergehen, wodurch das Studium derselben sehr erschwert wird.

Aus diesem Grunde ist die Bearbeitung der Hydrophtalsäuren noch nicht zum Abschluss gelangt, und ich möchte deshalb durch diese Zeilen Hrn. Astié und mir das Recht zur weiteren Bearbeitung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 37, pag. 492.
[2]) Diese Berichte XIX, 1807, 1810.

dieses Gegenstandes sichern. Ich kann dabei nicht unterlassen zu bemerken, dass die Hauptschwierigkeit auf diesem Gebiet in der Constatirung der Einheitlichkeit der Substanzen liegt, so dass die Angabe, eine Säure verwandele sich in eine andere, nur dann Werth hat, wenn dieser Punkt völlig sicher gestellt ist.

Dem Gesagten möchte ich schliesslich noch hinzufügen, dass ich bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Terephtalsäure, welche dem Abschluss nahe sind, auch auf bewegliche Formen gestossen bin, bei denen die Umlagerung der doppelten Bindungen mit grosser Leichtigkeit stattfindet, so dass es jetzt erwiesen ist, dass die Hydroderivate der Benzoldicarbonsäuren in zwei Arten von ineinander überführbaren isomeren Zuständen auftreten, von denen die eine durch die geometrische Lagerung der Carboxylgruppen, die andere durch die Stellung der doppelten Bindungen bedingt wird.

---

424. R. Wessel: Carbodiimide der aromatischen Reihe und Phenylhydrazin[1]).

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

Bekanntlich sind die Carbodiimide durch hohes Reactionsvermögen ausgezeichnet; sie vereinigen sich ohne Weiteres mit manchen Substanzen, so z. B. mit Wasser, Schwefelwasserstoff, mit Ammoniak und den Aminen, wobei Harnstoffe, Schwefelharnstoffe und Guanidine entstehen.

Wie Amidoamine, also Hydrazine, auf Carbodiimide einwirken, ist noch unerforscht, obschon die zu gewärtigenden neuen Verbindungen keineswegs ohne Interesse sein möchten.

Hr. Prof. Merz hat mich veranlasst, die Reactionsverhältnisse in erster Linie des Carbodiphenyl- und Carbo-di-*p*-tolylimids mit dem Phenylhydrazin zu ermitteln.

Ich wende mich zur Besprechung meiner Versuche.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Carbodiphenylimid.

Diese Mischung wurde eine halbe Stunde auf 120° erhitzt. Sie bildete dann eine fadenziehende, rothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten glasartig erstarrte.

---

[1]) Wegen des Hinscheidens von Hrn. Wessel ist die hier mitgetheilte Untersuchung Bruchstück geblieben und kann nur eine Anzahl unmittelbarer Experimentalergebnisse mitgetheilt werden. Doch sollen die Versuche wieder aufgenommen und zu Ende geführt werden. V. Merz.

Ich habe die gepulverte Masse durch wiederholtes Waschen mit kleinen Aethermengen weiss und krystallinisch erhalten, aber sie färbte sich an der Luft sehr bald röthlich und war nach einigen Stunden meistens tiefroth geworden.

Durch Krystallisation der Verbindung aus kochendem Alkohol erhielt ich zu Büscheln gruppirte und stets — auch bei Anwendung von weissem Pulver — mehr oder weniger rothstichige Nadeln; sie liessen sich selbst durch öfteres Umkrystallisiren nicht ganz entfärben. Schmp. constant 204°.

Die Elementaranalyse stimmte auf eine Verbindung aus gleichen Molekülen Carbodiphenylimid und Phenylhydrazin, $C_{19}H_{18}N_4 = [C_6H_5 . N_2H_3 + C(NC_6H_5)_2]$.

Sie mag, die Ermittelung einer andern Constitution vorbehalten, Phenylhydrazoncarbodi-phenylamin

$$C_6H_5\underset{\underset{H}{|}}{N_2} : C(NH . C_6H_5)_2$$

geheissen werden.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.49	75.39	75.66	pCt.
H	5.96	6.00	5.77	»
N	18.54	—	18.54	»

Die Hydrazonbase löst sich nicht unerheblich in Aether, reichlich in kochendem Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w., aber so gut wie nicht in Petroläther. Stark erhitzt, verkohlt sie. Ihre Salze krystallisiren selbst aus stark rothen Lösungen ungefärbt heraus und verändern sich nicht an der Luft.

Salzsaures Salz, $C_{19}H_{18}N_4 . HCl$.

Wird die in Aether gelöste Hydrazonbase (Waschätherlösung von der rohen Base direct verwendbar) mit verdünnter Salzsäure tüchtig geschüttelt, so bilden sich weisse, schwammige Flocken, welche durch Krystallisation aus warmem Alkohol gereinigt und in weissen Nädelchen erhalten wurden.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{19}H_{18}N_4 . HCl$		Gefunden	
C	67.35	67.20	pCt.
H	5.61	5.63	»
Cl	10.48	10.28	»

Die Salzsäureverbindung ist unlöslich in Aether und Petroläther, aber leicht löslich in heissem reinem oder salzsäurehaltigem Wasser und in kochendem Weingeist.

Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{18}N_4)_2 . H_2PtCl_6$.

Platinchlorid fällt aus einer verdünnten salzsauren Lösung des Phenylhydrazoncarbodi-phenylamins voluminöse gelbe Flocken, welche sich in mässig warmem Alkohol unschwer lösen und daraus in metallglänzenden, gelben Nädelchen krystallisiren. Beim stärkeren Erwärmen tritt unter Dunkelfärbung Zersetzung ein. In Wasser ist das Platindoppelsalz nahezu unlöslich.

Metallgehalt des schwefelsäuretrockenen Salzes:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	19.18	19.15	19.20 pCt.

Schwefelsaures Salz, $C_{19}H_{18}N_4 . H_2SO_4$.

Beim Durchschütteln einer ätherischen Lösung der Hydrazonbase mit verdünnter Schwefelsäure wird obiges Salz in weissen Flocken abgeschieden. Dasselbe löst sich in kochendem Alkohol oder Wasser leicht auf, aber fast nicht in Aether. Ich erhielt es aus einer Alkohol-Aethermischung in weissen krystallinischen Krusten.

Schwefelsäurebestimmung:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
H_2SO_4	24.50	24.37 pCt.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Carbo-di-*p*-tolylimid.

Nach einer halben Stunde bei 160—170° hatten sich obige Körper vereinigt. Aussehen der Reactionsmasse ganz ähnlich demjenigen der Masse aus Carbodiphenylimid und Phenylhydrazin. Auch das Reinigungsverfahren blieb nahezu gleich und kann daher auf frühere Mittheilungen verwiesen werden. Durch wiederholte Krystallisation aus warmem Weingeist erhielt ich die neue Base in büschelförmig gestellten, schliesslich nur noch blassrothen Nädelchen vom Schmelzpunkt 138°.

Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen des Phenylhydrazoncarbodi-phenylamins.

Das Analysenergebniss stimmte auf das erwartete Phenylhydrazoncarbodi-tolylamin, $C_6H_5 . \underset{\underset{H}{|}}{N} : C(NH . C_7H_7)_2 = C_{21}H_{22}N_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	76.37	76.48 pCt.
H	6.66	6.58 »
N	16.97	16.67 »

Die Darstellung eines gut charakterisirten salzsauren oder schwefelsauren Salzes hat noch nicht gelingen wollen.

Relativ gute Eigenschaften besitzt das

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{22}N_4)_2H_2PtCl_6$.

Dasselbe fällt aus einer salzsauren Lösung der Carbodi-tolylaminbase mit Platinchlorid in gelben Flocken, krystallisirt nicht anders als das Doppelsalz des Phenylhydrazoncarbodi-phenylamins und gleicht ihm überhaupt vollständig.

Exsiccatortrockenes Salz:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	18.17	18.26	18.12 pCt.

Zwei Moleküle Carbodiphenylimid und ein Molekül Phenylhydrazin.

Das bei 120—130° aus je einem Molekül Carbodiphenylimid und Phenylhydrazin dargestellte Phenylhydrazoncarbodiphenylamin wurde mit einem zweiten Molekül des Diimids versetzt und noch mehrere Stunden auf dieselbe Temperatur erhitzt. Doch trat neue Reaction nicht ein. Ich steigerte daher die Temperatur nach und nach auf 185°. Nun färbte sich die bis dahin tiefrothe Schmelze grün. Der Umschlag ist in ca. einer halben Stunde vollständig. Beim Erkalten erstarrte die zähflüssige, fadenziehende Masse glasartig. Das zerkleinerte Glas trat an Aether Farbstoff ab, wurde weiss und blieb so auch an der Luft.

Ich habe es aus vielem kochendem Alkohol in weissen Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 200° erhalten.

Das Analysenergebniss stimmte auf eine Verbindung aus 2 Mol. Carbodiphenylimid und 1 Mol. Phenylhydrazin $[2\,C_{13}H_{10}N_2 + C_6H_8N_2] = C_{32}H_{28}N_6$.

	Berechnet	Gefunden
C	77.42	77.46 pCt.
H	5.64	5.59 »
N	16.93	17.00 »

Die Verbindung $C_{32}H_{28}N_6$ wird von Weingeist oder Aether auch beim Kochen nicht reichlich aufgenommen; in siedendem Benzol löst sie sich leichter, in Petroläther gar nicht.

Salzsaures Salz, $(C_{32}H_{28}N_6)_3 . 4\,HCl$.

Dargestellt aus der Dicarbobase und verdünnter warmer Salzsäure. Krystallisirt beim Erkalten in feinen weissen Blättchen. Ist in heissem reinem und salzsäurehaltigem Wasser, ebenso in kochendem Weingeist reichlich löslich.

Der Chlorgehalt des bei 100° getrockneten Salzes entspricht demjenigen nach der etwas ungewöhnlichen Formel $(C_{32}H_{38}N_6)_3 . 4 HCl$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
HCl	8.93	8.73	8.63 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{32}H_{38}N_6)_3 . 2H_2PtCl_6$.

Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base gelbe Flocken. Der Niederschlag zersetzt sich schon beim gelinden Erwärmen (Dunkelfärbung) und sind Krystallisationsversuche daran gescheitert.

Untersucht exsiccatortrockene Substanz.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Pt	16.85	16.56 pCt.

Zwei Moleküle Carbodi-*p*-tolylimid auf 1 Molekül Phenylhydrazin.

Verfahren genau analog demjenigen bei Darstellung der Verbindung aus 2 Molekülen Carbodiphenylimid und 1 Mol. Phenylhydrazin. Nach Zusatz des zweiten Moleküls Carboditolylimid wurde eine halbe Stunde auf 190—195° erhitzt. Reaction complet. Auch hier bildete sich eine grüne glasartige Masse. Die wie früher vorgenommene Reinigung mit am Schluss wiederholter Krystallisation aus kochendem Alkohol ergab Blättchen vom Schmelzpunkt 163°. In Aether ist der neue Körper auch bei Siedhitze nur sehr schwer löslich.

Nach Elementaranalyse war die erwartete Verbindung, $[2C_{15}H_{14}N_2 + C_6H_8N_2] = C_{36}H_{36}N_6$, entstanden.

	Berechnet	Gefunden
C	78.26	78.40 pCt.
H	6.52	6.33 »
N	15.22	15.16 »

Salzsaures Salz, $(C_{36}H_{36}N_6)_3 . 4HCl$.

Schied sich aus einer heissen salzsauren Lösung der Base in weissen Krusten ab.

Untersucht bei 105—110° getrocknetes Salz.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	Gefunden II.
HCl	8.10	8.25	8.05 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{36}H_{36}N_6)_3 . 2H_2PtCl_6$.

Darstellung und Eigenschaften denen des Platindoppelsalzes der Base aus 2 Mol. Carbodiphenylimid und 1 Mol. Phenylhydrazin völlig entsprechend.

Metallgehalt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	15.71	15.49 pCt.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazoncarbodi-phenylamin und Carbodi-*p*-tolylimid.

Die Carbodi-phenylaminbase wurde mit dem Carboditolylimid bei 195° eine halbe Stunde geschmolzen. Kalt gewordenes Reactionsproduct eine grüne glasartige Masse. Verarbeitung dieser übereinstimmend mit derjenigen des Products aus 1 Mol. Phenylhydrazin und 2 Mol. Carbodiphenylimid oder Carboditolylimid. Ich erhielt die phenylirte und tolylirte Base schliesslich durch Krystallisation aus vielem kochendem Alkohol in feinen weissen Nädelchen vom constanten Schmelzpunkt 128°. Sie löst sich auch in warmem Alkohol oder Aether nur wenig auf.

Die procentische Zusammensetzung entsprach derjenigen nach der Formel $[C_{13}H_{10}N_2 + C_{15}H_{14}N_2 + C_6H_8N_2] = C_{34}H_{32}N_6$.

	Berechnet	Gefunden
C	77.86	77.68 pCt.
H	6.11	5.87 »
N	16.03	16.32 »

Salzsaures Salz, $(C_{34}H_{32}N_6)_3 . 4HCl$.

Nach üblichem Verfahren erhalten. Bildet feine weisse Blättchen. Reichlich löslich in heissem Wasser und in kochendem Weingeist.

Analysenergebniss mit bei 100° getrockneter Verbindung.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	Gefunden II.
HCl	8.49	8.25	8.43 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{34}H_{32}N_6)_3 . 2H_2PtCl_6$.

Gleicht in jeder Beziehung dem Platindoppelsalz des secundären Additionsproducts vom Carbodiphenylimid oder Carboditolylimid zum Phenylhydrazin.

Metallgehalt des exsiccatortrockenen Doppelsalzes:

	Berechnet	Gefunden
Pt	16.26	16.07 pCt.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazoncarbodi-phenylamin und Phenylsenföl.

Zur soeben dargestellten, auf 130° erhitzten Phenylhydrazonbase wurde Phenylsenföl in gleich molecularer Menge gesetzt. Doch musste die Temperatur bis circa 190° erhöht werden, ehe eine Reaction sich zeigte und die rothe Farbe der Schmelze einer grünen wich. Halb-

stündiges Erhitzen auf 190° genügt. Kein Phenylsenfölgeruch mehr. Die beim Erkalten glasartig erstarrte Schmelze bildete nach der Behandlung mit Aether ein weisses Pulver, welches sich in vielem kochendem Alkohol löste und daraus in weissen Nadeln krystallisirte. Schmelzpunkt 175°. Die neue Verbindung löst sich in Alkohol und in Aether selbst bei Siedhitze nicht reichlich auf.

Basische Eigenschaften kaum erkennbar.

Das Analysenergebniss stimmte auf eine Verbindung aus je einem Molekül Phenylhydrazin, Carbodiphenylimid und Phenylsenföl.

$$(C_6H_8N_2 + C_{13}H_{10}N_2 + C_7H_5NS) = C_{26}H_{23}N_5S.$$

	Berechnet	Gefunden
C	71.39	71.18 pCt.
H	5.26	5.05 »
N	16.02	16.03 »
S	7.32	7.12 »

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass sich ein Molekül Phenylhydrazin mit einem oder mit zwei Molekülen des Carbodiphenylimids oder Carbodi-*p*-tolylimids oder endlich mit einem Molekül jeder der beiden Carbodiimidbasen vereinigen kann.

Die neuen Verbindungen krystallisiren unschwer. Sie sind schwache Basen. Ihr Sättigungsvermögen zu Säuren ist relativ gering, wie z. B. nachstehende Formeln von Salzen der Basen aus einem Molekül Phenylhydrazin und a) einem, b) zwei Molekülen des Carbodiphenylimids dies zeigen:

a) $C_{19}H_{18}N_4 . HCl$; $(C_{19}H_{18}N_4)_2 . H_2PtCl_6$; $C_{19}H_{18}N_4 . H_2SO_4$.

b) $(C_{32}H_{28}N_6)_3 . 4HCl$; $(C_{32}H_{38}N_6)_3 . 2H_2PtCl_6$.

Ob sich Hydrazine und Carbodiimide auch in andern als den gerade vorhin mitgetheilten Verhältnissen vereinigen können, ist noch zu ermitteln.

Die Untersuchung geeigneter Derivate und Spaltungsproducte der zum Theil ja recht hochmolecularen Basen wird über ihre nähere Constitution hoffentlich Aufschluss ertheilen.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

425. Eug. Lellmann und W. Geller: Ueber tertiäres Phenylpiperidin.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

[Eingegangen am 11. Juli.]

Im vorigen Jahre hat der Eine von uns[1]) über die Einwirkung von Halogenderivaten des Benzols auf Piperidin eine vorläufige Mittheilung gemacht, der heute einige ausführlichere Angaben folgen sollen.

Tertiäres Phenylpiperidin, $C_6H_5NC_5H_{10}$.

Die Lehre von der Festigkeit, mit welcher Halogenatome am aromatischen Kerne haften sollen, hat neuerdings mehrere Einschränkungen erfahren. Nach den Beobachtungen Kekulé's[2]) schien die allgemeine Ansicht zu bestehen, dass man durch Ammoniak und dessen Homologe dem Chlor-, Brom- oder Jodbenzol das Halogen nicht entziehen könne. Um so interessanter war daher unsere Beobachtung, dass die Halogenbenzole bei der Behandlung mit Piperidin relativ leicht angegriffen und in tertiäres Phenylpiperidin übergeführt werden, z. B.:

$$C_6H_5Br + 2C_5H_{10}NH = C_6H_5NC_5H_{10} + C_5H_{10}NH.HBr$$

Chlorbenzol reagirt merklich, aber doch schwieriger als die entsprechenden Brom- und Jodderivate, so dass wir uns in der Regel des Brombenzols bedient haben. Erhitzt man dieses mit Piperidin im Verhältniss von 1 zu 3 Molekülen auf 250—260° 24 Stunden lang im Rohr, so beobachtet man nach dem Erkalten einen hellbraunen flüssigen Inhalt, der von reichlichen Mengen farbloser Nadeln von bromwasserstoffsaurem Piperidin durchwachsen ist[3]). Höhere Temperaturen zersprengen fast immer eine Anzahl der Röhren, und die übrigen enthalten eine dunkle Flüssigkeit, auf welcher eine wasserhelle schwimmt. Diese Röhren entwickeln beim Aufblasen grosse Quantitäten von Ammoniak und anderen Gasen, die Kohlenwasserstoffe zu sein scheinen; der Rückstand ist eine eigenthümlich riechende Substanz, die nicht weiter untersucht wurde. Hält man die richtige Temperatur ein, so öffnen sich die Röhren ohne nennenswerthen

---

[1]) Lellmann, diese Berichte XX, 680.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 137, 164.

[3]) In letzter Stunde zeigte sich, dass man eine grössere Quantität dieser Nadeln (und daher auch wohl mehr Phenylpiperidin) gewinnt, wenn man einen Ueberschuss von Brombenzol verwendet und 3 Moleküle desselben mit 2 Molekülen Piperidin erhitzt. Ausserdem scheinen bei diesem Verhältniss selbst bei höheren Temperaturen nicht leicht unerwünschte Zersetzungen einzutreten.

Druck, man saugt dann vom abgeschiedenen gut krystallisirten bromwasserstoffsauren Piperidin ab und unterwirft das Filtrat der gebrochenen Destillation. Die bis 130° übergehende Fraction besteht wesentlich aus Piperidin, die zweite bis 160° siedende aus Brombenzol, die darauf folgende sehr kleine bis 190° enthält schon geringe Quantitäten des Phenylpiperidins. Die von 190—260° siedende Fraction geht bei wiederholter Destillation zum kleineren Theile bis 240° über, während die Hauptmenge von da bis 267° siedet. Diese haben wir in verdünnte Salzsäure eingetragen, durch Ausschütteln mit Aether unlösliche Antheile entfernt, dann wieder alkalisch gemacht und die Base mit Aether aufgenommen. Als man sodann den Aether verjagt und die Basis mit Potasche getrocknet hatte, ging der weitaus grösste Theil zwischen 245—250° über und bildete eine hellgelbe Flüssigkeit von schwach fäcalem Geruche. Dass die so bereitete Base noch nicht völlig rein war, ergab folgende nicht scharf stimmende Analyse:

	Ber. für $C_6H_5NC_5H_{10}$	Gefunden
C	81.95	80.88 pCt.
H	9.34	10.33 »

Die Verunreinigung besteht hiernach wahrscheinlich aus etwas Wasser. Da die Analyse indessen zweifellos auf Phenylpiperidin hindeutete, so haben wir dieselbe vorläufig nicht wiederholt, sondern das Platindoppelsalz analysirt. Dieses erhält man leicht in kleinen Blättchen oder Nädelchen, wenn man zu der salzsauren Lösung der Base Platinchlorid hinzugiebt; zu heisse Lösungen sind zu vermeiden, da das Platinat in diesen theilweise Zersetzung erleidet. Das Doppelsalz besitzt den nachstehenden Analysen zufolge die Formel:

$$(C_6H_5NC_5H_{10} . HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.69	4.72 pCt.
Pt	25.37	25.32 und 25.38 »

Das bei 78° entwässerte Salz zeigte ebenfalls den theoretischen Platingehalt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.60	26.59 pCt.

Es lag also zweifellos Phenylpiperidin vor.

Dass dieselbe Base auch aus Piperylenchlorstickstoff und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu entstehen scheint, wurde kürzlich von uns mitgetheilt[1]).

Ferner haben wir sie noch aus dem in nachstehender Mittheilung zu beschreibenden *p*-Amidophenylpiperidin durch Elimination der Amidogruppe erzeugt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1923.

Man verwendet zu diesem Zwecke am Besten das gut krystallisirende salzsaure Amidophenylpiperidin, indem man zu einer Lösung desselben in Alkohol concentrirte Schwefelsäure und darauf Aethylnitrit hinzufügt. Sodann erhitzt man im Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, destillirt Alkohol und Aldehyd ab und versetzt den Rückstand mit Wasser und Alkali. Bei der Destillation im Dampfstrome geht nun ein gelbes, in Säuren völlig lösliches Oel über, welches man durch Aether dem Destillat entzieht. Diese mit Potasche entwässerte Lösung liefert nach dem Verjagen des Aethers beim Fractioniren eine bei 240—250° übergehende Hauptfraction, welche beim zweiten Male fast ganz zwischen 248—250° versiedet. Auch die Verbrennung der so bereiteten Base ergab nicht ganz scharf stimmende Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_5NC_5H_{10}$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	81.95	80.95	80.84 pCt.
H	9.34	9.46	9.81 »

Das tertiäre Phenylpiperidin ist eine starke Basis, die nur wenig schwerer als Wasser ist, sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst, in salzsaurer Lösung mit Quecksilberchlorid eine ölige Abscheidung und mit Kaliumdichromat einen aus kleinen glänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag bildet.

---

426. Eug. Lellmann und W. Geller: Ueber einige Derivate des tertiären Phenylpiperidins.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 11. Juli.)

Orthonitrophenylpiperidin, $NO_2C_6H_4NC_5H_{10}$.

Bekanntlich reagiren die *o*- und *p*-Halogennitrobenzole mit Ammoniak bei höherer Temperatur zu den respectiven Nitroanilinen; es war daher nach den in der vorstehenden Mittheilung berichteten Beobachtungen über die Einwirkung von Halogenbenzolen auf Piperidin sehr wahrscheinlich, dass auch die Halogennitrobenzole mit dieser Base sich leicht umsetzen würden. Das ist nun in der That der Fall.

Erhitzt man 20 g *o*-Bromnitrobenzol mit 26 g Piperidin unter Rückfluss während 1½ Stunden im Wasserbade, so scheiden sich reichliche Mengen bromwasserstoffsauren Piperidins ab. Das Product haben

wir zur Entfernung dieses Salzes mit Wasser gewaschen, den öligen Rückstand in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung durch Ammoniak die freie Base, welche in einer Kältemischung krystallinisch erstarrte, abgeschieden. Die Verbindung krystallisirt beim langsamen Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung in sehr grossen, prachtvollen, rubinrothen Prismen vom Schmelzpunkte 81°, welche sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sehr leicht in Chloroform lösen.

Ber. für $NO_2C_6H_4NC_5H_{10}$		Gefunden
C	64.03	63.60 pCt.
H	6.81	7.11 »

Das Chlorhydrat wird in grossen gelblichen Krystallen gewonnen, wenn man eine Lösung der Base in concentrirter Salzsäure über Kalk verdunsten lässt. Das Salz wird durch Wasser roth gefärbt, also zersetzt.

	Berechnet für $NO_2C_6H_4NC_5H_{10}.HCl$	Gefunden
Cl	14.60	14.52 pCt.

Versetzt man eine heisse Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, so scheidet sich beim Erkalten ein Platindoppelsalz in glänzenden Blättchen ab.

	Berechnet für $(NO_2C_6H_4NC_5H_{10}.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	23.53	23.57	23.68 pCt.

Paranitrophenylpiperidin, $NO_2C_6H_4NC_5H_{10}$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung haben wir *p*-Chlornitrobenzol (20 g) und Piperidin (25 g) auf einander bei dem Siedepunkt des letzteren in einem mit Rückfluss versehenen Kolben einwirken lassen. Zuerst löst sich das Chlornitrobenzol im Piperidin völlig auf, und dann erst beginnt die Reaction, welche sich durch Abscheidung von salzsaurem Piperidin ankündigt. Nach dreistündiger Einwirkung ist die Reaction in der Regel beendigt, und der Kolbeninhalt besteht dann aus einem Magma von feinen Nadeln des Piperidinchlorhydrats, das mit einem hellbraunen Oel durchtränkt ist. Durch Wasserzusatz bringt man die Nadeln sowie das überschüssige Piperidin in Lösung, während das Nitrophenylpiperidin als hellgelber krystallinischer Kuchen zurückbleibt; diesen nimmt man nun mit starker Salzsäure auf und verjagt etwa unangegriffenes Chlornitrobenzol, welches nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein pflegt, durch kurzes Erhitzen. Ammoniak schlägt nun aus der sauren Flüssigkeit das Nitrophenylpiperidin in fast völlig reinem Zustande nieder. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol liefert die Verbindung in grossen gelben Blättern mit schwach blauem Reflex und vom Schmelzpunkt 105.5°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Zusammensetzung des in Alko-

hol, Chloroform, Benzol und Aether, zumal in der Wärme leicht löslichen Körpers ergab sich wie erwartet:

	Berechnet für $NO_2C_6H_4NC_5H_{10}$	Gefunden
C	64.03	63.86 pCt.
H	6.81	7.17 »

Das Chlorhydrat erhält man in hellweingelben, grossen Krystallen, wenn die Lösung der Basis in wenig concentrirter Salzsäure der Verdunstung über Kalk überlassen wird; das Salz färbt sich in Berührung mit Wasser gelb unter Abscheidung freier Base.

	Berechnet für $NO_2C_6H_4NC_5H_{10}.HCl$	Gefunden
Cl	14.60	14.81 pCt.

Das Platindoppelsalz wird wie die analoge Orthoverbindung dargestellt und bildet kleine gelbe Kryställchen.

	Berechnet für $(NO_2C_6H_4NC_5H_{10}.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	23.53	23.49 pCt.

Orthoparadinitrophenylpiperidin, $(NO_2)_2C_6H_3NC_5H_{10}$.

Die Umsetzung zwischen Piperidin und gewöhnlichem Dinitrochlorbenzol ist eine sehr energische. Als wir zu 20 g zerriebenen Dinitrochlorbenzols allmählich unter gutem Umrühren 17 g Piperidin hinzufügten, trat die Umsetzung unter Zischen und beträchtlicher Wärmeentwicklung ein; giebt man auf einmal zu grosse Quantitäten der Base hinzu, so wird häufig ein Theil der Reactionsmasse aus dem Gefässe geschleudert. Zum Schluss erhitzt man zweckmässig noch kurze Zeit im Wasserbade, um etwa umhülltes und daher nicht umgesetztes Dinitrochlorbenzol in Reaction zu bringen, wäscht sodann die nach dem Erstarren gelbrothe Masse mit Wasser und löst hierauf in concentrirter Salzsäure; giesst man diese Lösung in Wasser, so scheidet sich die freie Base aus. Die neue Verbindung wird aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln mit schwach blauem Reflex gewonnen; sie schmilzt bei 92°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in Chloroform.

	Berechnet für $(NO_2)_2C_6H_3NC_5H_{10}$	Gefunden
C	52.55	52.49 pCt.
H	5.20	5.55 »

Parachlororthonitrophenylpiperidin, $\overset{IV}{Cl}\overset{II}{N}O_2C_6H_3\overset{I}{N}C_5H_{10}$.

Das Nitro-*p*-dichlorbenzol reagirt mit Piperidin bei 50° sehr leicht und liefert ein bei 51° schmelzendes, aus lebhaft rothen Kryställchen bestehendes Chlornitrophenylpiperidin, dem unter Berücksichtigung der Thatsache, dass dasselbe Nitrodichlorbenzol mit Am-

moniak zu *p*-Chlor-*o*-nitroanilin reagirt, mit grosser Wahrscheinlichkeit die obige Constitution zugeschrieben werden kann. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

	Berechnet für $ClNO_2C_6H_3NC_5H_{10}$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	14.44	14.29	14.33 pCt.

Chlornitroamidophenylpiperidin, $ClNO_2NH_2C_6H_2NC_5H_{10}$.

In dem oben beschriebenen Dinitrophenylpiperidin konnte man, da die Verbindung in Salzsäure löslich ist, hoffen, durch Zusatz der theoretischen Menge Zinnchlorür eine Nitrogruppe zu reduciren. Der Versuch bestätigte diese Annahme in der That, nur trat neben der partiellen Reduction gleichzeitig eine Chlorirung ein, so dass ein Chlornitroamidophenylpiperidin resultirte.

Zu einer zum Kochen erhitzten Lösung von 5 g Dinitrophenylpiperidin in viel starker Salzsäure gaben wir eine solche von 12.4 g Zinnchlorür allmählich hinzu. Die gelbe Farbe der Lösung geht hierbei fast sofort in gelbbraun über, um später einer braunrothen Färbung Platz zu machen. Nachdem die Flüssigkeit ungefähr $^3/_4$ Stunden gekocht hat, giesst man in Wasser und krystallisirt den abgeschiedenen gelbbraunen Körper wiederholt aus Alkohol um, bis man den constanten Schmelzpunkt 111.5° erzielt hat.

	Berechnet für $ClNO_2NH_2C_6H_2NC_5H_{10}$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	13.82	13.36	— pCt.
N	16.42	16.92	16.45 »

Wir haben vergebens versucht, dieselbe Verbindung durch Erhitzen des Dinitrophenylpiperidins mit concentrirter Salzsäure zu erzeugen; die Anwesenheit des Zinnchlorürs scheint unumgänglich erforderlich zu sein. Die Substanz löst sich ausser in Alkohol auch in Aether, Benzol und Chloroform.

Paraamidophenylpiperidin, $NH_2C_6H_4NC_5H_{16}$.

Trägt man in eine erhitzte Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure *p*-Nitrophenylpiperidin ein, so erfolgt fast sogleich Lösung desselben unter Entfärbung. Bei genügender Concentration tritt schon in der Hitze, anderenfalls erst beim Abkühlen die Abscheidung eines schwer löslichen Zinndoppelsalzes ein, welches man abfiltrirt, in Wasser löst und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Dampft man sodann die Lösung des salzsauren *p*-Amidophenylpiperidins stark ein, so entstehen über Nacht weingelbe Krystalle dieses Salzes von ausserordentlicher Grösse und Schönheit, denen die Formel:

$$NH_2C_6H_4NC_5H_{10} . 2HCl + H_2O$$

zukommt.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	26.56	26.57	26.42 pCt.

Eine Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da neben Wasser auch Salzsäure entweicht. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Mit Platinchlorid erhält man keine Doppelverbindung, da die Substanz zu oxydabel ist. Eine neutrale oder schwach saure Lösung dieses Salzes wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt, während stark saure Lösungen nicht sichtbar verändert werden.

Hr. Professor P. Groth in München hatte die Freundlichkeit, von Hrn. Dr. Leppla das salzsaure *p*-Amidophenylpiperidin krystallographisch untersuchen zu lassen. Hierbei ergab sich einer gütigen Mittheilung zufolge Nachstehendes:

»Krystallsystem: rhombisch.

Kurze, dicke, fast genau rechtwinklige Prismen $m = (110) \infty P$, combinirt mit einem flachen Makrodoma $r = (101) \bar{P}\infty$; untergeordnet treten auf: $a = (100) \infty \bar{P} \infty$ und zuweilen: $n = (120) \infty \breve{P} 2$, $q = (021) 2 \breve{P} \infty$.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	89° 25′	—
$r : a = (101) : (100) =$	68° 1′	—
$r : m = (101) : (110) =$	74° 37′	74° 34.5′

Ebene der optischen Axen die Basis; 1. Mittellinie Axe a.«

Giebt man zu der wässerigen Lösung dieses Salzes Natronlauge, so scheidet sich das *p*-Amidophenylpiperidin als fast farbloses Oel ab, welches durch Aether aufgenommen werden kann. Beim Verdunsten dieser Lösung, am Besten unter Ueberleitung eines Luftstromes, tritt immer eine auf der Oxydirbarkeit der Base beruhende Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Bei schnellem Operiren lässt sich indessen der krystallinische Rückstand durch sorgfältiges Abpressen fast ganz farblos gewinnen. Die Base schmilzt bei 40° und ist in allen gewöhnlichen Lösungsmittel, Wasser ausgenommen, sehr leicht löslich.

	Berechnet für $NH_2C_6H_4NC_5H_{10}$	Gefunden
C	74.94	74.50 pCt.
H	9.05	9.46 »

Durch Eliminirung der Amidogruppe erhält man, wie in der vorstehenden Mittheilung beschrieben ist, tertiäres Phenylpiperidin.

Acetylparaamidophenylpiperidin, $CH_3CONHC_6H_4NC_5H_{10}$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung geht man am Besten vom salzsauren Amidophenylpiperidin aus; erhitzt man 5 g desselben mit 8 g Acetanhydrid, so tritt Lösung ein und unter Entwicklung von Salzsäuregas erfolgt eine lebhafte Reaction, welche die salzsaure Acetylverbindung nach folgender Gleichung liefert:

$$NH_2C_6H_4NC_5H_{10}(HCl)_2 + (CH_3CO)_2O =$$
$$CH_3CONHC_6H_4NC_5H_{10} . HCl + HCl + CH_3COOH.$$

Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in kleinen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Krystallen ab, deren Zusammensetzung durch eine Chlorbestimmung festgestellt wurde:

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.93	14.08 pCt.

Beim Behandeln mit Ammoniak gewinnt man leicht die freie Acetverbindung, welche aus Alkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 151° anschiesst.

	Berechnet für $CH_3CONHC_6H_4NC_5H_{10}$	Gefunden
N	12.87	13.17 pCt.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether und Benzol, sehr schwer in Wasser.

Denkt man sich die Formel der Acetverbindung in dieser Weise

$$CH_3CONHC_6H_4 \mid NC_5H_{10}$$

in zwei Theile zerlegt, so hat man auf der einen Seite des Striches einen Rest des Acetanilids, auf der anderen den hydrirten Pyridinring. Da nun diesen beiden fiebervertreibende Eigenschaften zugeschrieben werden, so erschien es der Mühe werth zu untersuchen, ob vielleicht das Acetylparaamidophenylpiperidin ein Antipyreticum sei. Wir übergaben zu diesem Zwecke eine Probe des salzsauren Salzes dem Assistenten am pharmakologischen Institute zu Strassburg Hrn. Dr. Dreser, welcher uns in dankenswerthester Weise die nachstehenden Mittheilungen über seine Beobachtungen zugehen liess:

»Bei 0.1 (salzsaures Salz) beim Kaninchen subcutan injicirt zeigten sich keine besonderen Wirkungen; die Temperatur im Rectum ging nicht herunter (sogar um 0.4° in die Höhe), ebenso wirkungslos waren auch zwei weitere Injectionen von 0.1 in Zwischenräumen von je 4 Stunden. Nach 0.3 auf einmal bekam an einem späteren Tage das Kaninchen bereits drei Minuten nach der Injection so starke Krämpfe (klonische), dass es denselben nach einigen Minuten erlag.

Wenn schon derartige Kaninchenversuche eine antipyretische Anwendung der Base widerriethen, so zeigte die eingehendere Beobach-

tung der Wirkung am Froschherzen, dass schon nach kleinen Gaben sich relativ sehr früh unter anderen Vergiftungssymptomen Lähmungserscheinungen am Herzen und dem Circulationsapparat documentirten, was stets für die Einführung zu therapeutischen Zwecken ein warnendes Zeichen sein sollte. Local am Auge war weder Anästhesie noch Pupillenwirkung zu constatiren.«

427. Eug. Lellmann und W. Geller: Ueber die Bildung von Farbstoffen aus *p*-Amidophenylpiperidin.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 11. Juli.)

Das in der vorstehenden Mittheilung beschriebene *p*-Amidophenylpiperidin kann seiner Constitution nach dem *p*-Amidodimethylanilin an die Seite gestellt werden:

$$NH_2C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 . CH_2\end{matrix}>CH_2 \qquad NH_2C_6H_4N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

und verhält sich daher auch in vielen Beziehungen wie letzteres.

Von besonderem Interesse ist die Fähigkeit dieses Piperidinderivates, durch Oxydation neben anderen Substanzen Farbstoffe zu liefern. So erhält man durch Oxydation neben einer äquivalenten Menge eines primären, secundären oder tertiären aromatischen Amines Indamine von blauem bis grünem Tone. Behufs Darstellung dieser zersetzlichen Farbstoffe giebt man zu einer neutralen kalten Lösung der salzsauren Basen die theoretische Quantität Kaliumbichromatlösung und fällt nach beendigter Oxydation durch Chlorzink.

Führt man die Oxydation neben Metadiaminen, wie Metaphenylen- oder Metatoluylendiamin, aus, so resultiren intensiv blaufärbende Körper, die durch Chlorzink als braunes Pulver gefällt werden können. Bei dieser Oxydation gewinnt man meist anfänglich eine braune Lösung, welche Seide aber dennoch blau färbt und erst auf Zusatz von etwas Soda in blau umschlägt. Ihre Zugehörigkeit zur Gruppe des Toluylenblau documentiren diese Farbstoffe noch durch ihre Veränderlichkeit beim Kochen in sauren Lösungen: das Toluylenderivat liefert hierbei einen rothen, das Phenylenproduct einen mehr violetten Farbstoff, welche beide aus concentrirten Lösungen durch Kochsalz und Chlorzink gefällt werden können.

Oxydirt man eine alkalische verdünnte Lösung von molecularen Mengen *p*-Amidophenylpiperidin und Phenol mit der theoretischen Menge Ferricyankalium, so scheidet sich ein blaues Indophenol ab; in ähnlicher Weise erhält man aus den Naphtolen mehr violette Farbstoffe, von denen sich hauptsächlich das β-Derivat durch röthlichen Ton und durch seine Löslichkeit in Natronlauge auszeichnet. Diese Indophenole entstehen auch, wenn man eine schwach essigsaure Lösung von salzsaurem Amidophenylpiperidin und dem Phenol mit Eisenchlorid oxydirt.

Die oben erwähnten Indamine lassen sich in normaler Weise in Safranine überführen. Oxydirt man in schwach essigsaurer kalter Lösung ein Molekül salzsaures Amidophenylpiperidin zusammen mit zwei Molekülen salzsauren Anilins, kocht nach 24 stündigem Stehen auf und neutralisirt dann mit Kreide, so erhält man im Filtrat ein Safranin, welches ausgesalzen werden kann und bläulichroth färbt.

Die Analogie im Verhalten unserer Base mit dem *p*-Amidodimethylanilin erstreckt sich auch auf die Bildung eines Farbstoffes vom Typus des Methylenblau: denn giebt man zu einer überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von salzsaurem Amidophenylpiperidin Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv blaue Lösung, welche auf Zusatz von Kochsalz und Chlorzink den Farbstoff fallen lässt. Derselbe färbt im Vergleich zum Methylenblau etwas grünstichig.

---

428. Otto von der Pfordten: Die niedrigste Verbindungsstufe des Silbers.

(Dritte Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Am Anfang dieser Untersuchung hatte ich mir die Aufgabe gestellt, die Frage nach der Existenz des sogenannten Silberoxyduls zu entscheiden, welches man schon lange in den schwarzen Silberniederschlägen vermuthete, welche sich nicht wie Metall verhalten. Mittelst zweier neuer Darstellungsmethoden waren Präparate gewonnen worden, welche ziemlich charakteristische Eigenschaften zeigten; ich hielt sie in meiner ersten Mittheilung [1]) unbedenklich für das gesuchte Silber-

[1]) Diese Berichte XX, 1458. — Zweite Mittheilung: Diese Berichte XX, 3375.

oxydul Ag_4O und interpretirte die Thatsachen in diesem Sinne. Diese Annahme hat sich nicht als richtig erwiesen; als wesentliche Bestandtheile des vermeintlichen Silberoxyduls ergaben sich nur Silber und Wasser.

Der Körper ist also als ein Hydrat des Silbers aufzufassen und in diesem Sinne werden im Folgenden die Beobachtungen erklärt, wie sie jetzt vorliegen; hiermit sind die in meiner ersten Mittheilung gemachten Angaben als ergänzt, beziehungsweise richtiggestellt zu betrachten.

Schwarzes Silberhydrat.

Darstellung. Am geeignetsten hat sich die seiner Zeit mitgetheilte Weinsäure-Reaction erwiesen. Die beiden bei derselben erhaltenen schwarzen Körper, wie sie[1]) beschrieben wurden, zeigen keine wesentliche Verschiedenheit. Das zuerst ausfallende Product, über dessen Zusammensetzung ich mich nicht definitiv ausgesprochen hatte, ist Hydrat mit noch anhaftendem weinsaurem Silber resp. weinsaurem Natron. Das nach dem Versetzen mit Alkali erhaltene flockige Präparat stellt wahrscheinlich das reine Hydrat dar.

Trocken ist es nicht in völlig unzersetztem Zustand zu erhalten, wenn man die Verunreinigungen wegwäscht. Das Resultat der zahllosen Reinigungs- und Waschversuche ist kurz Folgendes: Wässriges, wie alkoholisches Kali, wässriges und alkoholisches Ammoniak, endlich Essigsäure, sämmtlich in allen möglichen Concentrationen versucht, entziehen die organische Substanz, welche dem ausfallenden Präparate beigemengt war. Man erhält ein tiefschwarzes, mattes Pulver, welches um so dunkler ist, je weniger es zersetzt wurde; aber die Menge des anhaftenden Wassers ist wechselnd, bleibt jedoch stets unter 4 pCt. Dieses Präparat wurde seiner Zeit für das Silberoxydul angesehen und als solches beschrieben; es ist frei von organischer Substanz, das beim Glühen entstehende metallische Silber frei von Kohle[2]).

Wäscht man dagegen das zuerst ausfallende Product mit Alkohol oder mit einem Gemenge von absolutem Alkohol und Eisessig, oder mit schwefelsaurem Natron oder einem anderen indifferenten Salz, so bleibt organische Substanz beigemengt, aber die Präparate enthalten annähernd 4 pCt. Wasser in ziemlich constant bleibenden Mengen. Die Gesammtsumme der ausser dem Silber vorhandenen Stoffe übersteigt stets 4 pCt. Die getrockneten Präparate geben beim Glühen

[1]) Diese Berichte XX, 1464.

[2]) Selbstverständlich bezog sich auch meine frühere Angabe (diese Berichte XX, 3380) über die Kohle-Freiheit meiner »Präparate« auf »geglühte Präparate« und nicht, wie Hr. Friedheim (diese Berichte XXI, 316) unbegreiflicherweise annimmt, auf die ungeglühten Körper, in denen doch Niemand eine Beimengung von Kohle vermuthen wird!

einen riechenden organischen Rauch, das geglühte Silber enthält etwas Kohle.

Diese Präparate sind nicht schwarz, sondern haben ein metallglänzendes kupfer- oder wismuthähnliches Aussehen [1]).

Es ist somit nicht gelungen, das Hydrat in völlig analysenreinem Zustand darzustellen.

Da Quecksilber, wie schon in meiner ersten Mittheilung angegeben, den Körper nicht amalgamirt, so konnte man hoffen, dass man etwa durch Zersetzung sich beimengendes metallisches Silber dem trockenen Präparate durch Schütteln mit Quecksilber entziehen könne und dann ein constantes Hydrat erhielte. Aber es gelingt nicht, das Quecksilber und das gebildete Amalgam mechanisch völlig von dem schwarzen unangegriffenen Körper zu trennen. Wir müssen uns also einstweilen mit zweierlei Präparaten begnügen:

1. Unzersetzten, noch organische Substanz enthaltenden,
2. Reinen, aber partiell zersetzten, also metallisches Silber enthaltenden.

Aus denselben lässt sich ein sicherer Schluss auf die Zusammensetzung nicht ziehen; da aber der Wassergehalt niemals 4 pCt. übersteigt, und auch bei den schlechtesten Präparaten niemals unter 1.5 pCt. sinkt, so kann man als wahrscheinlichste Formel:

$$Ag_4, H_2O$$

aufstellen; dieselbe verlangt 4 pCt. Wasser.

Analyse. Aus der Menge der ausgeführten Versuche führe ich nur einige Reihen an:

Präparate, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. Mit Alkohol gewaschen, noch organische Substanz enthaltend:

Ag	95.5	95.71	95.42	95.8	95.4 pCt.
H_2O	3.8	3.93	3.78	4.32	4.2 »
Rest	0.7	0.36	0.80	—	0.4 »

2. Mit Alkalilauge gewaschen, metallisches Silber enthaltend:

Ag	96.8	96.98	97.93	97.5	97.5 pCt.
H_2O	3.12	2.8	1.8	2.53	2.42 »

Ber. für Ag_4, H_2O

Ag	96.0 pCt.
H_2O	4.0 »

Ausser dem Wassergehalt enthalten die Präparate immer noch einiges Gas occludirt; daher erklärt sich die frühere Angabe, dass das

[1]) Vielleicht ist diese Farbe dem trockenen unzersetzten Hydrat eigen, das hier vorliegt, von geringen Beimengungen abgesehen.

Silberoxydul qualitativ nachweisbaren Sauerstoff enthalte. Bei der quantitativen Wiederholung der betreffenden Versuche zeigte sich, dass derselbe eine verschwindend geringe Menge im Verhältniss zum entstehenden Silber ausmacht. Auch Friedheim hat bei seinen Versuchen (diese Berichte XX, 2556) geringe Mengen von Sauerstoff erhalten. Auch beim Versetzen des Präparates mit verdünnter Schwefelsäure beobachtet man stets Gasentwicklung; doch ist auch hier die entwickelte Menge Sauerstoff eine minimale und eudiometrische Bestimmungen blieben resultatlos. Die seinerzeit nur qualitativ beobachtete Reaction mit verdünnter Schwefelsäure gab zu dem Irrthume Anlass, als zersetze sich Ag_4O mit Schwefelsäure in Ag und O; in Wirklichkeit wirkt die Schwefelsäure, wie die anderen Säuren nur wasserabspaltend.

Da mit diesem Verhalten des Körpers die seinerzeit bei der Titration mit Kaliumpermanganat gefundenen Verhältnisszahlen: Silber zu Sauerstoff wie 4 : 1 nicht in Uebereinstimmung zu bringen waren, so wurden neue Bestimmungsreihen mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Dabei fand ich nunmehr, in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Hrn. Friedheim's, stets Verhältnisse, die sich an 2 : 1 annäherten und muss die früher angegebenen Zahlen als irrthümlich widerrufen. Dieselben waren leider durch einen Rechnungsfehler bei der Titerstellung der Rhodanlösung hervorgerufen, welcher die Verringerung des Resultates für Silber bewirkte. Das Silberhydrat wird also, wie zu erwarten ist, von Permanganat oxydirt, indem auf 2 Silberatome 1 Sauerstoffatom zutritt.

Bezüglich der seinerzeit (diese Berichte XX, S. 1468 f.) mitgetheilten Eigenschaften des Hydrates resp. Oxyduls ist folgendes zu berichtigen:

Salzsäure, wie Schwefelsäure und die meisten anderen Säuren spalten das Wasser ab, (und zwar unter leichtem Zischen beim trocknen Product) und bilden graues schwammförmiges, metallisches Silber. Salzsäure bildet nicht gleiche Antheile Silber und Chlorsilber; die seinerzeit gegebene Gleichung hat sich bei quantitativen Versuchen nicht als richtig erwiesen. Damals waren durch Verunreinigung des Präparates mit etwas Silberoxyd oder Silbersalz geringe Mengen Chlorsilber entstanden, was mich zu jener Annahme veranlasste. Salpetersäure erzeugt auch im ersten Momente graues Metall und greift erst dann oxydirend an. Essigsäure zersetzt erst beim Kochen vollständig; phosphorige und schweflige Säure erzeugen in der Kälte kein Metall.

Kaliumpermanganat oxydirt (wie später ausführlich zu besprechen) das Hydrat leichter, als metallisches Silber, auch in alkalischer Lösung.

Ebenso wird das Hydrat von Kaliumdichromat, Ferrocyankalium und Jod unvergleichlich viel rascher angegriffen, als metallisches Silber.

Concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd wirkt schon in der Kälte.

Was die seinerzeit mitgetheilten Zersetzungsreactionen betrifft, so ist an Stelle der zweiten zu setzen:

$$Ag_4, H_2O = 4Ag + H_2O.$$

Die bei der ersten angenommene Sauerstoffentwicklung rührt lediglich von occludirtem Gas her und ist nicht quantitativ.

Sowohl durch Waschen mit Wasser, als durch die Einwirkung von Salzlösungen entsteht metallisches Silber. Diese letzteren wirken nicht »katalytisch«, sondern wasserentziehend. Die Zersetzung beim Trocknen ist ebenfalls schon oben besprochen.

Eine Umlagerung in Oxyd und Silber findet natürlich bei dem Hydrat nicht statt; die darüber gemachten Angaben sind irrthümlich. Ammoniak löst allerdings bei längerem Stehen etwas auf, dies ist jedoch bei metallischem Silber ebenso der Fall, indem der zutretende Luftsauerstoff allmählich etwas Oxyd erzeugt. Das in bei 200° getrockneten Präparaten gefundene Oxyd ist auf Verunreinigungen zurückzuführen. Das Hydrat verliert sein Wasser langsam schon bei 100°, leicht und rasch bei 110°. Hiermit sind die früheren irrthümlichen Angaben berichtigt.

Bildungsweisen und Verbindungen des Hydrats.

Nach den im Vorstehenden mitgetheilten Beobachtungen ist es wahrscheinlich, dass alle schwarzen Körper, welche durch Reductionsprocesse aus Silberlösungen entstehen, aus dem Hydrat bestehen. Eventuell sind die dunkelgrauen gemengt mit metallischem Silber; als ganz sicher metallisch sehe ich von den auf nassem Wege entstehenden Silberproducten nur das hellgraue schwammförmige Silber an, welches man stets beim Reduciren von Silber in der Wärme erhält; ganz frei von Hydrat ist es nur nach dem Auskochen mit einer verdünnten Säure.

Danach haben wir alle jene Fälle, in welchen bisher die Entstehung schwarzer Silberpräparate beobachtet wurde, zu den Bildungsweisen des Hydrats zu zählen; man findet zahlreiche derartige Angaben in dem Handbuch von Gmelin[1]).

Die in einer Abhandlung von H. W. Vogel[2]) mitgetheilten Eigenschaften der Silberspiegel lassen vermuthen, dass dieselben, wenn auch vielleicht nur theilweise, aus Hydrat bestehen. Ebenso verhält es sich mit den mittelst Zink, Eisen, Blei, Kupfer und dem galvanischen Strom erhaltenen schwarzen Silberniederschlägen. Dieselben, wie auch die Silberspiegel, werden unter dem Einfluss von Säuren grau, genau wie das Silberhydrat. Ich habe in den Silberspiegeln

[1]) Gmelin-Kraut III, 907 und 911.

[2]) Berichte der Berliner Akademie 1862, S. 289.

deutlich qualitativ Wasser nachweisen können und mir scheint einer Erklärung dieser schwarzen Silberniederschläge als ganz oder partiell aus Silberhydrat bestehend nichts im Wege zu stehen. Vogel vermuthet an mehreren Stellen seiner Abhandlung Beimengung von Oxydul in Silberpräparaten; an Stelle von »Oxydul« würde demnach nur »Hydrat« zu treten haben. Hr. Friedheim macht mich in seiner letzten Abhandlung an zwei Stellen[1]) auf diese mir natürlich schon längst bekannten Angaben aufmerksam. Dieselben können meiner Meinung nach zur Entscheidung der Streitfrage nicht als Beweise herangezogen werden, sondern sind in dieselbe einzubeziehen. Darum eben handelt es sich ja gerade, als was man die schwarzen Körper zu betrachten habe und es ist durchaus noch nicht bewiesen, wie Hr. Friedheim meint, dass Silber je nach der Darstellung weiss, grau oder schwarz aussehen kann[2]). Das wissen wir noch nicht, sondern das gerade ist ja der Streitpunkt, ob man die schwarzen Silberniederschläge auch als metallisches Silber aufzufassen habe. So ist auch für die in Vogel's Abhandlung erwähnten dunkeln Silberniederschläge kein Beweis erbracht, dass sie wirklich metallisches Silber sind, sie wurden früher für Silberhydrür gehalten, Poggendorff wies nur die Unrichtigkeit dieser Auffassung nach; dann vermuthete ich, dass die schwarzen Körper alle Oxydul enthielten; jetzt halte ich sie für völlig oder partiell aus Hydrat bestehend.

Eine Entscheidung lässt sich mittelst dieser Körper nicht erbringen, da dieselben immer gemengt mit fremden Stoffen und nicht in genügender Ausbeute erhalten werden.

Als weitere, bisher unbekannte Bildungsweisen des Hydrats hebe ich hervor: Phosphorigsäure-Reaction[3]).

Man erhält sowohl aus neutralen, als aus ammoniakalischen Lösungen zwei dunkel gefärbte Körper, von denen der eine sich mit

---

[1]) Diese Berichte XXI, 309 und 317.

[2]) Ebenso wie Hrn. Friedheim der Ausdruck »Inductionserscheinungen« »nur ein Nothbehelf für eine nach unsern gegenwärtigen Kenntnissen nicht zu erklärende Reaction« ist (worin ich ihm vollkommen beistimme, nur dass ich solche Nothbehelfe einstweilen für nöthig halte, solange die Reaction im einzelnen Fall nicht aufgeklärt ist), so scheint mir auch die Annahme verschiedener »Zustände« eines Metalls als ein solcher Nothbehelf. Der chemische Grund verschiedener Eigenschaften desselben Elementes kann nur eine verschiedene Moleculargrösse sein, als welche sich die Polymorphie wohl sicher dereinst erweisen wird. Ob aber z. B. pyrophorisches Eisen, was Hr. Friedheim anführt, seine pyrophorische Eigenschaft nicht vielleicht einem Gehalt an occludirtem Wasserstoff verdankt, oder wirklich reines Eisen ist, das lässt sich nicht à priori behaupten, sondern muss erst im einzelnen Fall entschieden werden.

[3]) Diese Berichte XX, 1465.

rother Farbe in Ammoniak auflöst. Der nicht in Ammoniak lösliche enthält keine Phosphorsäure und ist Silberhydrat, mit den Eigenschaften des aus weinsaurer Lösung erhaltenen; wenn unzersetzt mit wismuthähnlichem Metallglanz, trocken und rein aber ebenfalls nicht ohne Zersetzung zu erhalten. Es frägt sich also hauptsächlich noch, was der in Ammoniak lösliche Theil sein kann; und ich vermuthe in demselben eine Verbindung von Ag_4, H_2O mit Phosphorsäure. Denn die rothe Lösung wird von Kali wieder tiefschwarz gefällt und dieser schwarze Niederschlag ist wiederum Silberhydrat.

Beweisen lässt sich dies schwer, da das zuerst ausfallende dunkle Gemenge auch Silberoxydsalz beigemengt enthält und dieses natürlich in Ammoniak mit in Lösung geht.

Diesem in Ammoniak roth löslichen Stoffe kommt die Eigenschaft zu, beim Erhitzen zu verpuffen; doch ist er keine Stickstoff- oder Ammoniak-Verbindung des Silbers.

Wenn man das aus einer ammoniakalischen Silberlösung ausfallende Product (nach der früher, diese Berichte XX, 1466 angegebenen Weise dargestellt) anstatt mit Ammoniak lediglich mit destillirtem Wasser wäscht, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, so erhält man einen braunen Körper, der Phosphorsäure enthält und verpufft; nach dem Waschen mit Ammoniak enthält er keine Phosphorsäure mehr und verpufft nicht mehr.

Die analytischen Zahlen des Phosphates können zu keiner Formel führen, da wir höchstwahrscheinlich ein Gemenge vor uns haben; doch waren sie bei mehreren Analysen ziemlich constant und ergaben: 79.10; 79.33 und 79.30 pCt. Ag. 15.84; 16.05 und 15.93 pCt. P_2O_5.

Jedenfalls spricht die beträchtliche Menge der Phosphorsäure dafür, dass neben Hydrat ein Phosphat desselben (oder vielleicht des Silberoxyduls?) vorliegt, da die Beimengung von Silberoxydsalz jedenfalls nicht so bedeutend ist. Dieses Product verliert ausser durch Waschen mit Ammoniak auch durch Waschen mit Essigsäure seine Eigenschaft, beim Erhitzen zu verpuffen. Kalte verdünnte Schwefelsäure löst kein Silber auf.

Schweflige Säure. Schon in meiner ersten Notiz habe ich angegeben[1]), dass man eine schöne rothe Lösung mittelst sauren schwefligsauren Natrons erhalten kann. Aber auch ein Niederschlag lässt sich so gewinnen; trägt man in eine stark salpetersaure Lösung von Silbernitrat eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Alkali ein, so sammelt sich ein brauner Niederschlag am Boden. Derselbe entsteht jedoch in äusserst geringer Menge; denn man muss eine stark saure Lösung anwenden, damit kein schweflig-

[1]) Diese Berichte XVIII, 1407.

saures Silber ausfällt; und so wirken viel Oxydationsmittel (Salpetersäure) und viel Reductionsmittel gegen einander.

Der Niederschlag wird mit Alkali sofort tiefschwarz und es entsteht Silberhydrat: daher ist zu vermuthen, dass der braune Körper eine Verbindung des Hydrats mit Schwefelsäure ist, analog der angenommenen Phosphorsäure-Verbindung.

Diese braunrothe Schwefelsäure-Verbindung wird von verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, aber entfärbt Permanganat. Ammoniak scheidet, wie Alkalilauge, Silberhydrat aus. Beim Trocknen erhält es vorübergehend violetten Metallglanz und wird dann zersetzt.

Es ist jedenfalls auffallend, dass ein solcher Körper in stark salpetersaurer Lösung entstehen kann. Kalte verdünnte Salpetersäure löst ihn nicht, beim Erwärmen dagegen leicht.

Ganz verdünnte Salzsäure erzeugt einen schwarzen Körper, der sich in Ammoniak auflöst und wohl kein Silberchlorür, sondern nur von unzersetzter Substanz geschwärztes Chlorsilber ist. Auch manche rothe Lösungen geben mit sehr verdünnter Salzsäure dunkle Fällungen.

Eine andere Versuchsreihe wurde angestellt, um eventuell das Silberchlorür zu erhalten. Man konnte sein Auftreten erwarten, wenn man eine amoniakalische Lösung von Chlorsilber mit alkalischen Lösungen von Zinnoxydul oder Antimonoxyd zusammenbrachte.

Eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak wird von Alkalilauge nicht gefällt. Es entstanden auch schwarze Körper, welche ausfielen; dieselben enthielten aber kein Chlor, sondern erwiesen sich als Silberhydrat.

Constitution des Hydrats.

Im Vorhergehenden wurde von dem bisher sogenannten Silberoxydul, das sich nunmehr als ein Hydrat des Silbers erwiesen hat, als von einem chemischen Individuum gesprochen; wir müssen jedoch am Schlusse der Frage näher treten, ob es ein solches ist. Für die Auffassung des Körpers als ein bestimmtes Hydrat sprechen folgende Punkte:

1. Die Constanz des gefundenen Wassergehaltes. Es gelang zwar nicht, das Hydrat in dem Zustand der Reinheit zu erhalten, dass es genau 4 pCt. Wasser und 96 pCt. Silber und sonst keine fremden Stoffe enthielte, allein wenn das Silber nur mechanisch Wasser zurückhielte, so wäre doch auch einmal das Auftreten eines höheren Wassergehaltes zu erwarten gewesen.

2. Das Wasser wird durch Säuren und Salzlösungen abgespalten (die trocknen Präparate zischen leicht mit Säuren) und es entsteht gewöhnliches metallisches Silber.

3. Quecksilber amalgamirt nicht und diese Thatsache ist eine wesentliche Stütze für die Auffassung, dass der Körper nicht metallisches Silber ist. Hr. Friedheim[1]) will zwar auch diesem Argument keine Beweiskraft zuerkennen, weil er ein Gemenge von Silber mit Magnesia erhalten hat, dem Quecksilber nicht alles Silber zu entziehen im Stande ist. Nun lässt sich eine mechanische Verhinderung der Amalgamation durch wahrscheinlich in beträchtlicher Menge vorhandene Magnesia leicht denken und man kann bei einem solchen Verfahren wohl nicht von »Verunreinigungen des Silbers« sprechen, sondern wohl eher von mit Silber verunreinigter Magnesia. Und ich habe nur behauptet[2]), »dass Verunreinigungen im Stande wären, die Aufnahme des Silbers zu hindern; und diese Probe auf die Gegenwart von Silber ist zu allen Zeiten als absolut stichhaltig angesehen worden«.

Dass die 4 pCt. Wasser im Silberhydrat die Amalgamation mechanisch hindern sollten, ist wohl kaum anzunehmen und ich kann daher nur nochmals auf meine Ausführungen an genannter Stelle hinweisen.

4. Das Silberhydrat wird weit rascher und leichter von Kaliumpermanganat angegriffen, als metallisches Silber. Um diesen Punkt drehte sich wesentlich Hrn. Friedheim's Polemik in seiner letzten Abhandlung[3]) und ich muss darauf noch kurz eingehen.

Ein frappanter Unterschied im Verhalten beider Stoffe ist gar nicht zu verkennen; Silberhydrat (das frühere Silberoxydul) wird momentan gelöst, metallisches Silber nur langsam unter Schütteln oder Umrühren[4]) mit der Flüssigkeit aufgenommen. Diese Erscheinung hatte ich in meiner zweiten Mittheilung durch die Einwirkung des Luftsauer-

[1]) Diese Berichte XXI, 316.
[2]) Diese Berichte XX, 3380.
[3]) Diese Berichte XXI, 307.
[4]) Ich habe seinerzeit das »Umrühren« nur für die Ausführung der maassanalytischen Methode angegeben, wo grössere Mengen zur Reaction kommen; aber auch bei diesen Versuchen blieb beigemengtes metallisches Silber am Boden der Schalen unangegriffen liegen, und wenn man, wie ich angab, sofort mit Ferrosulfatlösung zurücktitrirte, so kann von dem beigementen Metall so gut wie nichts in Lösung gehen, da dasselbe erst bei langem und heftigem Umrühren allmählich angegriffen wird. In diesem Sinne habe ich gesagt, dass »unter den Umständen, unter welchen die Titration des Oxyduls stattfindet, Silber nicht oxydirt wird«. Ebenso ist der seinerzeit besprochene ungenügende Controlversuch nicht, wie Hr. Friedheim meint, bei Gegenwart von nascirendem Sauerstoff angestellt worden, da so lange mit Schwefelsäure gekocht war, bevor Permanganat zugesetzt wurde, bis alles Gas aus der Flüssigkeit entwichen war. Unter diesen Umständen hat eine Entfärbung, wie ich noch behaupte, innerhalb mehrerer Stunden nicht statt.

stoffes zu erklären versucht. Hrn. Friedheim's Versuche, welche die Unrichtigkeit dieser Annahme erweisen sollen, sind nun sämmtlich mit Silberspiegeln angestellt, von welchen ich oben gezeigt habe, dass es durchaus nicht sicher ist, ob sie aus Metall oder nicht eher eben aus dem fraglichen Hydrat, wenigstens zum grossen Theil bestehen. Ein einziger Versuch Hrn. Friedheim's wurde mit gefälltem schwammförmigem Silber ausgeführt; dabei blieben von 0.4794 g Silber 0.1570 g unangegriffen zurück. Ob auch hier die Lösung durch das Permanganat momentan erfolgte, ist nicht angegeben[1]).

Dem Auskochen der Permanganatlösung gegenüber, welche ich zur Verdrängung des Sauerstoffs angewandt hatte, macht Hr. Friedheim geltend, dass sich Lösungen von übermangansaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure beim Kochen zersetzen, unter Abscheidung von Oxyden des Mangans.

Dass dies bei concentrirten Lösungen und Gegenwart vieler Schwefelsäure der Fall ist, ist längst bekannt[2]); ja dieser Zerfall ist zur Darstellung hydratischen Mangandioxyds benutzt worden[3]). Bei verdünnten Lösungen und relativ wenig Schwefelsäure, wie man sie stets zu Titrationsversuchen anwendet, ist dieser Zerfall jedenfalls minimal und konnte auch bei meinen damaligen Versuchen nicht beobachtet werden.

Ich kann übrigens diesem Process für den streitigen Fall gar keinen Werth beilegen, da von einem Zerfall des ganzen angewendeten Permanganats gar keine Rede sein kann. Wenn aber auch eine minimale Menge Uebermangansäure unter Sauerstoffentwicklung zerfällt, so ist doch nicht einzusehen, wie dieser Zerfall eine Lösung des Silbers durch das übrige Permanganat verhindern sollte; viel eher könnte man erwarten, dass der Sauerstoff in statu nascendi Silber lösen würde. Dies ist aber nicht der Fall und ich habe eine Zersetzung, wie gesagt, bei viel Wasser und wenig Schwefelsäure nicht bemerken können. Ich erwähne noch, dass die Probe auf gelöstes Silber natürlich mit Salzsäure vorgenommen wurde, was so selbstverständlich ist, dass ich es nicht ausdrücklich erwähnte; Hr. Friedheim nimmt unbegreiflicher Weise an, ich habe dies nur durch »Ausbleiben der entsprechenden Entfärbung, also durch subjective Wahrnehmung« constatirt!

Somit scheint mir die Unrichtigkeit meiner Erklärung des Verhaltens von metallischem Silber gegen Permanganat noch nicht erwiesen zu sein.

---

[1]) Herrn Friedheim's Ausruf, »nur Zahlen beweisen«, möchte ich in der Modification acceptiren: »nur zweckmässig beobachtete Zahlen beweisen«.

[2]) Gmelin-Kraut II, 2, 510 (Mitscherlich).

[3]) Ebenda II, 2, 451.

Ueberblickt man die soeben besprochenen Eigenschaften des Silberhydrats, so wird man geneigt sein, dasselbe für ein chemisches Individuum anzusprechen, da die wesentlichsten der seinerzeit zusammengestellten Kriterien (diese Berichte XX, 1458) erfüllt sind. Man kann sich den Körper dann $Ag_4 < {H \atop OH}$ constituirt denken und ihn in Parallele zu dem kürzlich von B. Franke[1]) dargestelltem $P_4 < {H \atop OH}$ bringen. Dieser ist ebenfalls früher für ein Phosphoroxyd P_4O gehalten worden, so dass eine Analogie nicht zu verkennen ist.

Andererseits erinnern die Beziehungen zwischen den rothen Lösungen und den schwarzen Körpern an die Eigenschaften der Colloïdsubstanzen, wie denn schon Muthmann[2]) in den rothen Lösungen colloïdales Silber vermuthet hat. Die leichte Ausscheidung der schwarzen Körper aus denselben würde sich so gut erklären, wie denn in den meisten Fällen der Bildung von Silberhydrat vorher das Auftreten einer rothen Lösung beobachtet werden kann. Alle solche Flüssigkeiten oxydiren sich andererseits beim Stehen an der Luft vollständig unter Bildung von Oxydsalz und ohne Erzeugung eines Niederschlages; am raschesten oxydiren sich rothe Lösungen, welche in auffallendem Lichte grünlich erscheinen, also den fluorescirenden Lösungen ähnlich sind; diese scheinen schon in Zersetzung begriffen zu sein, und aus ihnen scheidet sich meist vor der Entfärbung etwas Metall ab.

Eine Entscheidung, ob man berechtigt ist, die rothen Lösungen zu den Colloïdalerscheinungen zu zählen, lässt sich aus dem bisher vorliegenden Material noch nicht treffen. Ich schliesse hiermit meine Untersuchungen über diesen Gegenstand ab und kann nur den Wunsch aussprechen, es möge ein anderer der Fachgenossen das Thema einer weiteren vorurtheilsfreien Bearbeitung unterwerfen.

Vielleicht wird ihm, aufbauend auf den von mir gegebenen Anhaltspunkten die Auffindung einer Methode gelingen, welche die absolute Reindarstellung des Hydrats gestattet und seine Sonderexistenz noch fester begründet. Nachdem man durch meine Versuche neuerdings wieder auf diese Frage aufmerksam geworden ist, wird vielleicht einmal der Zufall auf ein Reductionsmittel führen, das den schwarzen Körper liefert, und dann leicht und völlig entfernt werden kann, was bei Weinsäure und phosphoriger Säure nicht der Fall ist, ohne dass zugleich partielle Zersetzung eintritt.

[1]) Journ. prakt. Chem. 1887, 341.
[2]) Diese Berichte XX, 983.

Oder ein weiteres Studium der rothen Lösungen wird zu einer festeren Begründung der Auffassung der geschilderten Vorgänge als Colloïdalerscheinungen führen. Jedenfalls wird man es bei diesen ungemein difficilen Körper schwieriger finden, positive Resultate zu erlangen, als lediglich die vorhandenen Beobachtungen einer Kritik zu unterziehen. Mir wird es genügen, wenn ich zur Lösung der angeregten Fragen Einiges beigetragen habe.

---

429. M. Le Blanc: Ein Beitrag zur Kenntniss des Isochinolins und seiner Derivate.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Das Studium über die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs der Methylengruppe der Homo-*o*-Phtalsäure resp. deren Imids durch den Propylrest und Brom, das ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Dr. Gabriel unternommen hatte, hat mich zu den gewünschten und erwarteten Substitutionsproducten geführt. (Siehe meine Inaugural-Dissertation, Berlin, 3. Juli 1888.) Bei Gelegenheit dieser Arbeit glückte es mir, eine neue Darstellungsart des Isochinolins zu finden.

Bell (diese Berichte XIII, 877) und Bernthsen (diese Berichte XIII, 1047) erhielten durch Destillation von Succinimid mit Zinkstaub Pyrrol: aus $\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \!\!>\!\! NH$ entstand $\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix} \!\!>\!\! NH$.

Es schien nicht ausgeschlossen, dass aus dem Homo-*o*-Phtalimid, das sich von Succinimid in Bezug auf seine Constitution nicht unterscheidet — es enthält nur statt einer CH_2 Gruppe die Gruppe C_6H_4 — durch gleiche Behandlung ebenfalls eine Base entstände. Dieselbe müsste, da, wie man annehmen durfte, die Phenylengruppe einer Veränderung nicht unterworfen werden würde und das eine an dieselbe anliegende Kohlenstoffatom in Folge dessen seine doppelte Bindung nur am Stickstoff vollziehen könnte, das Isochinolin darstellen. Aus $\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ C_6H_4 - CO \end{matrix} \!\!>\!\! NH$ sollte entstehen $\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ C_6H_4 - CH \end{matrix} \!\!>\!\! N$. Dies ist in der That der Fall.

Erhitzt man ein Gemisch von Homo-*o*-Phtalimid mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome bei dunkler Rothgluth (am besten geschieht dies

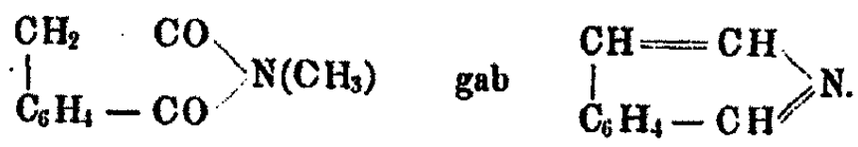
in einer Verbrennungsröhre, indem man langsam von vorn nach hinten mit den Flammen vorgeht), so geht eine tief braun gefärbte Flüssigkeit von aromatischem isochinoliuartigem Geruch über. Dieselbe wurde mit Salzsäure übersättigt und nach Einengung und abermaliger Filtration zur Trockene verdampft. Aus dem salzsauren Salze, das sehr zerfliesslich ist, setzte dann eine Stange Kali die Base in Freiheit, die in ihren Eigenschaften vollständig mit dem von Gabriel (diese Berichte XIX, 1653) beschriebenen Isochinolin übereinstimmt.

Das goldgelbe, feinnadlige Pikrat zeigt die charakteristische Art des Schmelzens, die Wände des Schmelzröhrchens beschlagen schon bei 170°, die Substanz selbst schmilzt unter vorangehender Sinterung bei 221°—222° (unc.). Die Analyse ergab die gewünschten Zahlen:

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.	
C	50.28	50.48	—	pCt.
H	2.8	3.14	—	»
N	15.64	—	15.799	»

Die Ausbeute betrug, trotzdem nur mit wenigen Gramm gearbeitet wurde, bei richtiger Behandlung schliesslich ca. 40 pCt. der Theorie.

Durch Destillation von Homo-*o*-Phtalmethylimid wurde ebenfalls Isochinolin erhalten.



γ-Methylisochinolin.

Destillirt man Di- oder Trimethylhomo-*o*-phtalimid mit Zinkstaub, so bekommt man nach obiger Behandlung des Reactionsproductes eine Base, die nicht identisch mit dem Isochinolin ist. Ihr Siedepunkt liegt bei 256° (unc.) (der Siedepunkt des Isochinolins ist 236.5°, meine Base siedet also um c. 19° höher), sie ging jedoch innerhalb 255—262° über, ein Zeichen, dass sie nicht im Zustande völliger Reinheit vorhanden war.

In der Kälte, selbst bei — 75°, erstarrte die Flüssigkeit nicht. Dieselbe durch Fractionirung zu reinigen, gebrach es an Menge, ich musste mich deshalb begnügen, die Base durch ihre Salze zu identificiren.

Zu diesem Zwecke habe ich Pikrat und Platinsalz dargestellt. Das Pikrat bildet feine, verfilzte Nadeln, welche ohne vorhergehende Sinterung bei 194—195° schmelzen. Der Schmelzpunkt des Pikrats ist insofern beachtenswerth, als er in der Mitte liegt zwischen dem des Aethylisochinolinpikrats (Gabriel) 167° und dem des Isochinolinpikrats 221—222°.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

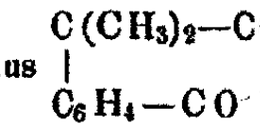
	Theorie	Versuch I.	Versuch II.	
C	51.61	51.26	—	pCt.
H	3.227	3.69	—	»
N	15.05	—	15.34	»

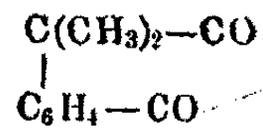
Das Platinsalz stellt bräunlich-rothe, sehr schöne, mitunter grössere Krystalle dar. Es wurde aus heisser concentrirter Salzsäure umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt 253.5°. Bei 100° getrocknet, hatte es folgenden Platingehalt:

Theorie	Versuch
Pt 27.96	28.09 pCt.

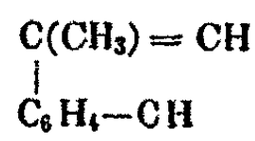
Der Gehalt an Platin des Isochinolins berechnet sich auf 29.12 pCt.

Die Base stellt also das γ-Methylisochinolin dar.

Aus


resp.


ist entstanden



430. E. Heim: Ueber die Einwirkung von Schwefelammon auf einige aromatische Dinitrokörper.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich die Einwirkung von Brombinitrobenzol (Schmp. 72°) auf β-Naphtylamin beschrieben und gezeigt, dass in dem hierbei entstehenden *o-p*-Dinitrophenyl-β-naphtylamin durch Behandlung mit alkoholischem Schwefelammon die in Orthostellung zur Imidgruppe befindliche Nitrogruppe reducirt wird. Die Ausführung derselben Versuche mit dem α-Naphtylamin führte zu ganz analogen Resultaten.

Dinitrophenyl-α-naphtylamin.

Entsteht beim Erhitzen von Brombinitrobenzol (1 Mol.) und α-Naphtylamin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung im Druckrohr auf

[1]) Diese Berichte XXI, 589.

120° und beim Kochen der alkoholischen Lösung von Brombinitrobenzol (1 Mol.) und α-Naphtylamin (2 Mol.).

10 g (1 Mol.) Brombinitrobenzol (Schmp. 72°) wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und in die warme Lösung 11.6 g (2 Mol.) α-Naphtylamin eingetragen, welche unter Rothfärbung alsbald in Lösung gingen. Die Flüssigkeit wurde darauf 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit begann die Abscheidung einer orangerothen Krystallmasse, welche nach dem Erkalten abgesaugt und zur Entfernung des etwa noch vorhandenen α-Naphtylamins und vor allem des reichlich gebildeten Bromhydrats desselben gründlich mit heissem Wasser, dann mit Salzsäure und zum Schluss wieder mit Wasser ausgewaschen wurde. Die Mutterlauge wurde durch Einengen zu nochmaliger Krystallisation gebracht und das abgeschiedene Product in gleicher Weise gereinigt. Die Ausbeute der so erhaltenen schon ziemlich reinen Substanz betrug 8 g.

Durch einmalige Krystallisation aus Eisessig oder absolutem Alkohol wurde dieselbe in prachtvoll glänzenden, orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 190.5° analysenrein erhalten.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3O_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	62.14	62.40	61.94	—	—	pCt.
H	3.56	4.01	3.93	—	—	»
N	13.59	—	—	13.68	13.51	»
O	20.71	—	—	—	—	»

Die Entstehungsgleichung und Constitutionsformel des Körpers sind ganz analog den für das entsprechende Dinitrophenyl-β-naphtylamin (a. a. O.) angegebenen.

Das *o-p*-Dinitrophenyl-α-naphtylamin ist in Wasser unlöslich, in Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform sehr leicht löslich; in Alkohol und Eisessig löst es sich leicht in der Siedhitze, dagegen sehr wenig bei gewöhnlicher Temperatur.

Alkoholisches Kali löst mit dunkelrother, concentrirte Schwefelsäure mit tiefdunkelblauer Farbe, welche durch Erhitzen nicht verändert wird.

Durch alkoholisches Schwefelammon wird eine der beiden Nitrogruppen reducirt.

Nitroamidophenyl-α-naphtylamin.

5 g Dinitrophenyl-α-naphtylamin wurden, möglichst fein verrieben, in einem Kolben mit 750 ccm Alkohol übergossen und 75 ccm käufliches gelbes Schwefelammon hinzugefügt. Nachdem der Kolbeninhalt 2 Tage lang verkorkt bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln aufbewahrt war, wurde er 2 Stunden lang auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme erhalten, die schliesslich zum Aufkochen gesteigert wurde. Aus der so erhaltenen klaren dunkel-

braunen Lösung fiel beim Erkalten der frei gewordene Schwefel aus. Das Filrat von demselben wurde bis auf $^1/_5$ seines Volums abdestillirt und schied dann den Nitroamidokörper als dunkelgelben krystallinischen Niederschlag ab. Dieser wurde mit Wasser, dann mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und schliesslich mehrmals aus 50procentigem Alkohol oder ebenso starker Essigsäure umkrystallisirt. Man erhält so dunkelgelbe derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 145—147°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 60 pCt. der Menge des angewandten Dinitrokörpers.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.82	68.87	—	pCt.
H	4.66	5.02	—	»
N	15.05	—	15.28	»
O	11.47	—	—	»

Der Körper löst sich schwer in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, warmem Benzol und Toluol, mässig in Aether. Aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisirt er jedoch sehr schlecht.

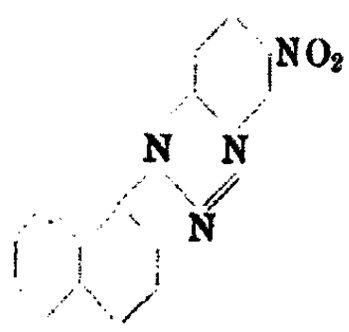
Concentrirte Schwefelsäure giebt eine anfangs dunkelgrüne, bald dunkelblaue Lösung, aus welcher Wasser rothbraune Flocken fällt.

Die Einwirkung von salpetriger Säure bewies, dass die durch Behandlung mit Schwefelammon erzeugte Amidogruppe in Orthostellung zur Imidgruppe steht. Es entstand nämlich hierbei:

Nitroazoïmidophenyl-α-naphtylamin.

2 g Nitroamidophenyl-α-naphtylamin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit 10 ccm einer 25procentigen alkoholischen Lösung von Aethylnitrit versetzt. Alsbald begann die Abscheidung einer schweren krystallinischen gelben Fällung. Nach einer Viertelstunde wurde das Reactionsgemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Die Menge der abgeschiedenen Substanz war gleich der des angewandten Nitroamidokörpers. Dieselbe wurde aus absolutem Alkohol, in welchem sie in der Kälte fast garnicht, in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, in zimmtbraunen, glänzenden, verwachsenen Kryställchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 182°.

Die Analyse ergab Zahlen, welche den Körper als Azoïmidoderivat der vorstehend beschriebenen Substanz von der Formel:



= $C_{16}H_{10}N_4O_2$ charakterisiren.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.21	65.94	—	pCt.
H	3.45	3.83	—	»
N	19.31	—	19.42	»
O	11.03	—	—	»

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aceton, Chloroform, ziemlich löslich in Benzol, Toluol und heissem Eisessig.

Concentrirte Schwefelsäure giebt eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher Wasser die unveränderte Substanz abscheidet. Ebenso fällt aus der heissen Lösung in alkoholischem Kali die Azoïmidoverbindung beim Erkalten unverändert.

Nitroorthophenylendiamin.

Die Einwirkung von Schwefelammon auf die Muttersubstanz der Dinitrophenylnaphtylamine, das *o-p*-Dinitranilin, ist schon im Jahre 1853 durch Gottlieb[1]) untersucht worden, welcher ein in dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Nitrophenylendiamin erhielt. A. W. Hofmann[2]) unterwarf dasselbe im Jahre 1860 der Einwirkung von salpetriger Säure und gewann so eine gut krystallisirende Substanz, die durch Analysenergebniss und Eigenschaften als Nitroazoïmidophenylendiamin charakterisirt wurde. Obgleich dadurch nachgewiesen war, dass in dem Dinitranilin durch Schwefelammon die in Orthostellung zur Amidgruppe befindliche Nitrogruppe reducirt wird, und der Gottlieb'sche Körper demnach als *p*-Nitroorthophenylendiamin aufzufassen ist, so haben doch später Biedermann und Ledoux[3]) denselben mit Bestimmtheit als Nitroparaphenylendiamin hingestellt, indem sie ihn für identisch mit einem von ihnen aus Derivaten des Paraphenylendiamins erhaltenen Product erklärten. Ladenburg[4]) hat dann diesen Widerspruch aufgeklärt, indem er nachwies, dass Biedermann und Ledoux durch Kochen des Nitrodiacetylparaphenylendiamins mit Natronlauge nicht, wie sie glaubten, Nitroparaphenylendiamin, sondern ein Nitromonoacetylparaphenylendiamin erhalten hatten, dessen Schmelzpunkt er übrigens auch nicht, wie jene Forscher angegeben hatten, mit dem des Gottlieb'schen Körpers übereinstimmend fand. Ladenburg's Versuch, durch trockene Destillation der bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Gottlieb'sche Nitrophenylendiamin ent-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 85, 27.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 115, 249.
[3]) Diese Berichte VII, 1531.
[4]) Diese Berichte XVII, 147.

stehenden Diacetylverbindung eine Aethenylanhydrobase zu erhalten und damit einen weiteren Beweis für die Orthostellung der beiden Amidogruppen zu erbringen, scheiterte an Verkohlung. Dagegen gewann er das Nitroparaphenylendiamin durch Kochen seiner Diacetylverbindung mit concentrirter Salzsäure und zeigte, dass es von dem von Gottlieb erhaltenen Isomeren ganz verschiedene Eigenschaften besitzt.

Ein weiteres Mittel, die Orthostellung der beiden Amidgruppen nachzuweisen, bot sich in der Reaction zwischen Orthodiaminen und Orthodiketonen, welche, wie Witt in seinen Arbeiten über die Eurhodine gezeigt hat, zu ganz besonders schönen und charakteristischen Verbindungen führt. Ich habe daher die Einwirkung von Phenantrenchinon auf den Gottlieb'schen Körper untersucht, in der Erwartung, so zu einem nitrirten Azinderivat zu gelangen, welches sich durch geeignete Reductionsmittel in einen der Klasse der Eurhodine angehörigen Körper überführen lassen würde.

Für die Darstellung des *p*-Nitro-*o*-phenylendiamins stellte sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste heraus:

5 g Dinitranilin vom Schmelzpunkt 175°, dargestellt aus Brombinitrobenzol nach dem von Clemm[1]) angegebenen Verfahren, wurden, fein gepulvert, in einem Kolben mit 250 ccm Alkohol und 50 ccm käuflichen gelben Schwefelammons übergossen und verkorkt stehen gelassen. Nach einigen Tagen war alles Dinitranilin verschwunden, dagegen hatte sich ein Theil des Reactionsproductes bereits in Gestalt dunkelrother Nadeln abgeschieden. Das Gemisch wurde darauf kurze Zeit auf dem Wasserbade gekocht, vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und der Alkohol bis auf die Hälfte seines Volumes abdestillirt. Beim Erkalten schied sich eine dunkelrothe Krystallmasse ab, von welcher durch Einengen des Filtrats mehr gewonnen werden konnte. Nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff und mit wenig kaltem Wasser wurde die Substanz durch Umkrystallisiren völlig gereinigt. Besonders schöne Krystalle lieferte bei ganz allmählicher Abkühlung eine heiss gesättigte Lösung in Toluol, in dem der Körper bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich, in der Siedhitze auch nur schwer löslich ist.

Es wurden so prachtvoll glänzende dunkelrothe Blättchen erhalten, welche den schon von Gottlieb erwähnten, bläulichen Schiller in der Flüssigkeit, sowie den lichtrothen Schein in trockenem Zustande zeigten. Der Schmelzpunkt ist von Gottlieb und Ladenburg übereinstimmend bei 195° angegeben. Ich fand denselben, durch weiteres Umkrystallisiren unabänderlich, bei 198°. Die Beobachtung desselben wird jedoch dadurch erschwert, dass die Substanz im Schmelzpunkts-

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 1, 145.

röhrchen schon bei 190° zu sublimiren beginnt. Die Reinheit der Substanz bewies die Analyse.

	Berechnet für $C_6H_7N_3O_2$	Gefunden I.	II.	
C	47.06	47.18	—	pCt.
H	4.58	4.82	—	»
N	27.45	—	27.39	»
O	20.92	—	—	»

Nitrophenophenanthrazin.

Die zum Sieden erhitzte Lösung von 1 g Nitrophenylendiamin in 100 ccm Eisessig wurde in die ebenfalls siedend heisse Lösung von 1.4 g Phenantrenchinon in 150 ccm Eisessig eingegossen. Die Mischung blieb einige Secunden klar, um sich dann plötzlich in einen aus feinen citronengelben Nadeln bestehenden Krystallbrei zu verwandeln, welcher noch einige Minuten im Sieden erhalten wurde. Durch Absaugen der Mutterlauge wurden so 2 g des fast ganz reinen Productes erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz durch Krystallisation aus Toluol oder Eisessig völlig gereinigt.

	Berechnet für $C_{20}H_{11}N_3O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	73.85	74.07	73.60	—	pCt.
H	3.39	3.75	3.75	—	»
N	12.92	—	—	12.83	»
O	9.85	—	—	—	»

Der Schmelzpunkt liegt bei 251°. Bei höherer Temperatur sublimirt der Körper fast vollständig unzersetzt in feinen, wolligen, gelben Nadeln. Er ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig; ziemlich schwer löslich in Aceton, leicht löslich in Chloroform, siedendem Benzol und Toluol.

Concentrirte Schwefelsäure liefert eine prachtvoll purpurrothe Lösung, die auf Wasserzusatz orangefarbig, durch mehr Wasser unter Abscheidung hellgelber Flocken entfärbt wird.

Bei Behandlung mit alkoholischem Schwefelammon unter Druck liefert der Körper das entsprechende Eurhodin.

Amidophenophenanthrazin.

1 g Nitrophenophenantrazin wurde mit einem Ueberschuss einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten 10 procentigen Lösung von Ammoniak in Alkohol 3 Stunden lang im Druckrohr auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich ein schwerer, dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Derselbe wurde zur Entfernung beigemengten Schwefels und Schwefelammons mit Schwefelkohlenstoff

und Wasser gewaschen. Seine Menge betrug 0.8 g. Durch Umkrystallisiren aus Toluol wurde er in eigelben, kurzen, dicken, warzenförmig gruppirten Nadeln erhalten. In allen Eigenschaften stimmt die Substanz mit dem von Witt[1]) durch Einwirkung einer reducirten Lösung von Chrysoïdin auf Phenantrenchinon erhaltenen Eurhodin überein. Sie zeigt in prachtvoller Weise die grüngelbe Fluorescenz der ätherischen Lösung, sowie das charakteristische Farbenspiel der Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Der von Witt nicht angegebene Schmelzpunkt wurde bei 279° gefunden. Zugleich beginnt die Substanz zu sublimiren. Auch der Stickstoffgehalt wurde entsprechend der Formel $C_{20}H_{13}N_3$ gefunden.

	Berechnet	Gefunden
N	14.24	14.26 pCt.

Da sonach die Orthostellung der beiden Amidgruppen im Gottlieb'schen Nitrophenylendiamin ausser Zweifel war, schien es unwahrscheinlich, dass dasselbe unter keiner Bedingung im Stande sein sollte, mit Essigsäureanhydrid eine Anhydrobase zu bilden. Ich versuchte daher, durch Erhitzen unter Druck zu einer solchen zu gelangen.

Nitroäthenylorthophenylendiamin.

1 g Nitro-*o*-Phenylendiamin wurde mit 8 g Essigsäureanhydrid im Druckrohr 4 Stunden lang auf 190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die entstandene dunkle Lösung mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, zum Sieden erhitzt und von ungelöster kohliger Substanz abfiltrirt. Das Filtrat wurde dann mit Ammoniak übersättigt. Der entstandene Niederschlag wurde durch Krystallisation aus Wasser in gut ausgebildeten derben gelbbraunen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 216°, während der der von Ladenburg beschriebenen Diacetylverbindung in Uebereinstimmung mit den Angaben desselben bei 227° gefunden wurde, übrigens mit Zersetzung verbunden ist.

Die erwähnten Krystalle enthalten Krystallwasser, dessen Menge sich nicht genau ermitteln liess, da die Substanz schon an der Luft verwittert. Durch Erhitzen auf 120° lässt sich der Körper wasserfrei erhalten und zeigte den für eine Aethenylverbindung von der Formel $(NO_2)C_6H_3 \begin{matrix} N \\ \\ NH \end{matrix} C.CH_3$ berechneten Stickstoffgehalt.

	Ber. für $C_8H_7N_3O$	Gefunden
N	23.73	23.97 pCt.

[1]) Diese Berichte XIX, 445.

Die Substanz löst sich leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, ziemlich leicht in Aether. In verdünnten Säuren ist sie gleichfalls leicht löslich und wird durch Alkali aus diesen Lösungen in Gestalt gelbbrauner Flocken gefällt.

Ich habe schliesslich die Einwirkung von Schwefelammon auf ein in Ortho- und Parastellung zum Stickstoff nitrirtes tertiäres Amin untersucht, nämlich das *o-p*-Dinitrodimethylanilin vom Schmelzpunkt 87°, dessen Darstellung am besten nach der von Mertens[1]) gegebenen Vorschrift erfolgt. Auch hier reducirt, wie nachstehende Versuche zeigen, Schwefelammon in Orthostellung. Während aber in den bisher beschriebenen Fällen die Reaction stets sehr glatt und ohne Bildung erheblicher Mengen von Nebenproducten von Statten gegangen war, bildete sich hier stets vorwiegend ein schmieriges schwefelhaltiges Product, und es gelang nicht, die Ausbeute an dem Nitroamidokörper über 10 pCt. des Ausgangsmaterials zu steigern.

Nitroamidodimethylanilin.

10 g Dinitrodimethylanilin wurden in 300 ccm Alkohol gelöst und die warme Lösung mit 100 ccm gelben Schwefelammons versetzt, wobei die Temperatur so regulirt wurde, dass die bei jedesmaligem Zusatz von Schwefelammon entstehende Fällung sich beim Umschütteln sogleich wieder in der dunkelbraunen Flüssigkeit auflöste. Diese wurde 2 Stunden lang bei geringer Wärme auf dem Wasserbade erhalten, dann kurze Zeit aufgekocht und nach dem Abfiltriren des abgeschiedenen Schwefels auf etwa den dritten Theil ihres Volums abdestillirt. Von dem hierbei abgeschiedenen schmierigen Product wurde abgegossen oder abfiltrirt und aus der Lauge durch Eindampfen eine weitere Menge davon erhalten. Dasselbe erstarrt in der Regel bei längerem Liegen oder beim Einbringen eines Krystalls der Nitroamidoverbindung. Beim Auskochen mit Wasser bleibt der Schwefel und die grösste Menge der schmierigen Nebenproducte ungelöst, während aus der Lösung beim Erkalten sich braune derbe Nadeln abscheiden. Durch mehrfache Krystallisation aus viel siedendem Wasser erhält man orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 63°, welche das reine Reductionsproduct darstellen.

	Berechnet für $C_8H_{11}N_3O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	53.04	52.88	—	pCt
H	6.08	6.34	—	»
N	23.20	—	23.19	»
O	17.68	—	—	»

[1]) Diese Berichte XIX, 2124.

Der Körper ist schwer löslich in heissem, noch schwerer in kaltem Wasser; dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, spielend in Benzol, Toluol, Aceton und Chloroform. Er löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, ebenso in Essigsäure, aus deren Lösung er beim vorsichtigen Uebersättigen mit Ammoniak auskrystallisirt.

Er ist mit Wasser- und Alkoholdämpfen, wenn auch in geringer Menge flüchtig. Trocken lässt er sich gut aufbewahren, in feuchtem Zustande, sowie in wässeriger oder alkoholischer Lösung färbt er sich bald dunkel.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wird er nicht, wie die Dinitroverbindung, gespalten, sondern krystallisirt unverändert aus der dunkelrothen Lösung. Mit Essigsäureanhydrid liefert er eine krystallisirende Acetylverbindung.

Die Entscheidung der Stellungsfrage wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure herbeigeführt.

Paranitrodimethylanilin.

2 g Nitroamidodimethylanilin wurden in einem Kölbchen in 20 ccm einer 25 procentigen alkoholischen Lösung von Aethylnitrit gelöst und mit 10 ccm 25 procentiger Salzsäure versetzt. Das Gemisch erwärmte sich stark unter lebhafter Stickstoffentwickelung und deutlichem Aldehydgeruch. Als die Reaction nachliess, wurde erwärmt, bis die Gasentwickelung beendet war. Beim Erkalten krystallisirte ein Theil des Reactionsproductes in glänzenden strohgelben Nadeln mit bläulichem Schimmer aus, eine weitere Menge liess sich aus dem Filtrat hiervon durch Abdampfen oder Wasserzusatz erhalten.

Der erhaltene Körper zeigt den Schmelzpunkt 162°, der sich durch Umkrystallisiren nicht ändert. Dies, sowie seine sonstigen Eigenschaften lassen keinen Zweifel, dass es mit dem von Weber[1]) durch Nitrirung von Dimethylanilin, von Leymann[2]) aus *p*-Nitrochlorbenzol und Trimethylamin erhaltenen *p*-Nitrodimethylanilin identisch ist.

Es geht hieraus hervor, dass die durch Aethylnitrit eliminirte Amidgruppe sich in Orthostellung zu dem basischen Stickstoffatom befand, dass also die Amidirung durch Schwefelammon auch in den *o*-*p*-Dinitroderivaten tertiärer Phenylamine in der Orthostellung stattfindet.

Berlin, im Juli 1888.

[1]) Diese Berichte X, 761.
[2]) Diese Berichte XV, 1234.

431. Paul Kiesewetter und Gerhard Krüss: Beiträge zur Kenntniss der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden.

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

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

Jenes Oxyd, welches noch vor ungefähr zehn Jahren als Erbinerde bezeichnet und als das Oxyd eines einfachen Elementes betrachtet wurde, besteht wie bekannt nach den interessanten Untersuchungen von Marignac, Soret, Nilson, Cleve, Brauner und Anderen zum mindesten aus sieben verschiedenen Erden, aus der Scandin-, Ytterbin-, Thulin-, Erbin-, Terbinerde, aus derjenigen, welche Soret mit X benannte, und aus der Ittererde. Fernerhin zeigte vor wenigen Jahren Lecoq de Boisbaudran durch fractionirte Fällung der Soret'schen Erde X und spectroskopische Untersuchung der einzelnen Fractionen, dass das X, oder Cleve's Holmium, aus zum mindesten zwei Elementen besteht; zugleich ging aus den interessanten Untersuchungen von W. Crookes hervor, dass wir es in der Ittererde wohl nicht mit dem Oxyd nur eines Elementes zu thun haben. So ist das »alte« Erbium allmählich in eine grössere Reihe von Elementen zerlegt worden, das Erbium hat das Schicksal jenes Körpers getheilt, welcher im vorigen Jahrzehnt noch kurzweg als »Didym« bezeichnet wurde. Auch dieses haben wir zerfallen sehen und zwar zunächst in das Samarium und das »eigentliche« Didym, und letzteres besteht wiederum, wie aus den Untersuchungen Auer von Welsbach's hervorgeht, aus mindestens zwei verschiedenen Elementen, dem Neodym und dem Praseodym. In diesem Stadium befand sich die Chemie der seltenen Erden, als im vorigen Jahre G. Krüss und L. F. Nilson durch spectroskopische Untersuchung der aus Thoriten, Euxeniten, Fergusoniten, Wöhlerit und Cerit verschiedener Fundorte gewonnenen seltenen Erden zeigten, dass die Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden aus einer bei weitem grösseren Anzahl von Componenten bestehen, als nach den Untersuchungen Soret's, Lecoq de Boisbaudran's, Auer von Welsbach's und Anderer anzunehmen war. In Bezug auf die Einzelheiten der Resultate verweisen wir auf die betreffende Abhandlung in diesen Berichten[1]), denn auch in der folgenden Mittheilung werden die dort gewählten Benennungen für die den Erdnitraten zukommenden Linien benutzt. Die spectroskopische Untersuchung der einzelnen Fractionen[2]), welche durch fractionirtes Abtreiben der Nitrate aus

[1]) G. Krüss und L. F. Nilson: Studien über die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden. Diese Berichte XX, 2134.

[2]) Siehe: Tabellen in der citirten Abhandlung von G. Krüss und L. F. Nilson.

Fergusonit- und Euxeniterden erhalten waren, hat gezeigt, wie unmöglich es ist, die gesammte Erbin- und Didymerde durch das früher so oft benutzte Mittel der theilweisen Zersetzung der Nitrate vollständig in ihre einzelnen Bestandtheile zu zerlegen, zumal wenn man nur über einige Kilo Ausgangsmaterial dieser seltenen Mineralien verfügt. Auch gelang es Lecoq de Boisbaudran durch Combination der fractionirten Abtreibung der Nitrate mit fractionirter Fällung ihrer Nitratlösungen mittelst Ammoniak ebenso wenig, die Soret'sche Erde X vollständig zu spalten, und auch Auer von Welsbach's Methode der fractionirten Krystallisation von Ammoniumdoppelnitraten aus stark salpetersaurer Lösung war nicht im Stande, das Didym vollständig in seine einzelnen Bestandtheile zu zerlegen. Nach Krüss und Nilson's Versuchen sind Neodym und Praseodym noch zusammengesetzte Körper, ausserdem scheint das Auer'sche Didymmaterial auch noch jenen Bestandtheil der Soret'schen Erde X enthalten zu haben, welchen genannte Autoren letzhin mit X_η bezeichneten.

So ist man zur Zeit noch nicht im Stande gewesen, nach den bekannten Trennungsmethoden irgend einen einzelnen Bestandtheil der Absorptionsspectra erzeugenden gemischten Erden vollständig zu isoliren. Die nur um Geringes verschiedene Basicität dieser Erden, die fast gleiche Löslichkeit ihrer bis jetzt bekannten Salze und Doppelsalze erschwert im höchsten Grade die Lösung dieser Aufgabe. Man kommt diesem Ziele zunächst wohl dadurch näher, dass man beobachtet, wie die Natur selbst schon in diesem oder jenem Minerale, an diesem oder jenem Fundorte, die einen oder anderen Bestandtheile der Absorptionsspectra erzeugenden Erden insgesammt, oder nur theilweise abgelagert hat. So ist schon aus den citirten Studien über die Componenten der seltenen Erden von Krüss und Nilson ersichtlich, dass z. B. von den einzelnen Bestandtheilen der früheren Erde X, welche mit den Zeichen X_α, X_β, X_η belegt wurden, und deren Nitratlösungen charakteristische Absorptionsstreifen im Spectrum besitzen, im

Minerale	nur die Elemente.
Thorit von Brevig	X_α, X_δ, X_η,
Thorit von Arendal	X_β, X_γ, X_ε, X_ζ, X_η
Wöhlerit von Brevig	X_γ, X_ζ, X_η
Cerit von Bastnäs	X_α, X_η
Fergusonit von Arendal	X_β, X_γ, X_δ, X_ε, X_ζ, X_η
Fergusonit von Ytterby und Euxenite, von Hitterö und Arendal	X_α, X_β, X_γ, X_δ, X_ε, X_ζ, X_η

vorkommen. So hat die Natur schon eine theilweise Sonderung dieser in ihren Eigenschaften so ähnlichen Elemente selbst vorgenommen, und um dieses beim weiteren Studium der seltenen Erden möglichst verwerthen zu können, ist es zunächst förderlich, eine weite spectro-

skopische Umschau unter den basischen Bestandtheilen seltener Mineralien der verschiedensten Fundorte zu halten. Diesem Zwecke dienten die citirten, früher von Krüss und Nilson ausgeführten Untersuchungen, und von diesem Standpunkte aus sind auch die folgenden Versuche unternommen.

Bei den spectroskopischen Beobachtungen bedienten wir uns derselben Methoden wie G. Krüss und L. F. Nilson, weshalb auf den betreffenden Abschnitt [1]) der oben genannten Abhandlung hingewiesen sei. Untersucht wurden zunächst folgende Mineralien:

Ittrotitanit oder Keilhauit von Arendal [2]).

Schöne, dunkelbraune Stücke von Keilhauit mit glasglänzenden Spaltungsflächen, zum Theil auch mit fettglänzenden Krystallflächen wurden fein pulverisirt und zunächst im Perrot'schen Ofen in einem Graphittiegel mit der vierfachen Menge eines Gemisches von Schwefelblumen und Soda geschmolzen. Diese Schmelze wurde ausgeführt, um eventuell Germanium aus dem Minerale ausziehen zu können, denn es sollte die Gelegenheit nicht unbenutzt gelassen werden, in diesem Titanminerale nach Germanium zu suchen; hatte doch die früher von uns ausgeführte Untersuchung der Euxenitsäuren das Vorkommen des Germaniums neben Titan im Euxenit gezeigt [3]). Die Schwefelnatriumschmelze wurde mit Wasser ausgelaugt und das Filtrat, welches 150 g angewandten Minerals entsprach, nach den zur Auffindung des Germaniums von Clemens Winkler [4]) angegebenen Vorschriften behandelt, ohne das Vorhandensein von Germanoxyd im Keilhauit constatiren zu können.

Nachdem die Masse ordentlich ausgelaugt, wurde der getrocknete Rückstand mit der vierfachen Menge sauren Kaliumsulfates geschmolzen und in dem wässrigen Auszug dieser Schmelze die seltenen Basen des Ittrotitanits erhalten. Aus salzsaurer Lösung mittelst Oxalsäure gefällt, hinterliessen die gemischten Erdoxalate nach dem Trocknen und Glühen ein weissgraues Pulver mit einem Stich ins Gelbliche. Die geglühten Oxyde lösten sich nur schwer in Salpetersäure und wurden erst nach häufigem Abrauchen mit concentrirter Säure allmählich vollständig in Lösung gebracht. Das erhaltene Nitrat wurde nach dem Aufnehmen mit Wasser wiederholt auf dem Wasserbade längere Zeit eingedampft, so dass in der schliesslich erhaltenen Nitratlösung der Keilhauiterden keine freie Salpetersäure mehr vorhanden war. Diese Lösung zeigte das folgende Spectrum:

---

[1]) Diese Berichte XX, 2135 und 2136.

[2]) Derselbe war ein werthvolles Geschenk des Hrn. Prof. Dr. L. F. Nilson in Stockholm an den Einen von uns.

[3]) Diese Berichte XXI, 131.

[4]) Journ. f. pract. Chemie (2), 34, 177.

Keilhauit von Arendal.

Beobachtete Lage der Dunkelmaxima		Von G. Krüss und L. F. Nilson beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
421	683.1	684.0	Tm α	sehr schwach als Tm-linie durch Vergleich mit Tm aus Thorit von Arendal identificirt.
519	654.4	654.7	Er α	schwach.
863	580.3	579.2	Di γ	ziemlich schwach.
895	575.3	575.4	Di γ	schwach, shwächer als $\lambda = 579.2$.
1106	542.7	542.6	X β	sehr schwach.
1128	539.3	539.9	?	sehr schwach. Beobachtet in den Spectren des Holmiummaterials u. s. w. und durch directen Vergleich identificirt.
1240	523.0	523.1	Er β	ziemlich stark.
1254	521.3	521.5	Di δ	stark, stärker als λ 579.2, neuer Beweis für Verschiedenheit von Di γ und Di δ; (vergl. diese Berichte XX, 2165).
1589	485.9	485.5	X δ	ziemlich schwach, bedeutend stärker als X β.
2088	452.0	452.6	X ζ	stark, stärker als X δ.

Bemerkenswerth ist, dass Samarium unter den Keilhauiterden nicht beobachtet und nur acht Bestandtheile der Di-, Er-, Tm- und X-Erden im Yttrotitanit aufgefunden wurden. Es ist dieses eine verhältnissmässig geringe Anzahl, wenn man sie vergleicht mit jener, welche die so sehr complexen Erden anderer seltener Mineralien zusammensetzt. Am intensivsten waren die Linien Di $\delta = 521.5$ und X $\zeta = 452.6$ zu beobachten, während fast alle anderen Streifen schwach, oder äusserst schwach auftraten. Die Körper Di δ und X ζ, deren Nitrate bei $\lambda = 521.5$, bezw. bei $\lambda = 452.6$ Linien gaben, werden demnach aus dem Gemisch der Keilhauiterden aller Wahrscheinlichkeit nach leichter isolirbar sein, als aus den Erden anderer Mineralien; dahin gehende Versuche sollen unternommen werden.

Das isolirte intensive Auftreten der Linie X ζ ist fernerhin deshalb beachtenswerth, weil dasselbe einen weiteren Beleg für die von

Krüss und Nilson behauptete Zusammengesetztheit der Soret'schen Erde X liefert. Man vergleiche das Keilhauitspectrum zum Beispiel ebenso wie das Spectrum der Erden aus Brevig-Thorit und -Wöhlerit mit dem eines gewöhnlichen Holmiummateriales, so sieht man, dass die Holmiumlinien, welche mit X bezeichnet wurden, nicht dem Nitrat eines, sondern jenem mehrerer Elemente zukommen. Es geht dieses schon aus folgender Figur hervor, in welcher in ein Schema der Frauenhofer'schen Linien einmal die X-linien insgesammt, ferner die im Brevig-Thorit-, Wöhlerit, im Keilhauitspectrum beobachteten X-linien nach ihrer verschiedenen, innerhalb eines und desselben Spectrums relativen Intensität schwächer oder stärker eingetragen sind.

Schon aus diesen schematischen Zeichnungen, welche sich streng an die Beobachtungen halten, ist ersichtlich, dass die Antheile des früheren Holmiums, welche im Thorit, Wöhlerit und Keilhauit vorkommen, untereinander verschieden sind, während derjenige Körper, dessen Nitrat die Linie X_ε liefert, im Keilhauit, ebenso wie im Brevig-Thorit und -Wöhlerit nicht vorkommt. Dieser Antheil der Soret'schen Erde X findet sich nach den Untersuchungen von Krüss und Nilson im Thorit, Fergusonit und Euxenit von Arendal, sowie in den Fergusoniten von Itterby und Euxeniten von Hitterö.

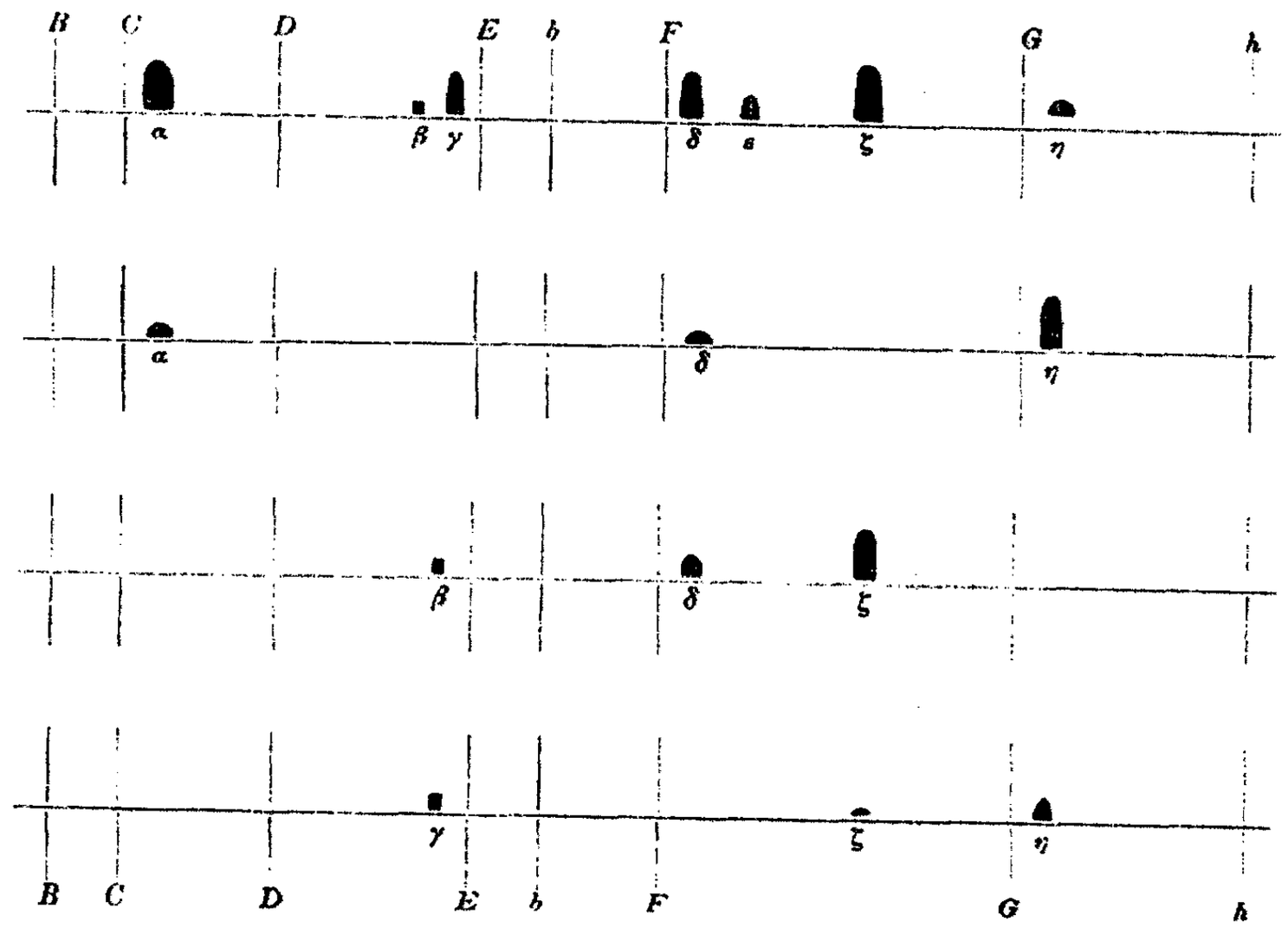
Was das Vorkommen des Didym's im Keilhauit betrifft, so konnte nach obigen Messungen nur das Auftreten der Bestandtheile Diγ und Diδ beobachtet werden. Dass nur die den Nitraten dieser Körper zukommenden Linien im Keilhauitspectrum vorhanden sind, während alle anderen Di-linien fehlen, ist ebenfalls ein weiterer Beleg für die grössere Zusammengesetztheit des Didyms. So waren in der neutralen Nitratlösung der Erden und Brevig-Thorit die Diγ-linien bei $\lambda = 579.2$ und 575.4 ziemlich schwach, beziehungsweise schwach, während zu gleicher Zeit die mit Diθ und Diι bezeichneten Linien bei $\lambda = 445.1$ und 444.7 sehr stark sichtbar waren. Dagegen traten im Keilhauitspectrum die Diγ linien in gleicher Weise ziemlich schwach, beziehungsweise schwach auf, ohne dass die Linien Diθ und Diι überhaupt vorhanden waren. Diese Erscheinung dürfte nicht zu beobachten sein, falls $\lambda = 579.2$, 575.4, 445.1 und 444.7 dem Nitrate nur eines Elementes zukämen. Weitere Beweise für die grössere Zusammengesetztheit des Didyms liessen sich aus dem isolirten starken Auftreten des Diδ bei $\lambda = 521.5$ ableiten, sie seien hier jedoch nicht weiter ausgeführt, da Alles aus den in dieser und den in der früher citirten Abhandlung enthaltenen Tabellen selbst ersichtlich ist. Aus den Beobachtungen vom Keilhauitspectrum lassen sich in der That eine Anzahl von Belegen für die von Krüss und Nilson behauptete Zusammengesetztheit der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden herleiten. Schliesslich sei noch bemerkt, dass spectroskopisch Spuren von Uran im Ittrotitanit nachgewiesen werden konnten.

1. Holmiummaterial von verschiedenen Fundorten und nicht fractionirt.

2. Holmium aus Thorit von Brevig.

3. Holmium aus Keilhauit von Arendal.

4. Holmium aus Wöhlerit von Brevig.



Gadolinit von Hitterö.

Der Gadolinit, ein so häufig zur Darstellung seltener Erden benutztes Mineral, ist spectroskopisch noch nicht in gleicher Weise wie die Euxenite, Fergusonite, Thorite, Keilhauit u. s. w. untersucht worden. Es wurden deshalb 120 g dieses Minerals von Hitterö auf das Feinste gepulvert, auf dem Wasserbade mehrere Male mit concentrirter Salzsäure abgeraucht und hierdurch unter Abscheidung von Kieselsäure vollständig aufgeschlossen. Die aus der salzsauren Lösung gefällten Oxalate lieferten ein stark gelbes Oxyd, dessen Lösung in Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeengt und längere Zeit erwärmt wurde. Nach dem Aufnehmen mit etwas Wasser wurde die Lösung abermals längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, und dieses fünf Mal wiederholt, bis eine vollständig neutrale Nitratlösung der Gadoliniterden erhalten wurde. Dieselbe zeigte folgendes Spectrum:

Gadolinit von Hitterö.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Von G. Krüss und L. F. Nilson beobachtete Wellenlänge	für	Intensitäten der Absorptionsstreifen
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			
296	727.8	728.3	Diα	ziemlich stark
398	690.7	690.5	Di$\varkappa$	sehr schwach
419	683.7	684.0	Tmα	schwach
453	673.5	—	?	sehr schwach
525	653.1	654.7	Erα	ziemlich schwach, durch Vergleich identificirt mit Erα
574	641.7	640.4	Xα	schwach
733	605.5	—	?	äusserst schwach
788	592.9	591.5 [1]	Di	äusserst schwach
863	580.3	579.2	Diγ	sehr stark
895	575.3	575.4	Diγ	stark
1105	542.8	542.6	Xβ	sehr schwach
1128	539.3	539.9	? [2]	schwach $> \lambda = 539.9$
1241	522.9	523.1	Erβ	stark
1257	520.9	521.5	Diδ	ziemlich stark
1347	511.2	512.2	Diε	schwach
1589	485.9	485.5	X''	ziemlich stark
1728	476.6	477.7	Smβ	sehr schwach
2084	452.2	452.6	Xζ	sehr stark
2203	444.1	444.7	Diι	kaum sichtbar
2453	428.2	428.5	Xη	sehr schwach

[1]) Das Dunkelheitsmaximum ist schwer genau fixirbar, da der Absorptionsstreifen fast gleich stark ist; identificirt mit Di = 591.5.

[2]) Siehe Keilhauit.

Im Gadolinit kommt eine bedeutend grössere Anzahl seltener Erden vor als im Keilhauit. Bemerkenswerth ist das Fehlen von Smα, sowie von Diζ, Diη und Diϑ im vorliegenden Gadolinitmaterial, das Vorkommen von Di$\varkappa$, für dessen Nitrat im Spectrum die Linie bei $\lambda = 690.5$ beobachtet werden konnte. Das Di$\varkappa$ wurde von Krüss und Nilson bisher nur im Cerit von Bastnäs und in keinem anderen der untersuchten Mineralien gefunden. Ferner wurde die Linie bei $\lambda = 539.9$ beobachtet, welche schon von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Nilson in den Spectren des Holmiummateriales, dem der Erden aus Wöhlerit und Thorit von Brevig aufgefunden, jedoch noch nicht mit einer früher beobachteten Linie identificirbar war. Erwähnt sei, dass ausserdem noch zwei Linien und zwar bei $\lambda = 673.5$ und $\lambda = 605.5$ beobachtet wurden, welche bisher nicht mit Sicherheit der einen oder anderen Erde zugeschrieben werden konnten.

Vor Allem sei jedoch darauf hingewiesen, wie ungünstig die Wahl gerade des Gadolinites, der so häufig schon zur Darstellung der Erbin- und Didymerden gedient hat, als Ausgangsmaterial für Arbeiten über das eine oder andere jener seltenen Elemente ist. Der Vortheil des hohen Gehaltes an Yttererden wird kaum den Nachtheil der grossen Complexheit derselben aufheben, falls sich nicht bessere Methoden zur Trennung dieser seltenen Erden auffinden lassen. Um dieses zu zeigen, sei die qualitative Zusammensetzung, wie sie sich durch spectroskopische Untersuchung erkennen liess, von 12 Hauptfractionen mitgetheilt, in welche die gesammten Gadoliniterden durch fractionirtes Abtreiben der Nitrate ihrer Basicität nach zerlegt wurden.

(Siehe Tabelle auf Seite 2318—2319.)

In allen Fractionen sind also stets die Nitrate einer ganzen Reihe von Elementen nebeneinander vorhanden, und es verhält sich der Gadolinit wie der Euxenit und Fergusonit; auch in jenen Fractionen, in welchen von den Absorptionsspectra erzeugenden Erden nur Tmα und Erα, oder nur Tmα zu erkennen waren, befand sich neben diesen die farblose Ytterbinerde. Man wird demnach bei Benutzung des früher so oft verwendeten Gadolinites, Euxenites und anderer Mineralien, die eine so grosse Anzahl der seltenen Erden enthalten, nur dann zur Isolirung des einen oder anderen Elementes gelangen, wenn man ein bedeutendes Ausgangsmaterial, wie z. B. 20—25 k, zur Verfügung hat.

In Obigem ist gezeigt, dass man eventuell leichter zum Ziele gelangt, wenn man unter Benutzung der Ergebnisse spectroskopischer

Gadolinit von Hitterö, fraktionirt.

Beobachtete Lage der Dunkelheitsmaxima		Von G. Krüss und L. F. Nilson beobachtete Wellenlänge	für	Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen					
Stellung der Fernrohrtrommel	Beobachtete Wellenlänge			Fraction I	Fraction II	Fraction III	Fraction IV	Fraction V	Fraction VI
296	727.8	728.3	Di α	sehr stark	sehr stark	stark	schwach	sehr schwach	—
398	690.7	690.5	Di κ	sehr schwach	kaum sichtbar	—	—	kaum sichtbar	—
419	683.7	684.0	Tm α	—	—	—	—	—	—
453	673.5	—	?	schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—
525	653.1	654.7 [1]	Er α	schwach	schwach	schwach	schwach	ziemlich stark	schwach
574	641.7	640.4	X α	schwach	schwach, schwächer als $\lambda = 654.7$	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	kaum sichtbar
733	605.5	—	?	äusserst schwach	äusserst schwach	—	—	—	—
788	592.9	591.5 [2]	Di	schwach	sehr schwach	äusserst schwach	—	—	—
863	580.3	579.2	Di γ	sehr stark	sehr stark	sehr stark	ziemlich schwach	ziemlich schwach	kaum sichtbar
895	575.3	575.4	Di γ	sehr stark	sehr stark	stark	schwach	schwach	—
1105	542.8	542.6	X β	sehr schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	kaum sichtbar	schwach	kaum sichtbar
1128	539.3	539.9	? [3]	sehr schwach $> \lambda = 542.6$	sehr schwach, etwas stärker als $\lambda = 539.9$	sehr schwach, ziemlich viel stärker als $\lambda = 539.9$	sehr schwach $> \lambda = 539.9$	ziemlich schwach	kaum sichtbar
1241	522.9	523.1	Er β	sehr stark	sehr stark	sehr stark	stark	sehr stark	ziemlich stark
1257	520.9	521.5	Di δ	stark	stark	ziemlich stark	ziemlich schwach	stark	sehr schwach
1347	511.2	512.2	Di ε	schwach	schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	—	—
1589	485.9	485.5	X δ	ziemlich stark	ziemlich stark	ziemlich schwach	ziemlich schwach	ziemlich stark	schwach
1728	476.6	477.7	Sm β	sehr schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—
2084	452.2	452.6	X ζ	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	sehr stark	schwach
2203	444.1	444.7	Di ι	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—
2453	428.2	428.5	X η	ziemlich stark	ziemlich schwach	sehr schwach	kaum sichtbar	—	—

[1]) Identificirt durch Vergleich mit anderem Material.

[2]) Das Dunkelheitsmaximum ist schwer genau fixirbar, da der Absorptionsstreifen ziemlich gleich stark ist, identificirt mit Di = 591.5.

[3]) Siehe Keilhauit.

Gadolinit von Hitterö (Fortsetzung).

Von G. Krüss und L. F. Nilson beobachtete Wellenlänge	für	Intensität der Absorptionsstreifen in den Spectren der einzelnen Fractionen					
		Fraction VII	Fraction VIII	Fraction IX [1])	Fraction X [1])	Fraction XI	Fraction XII
728.3	Di α	—	—	—	—	—	—
690.5	Di $\varkappa$	—	—	—	—	—	—
684.0	Tm α	sehr schwach	schwach	schwach	schwach	schwach	schwach
673.5)	?	—	—	—	—	—	—
654.7	Er α	schwach	schwach	kaum sichtbar	—	schwach	kaum sichtbar
640.4	X α	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—	—	—	—
(605.5)	?	—	—	—	—	—	—
591.5	Di	—	—	—	—	—	—
579.2	Di γ	—	—	—	—	—	—
575.4	Di γ	—	—	—	—	—	—
542.6	X β	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—	—	kaum sichtbar	—
539.9	?	kaum sichtbar	kaum sichtbar	—	—	kaum sichtbar	—
523.1	Er β	zieml. stark	zieml. stark	—	—	ziemlich stark	zieml. schwach, unbedeut. stärker als $\lambda = 654.7$
521.5	Di δ	schwach	sehr schwach	—	—	schwach	—
512.2	Di ε	—	—	—	—	—	—
485.5	X δ	zieml. schwach	zieml. schwach	—	—	zieml. schwach	sehr schwach
447.7	Sm β	—	—	—	—	—	—
452.6	X ξ	schwach	zieml. schwach	—	—	sehr schwach	—
444.7	Di ι	—	—	—	—	—	—
428.5	X η	—	—	—	—	—	—

[1]) Bei Fraction IX und X sind die Nitrate nicht sehr stark abgetrieben und ein Theil der zersetzten basischen Nitrate spectroskopisch untersucht.

Untersuchung als Ausgangsmaterial ein derartiges Mineral wählt, in welchem von Natur aus nur eine verhältnissmässig geringe Anzahl der seltenen Erden vorhanden ist. So sollen denn zunächst die Erden des Keilhauites in grösserer Menge verarbeitet und die Isolirung des Xr, Did und eventuell Erβ versucht werden.

432. A. Pinner: Ueber Hydantoïne.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. Lifschütz in diesen Berichten[1]) von einer Reaction Mittheilung gemacht, welche zwischen Harnstoff und den Cyanhydrinen sich vollzieht. Beim vorsichtigen Erwärmen von Harnstoff mit einem Cyanhydrin, d. h. dem Additionsproduct von Blausäure zu einem Aldehyd oder Keton, entsteht nämlich zunächst unter Abspaltung von Wasser die Harnstoffverbindung:

$$R.CH<^{CN}_{OH} + NH_2.CO.NH_2 = R.CH<^{CN}_{NH.CO.NH_2} + H_2O,$$

welche ihrerseits durch Salzsäure nicht in die entsprechende Säure, sondern deren Condensationsproduct übergeführt wird:

$$R.CH<^{CN}_{NH.CO.NH_2} + H_2O = R.CH<^{CO}_{NH.CO.NH} + NH_3.$$

Die so entstehenden Condensationsproducte sind damals Metapyrazolone genannt worden. Allein bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass sie nichts anderes als substituirte Hydantoïne sind:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO \\ | \qquad\quad NH \\ NH.CO \end{array} \quad \text{Glycolharnstoff, Hydantoïn;}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO \\ \quad\quad | \qquad\quad NH \\ \quad\quad NH.CO \end{array} \quad \text{Phenylmetapyrazolon, } \alpha\text{-Phenylhydantoïn,}$$

und deshalb sollen sie auch als Hydantoïne bezeichnet werden.

Da vom Hydantoïn drei verschiedene monosubstituirte Producte sich ableiten, je nachdem ein Wasserstoffatom des CH_2, oder eins der beiden Imidgruppen durch ein Radical ausgetauscht ist, so mögen diejenigen substituirten Hydantoïne als α-Verbindungen bezeichnet werden, welche Wasserstoff des CH_2 ersetzt haben, diejenigen, welche Wasserstoff

[1]) Diese Berichte XX, 2351.

des an dem CH_2 befindlichen Imids ersetzt enthalten, als β-Verbindungen u. s. f.

Danach würde der von Urech[1]) aus Alanin und Kaliumcyanat, dann von Heintz[2]) und von Urech[3]) aus Aldehydammoniak, Cyankalium, cyansaurem Kalium und Schwefelsäure dargestellte Lactylharnstoff $\begin{array}{l} CH_3.CH.CO \\ \quad\quad | \\ \quad NH.CO \end{array}$ NH als α-Methylhydantoïn, dagegen das von Neubauer[4]) durch Kochen von Kreatin mit Baryumhydrat gewonnene »Methylhydantoïn« $\begin{array}{l} CH_2.CO \\ \quad\quad | \\ N(CH_3).CO \end{array}$ NH als β-Methylhydantoïn zu bezeichnen sein, während γ-Methylhydantoïn noch nicht dargestellt zu sein scheint, obwohl, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, dessen Bereitung wahrscheinlich keinerlei Schwierigkeiten bieten würde.

Das von mir in den Berichten XX, 2350 beschriebene Aethylidenmetapyrazolon würde α-Aethylidenhydantoïn, das S. 2354 beschriebene »Styrylmetapyrazolon«, dessen nähere Untersuchung jetzt in Angriff genommen worden ist, α-Styrylhydantoïn:

$$C_6H_5.CH:CH.CH \begin{array}{l} CO.NH \\ \quad\quad | \\ NH.CO, \end{array}$$

und das »Isobutylmetapyrazolon« (das. S. 2356) α-Isobutylhydantoïn zu nennen sein.

In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Spilker habe ich das α-Phenylhydantoïn etwas eingehender studirt und habe dabei einige interessante Thatsachen zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Zur Darstellung des Phenylhydantoïns wird Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril) mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Harnstoff (60 g Harnstoff auf 145 g Nitril) auf 100° erwärmt, bis die Masse zum dicken Krystallbrei erstarrt ist, wozu etwa 5 bis 7 Stunden erforderlich sind, alsdann dies Reactionsproduct mehrere Male mit Aether durchgeschüttelt, um entstandene harzige Producte zu lösen, und der Rückstand mit nicht zu grossem Ueberschuss eines Gemisches gleicher Theile Salzsäure und Wasser etwa 15 Minuten lang auf dem Dampfbade erhitzt. Hierbei scheidet sich aus der anfangs klaren Lösung das Hydantoïn in langen weissen Nadeln aus, die bei 178° schmelzen. Kocht man das Nitril mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden, so scheidet sich erst nach dem Erkalten das Hy-

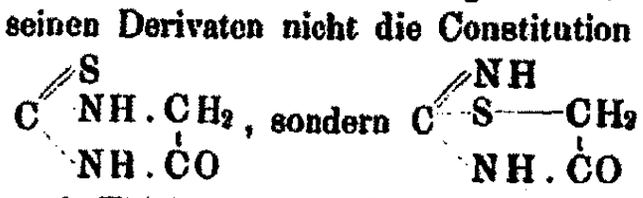
[1]) Ann. Chem. Pharm. 165, 99.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 169, 125.
[3]) Diese Berichte VI, 1113.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 137, 288.

dantoïn aus, und zwar in Blättchen, die ebenfalls bei 178°[1]) schmelzen. Aus Wasser umkrystallisirt behalten sowohl die Nadeln wie die Blättchen ihre Krystallform bei. Ob hier ein Fall von räumlicher Isomerie vorliegt, der sehr wohl denkbar ist, mag unentschieden bleiben, denn wir haben ausser der Krystallform keinen anderen Unterschied constatiren können, als dass das in Nadeln krystallisirende Hydantoïn auf Zusatz der äquimolecularen Menge alkoholischen Kaliumhydrats sich klar löst und klar bleibt, während unter gleichen Bedingungen die in Blättchen krystallisirende Substanz nach kurzer Zeit ein in Alkohol schwer lösliches Kaliumsalz ausscheidet.

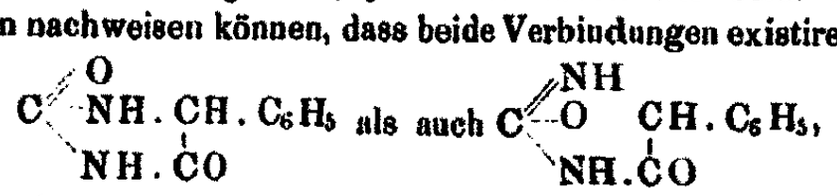
Das in Nadeln krystallisirende Phenylhydantoïn ergab in der Analyse 61.47 pCt. Kohlenstoff, 4.74 pCt. Wasserstoff, 16.17 pCt. Stickstoff, während für die Formel $C_9H_8N_2O_2$ sich berechnen 61.36 pCt. Kohlenstoff, 4.53 pCt. Wasserstoff und 15.91 pCt. Stickstoff.

Dieses α-Phenylhydantoïn ist verschieden von dem β-Phenylhydantoïn, welches Schwebel[2]) aus Phenylglycocoll und Harnstoff dargestellt hat. Dass es thatsächlich die ihm zugeschriebene Constitution

besitzt, haben wir mit Sicherheit nachzuweisen vermocht, gleichzeitig aber gefunden, dass neben diesen wahren Hydantoïnen noch eine zweite Reihe existirt, welche wir als Pseudohydantoïne bezeichnen wollen und welche aus den Hydantoïnen theils durch Erhitzen, theils durch chemische Agentien entstehen und in ihrer Constitution den Thiohydantoïnen entsprechen. Denn bekanntlich hat Liebermann[3]) nachgewiesen, dass dem Thiohydantoïn und seinen Derivaten nicht die Constitution



zukommt. Ob auch Thiohydantoïne der ersten Formel existenzfähig sind, ist nicht sichergestellt, jedenfalls haben wir beim α-Phenylhydantoïn nachweisen können, dass beide Verbindungen existiren, sowohl



und sind eben damit beschäftigt, auch andere Hydantoïne nach dieser Richtung hin zu untersuchen.

---

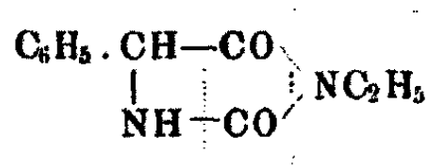
[1]) Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde früher zu 182° angegeben, ist aber jetzt stets zu 178° gefunden worden. Wahrscheinlich zeigte das damals zu Schmelzpunktsbestimmungen benutzte Thermometer nicht mehr ganz richtig die Temperatur an.

[2]) Diese Berichte X, 2048.

[3]) Liebermann und Lange, diese Berichte XII, 1593.

Wir haben ferner gefunden, dass in den Hydantoïnen ein Wasserstoffatom leicht ersetzbar ist, aber auch nur ein einziges Wasserstoffatom, und zwar dasjenige, welches dem zwischen den beiden Carbonylen befindlichen Imid zugehört. Dieses Wasserstoffatom kann durch Metalle, durch Alkohol- und durch Säureradicale ausgetauscht werden.

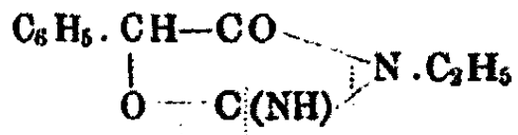
Die Constitution dieser Verbindungen haben wir in folgender Weise aufzuklären vermocht. Stellt man aus dem α-Phenylhydantoïn den Aethyläther dar und zersetzt diesen durch Barytwasser, so erhält man Baryumcarbonat, reines Aethylamin und Phenylamidoessigsäure. Das ist nur zu erklären, wenn dieser Aether die Constitution



besitzt, alsdann findet durch Aufnahme der Elemente des Wassers an den punktirten Stellen ein Zerfall des Moleküls statt in

$$C_6H_5.\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}.COOH,$$

in CO_2 und $H_2NC_2H_5$. Wird dagegen der Aethyläther des α-Pseudophenylhydantoïns, dessen Darstellung später beschrieben werden soll, durch Barytwasser zersetzt, so liefert derselbe kohlensaures Baryum, ein Gemisch gleicher Theile Ammoniak und Aethylamin, und Phenyloxyessigsäure (Mandelsäure). Er muss demnach die Constitution



besitzen und zerfällt an den punktirten Stellen. Dem Einwand, dass hierbei vielleicht die Phenylamidoessigsäure weiter zerlegt worden wäre in Ammoniak und Mandelsäure haben wir mit Erfolg durch folgende Versuche zu begegnen versucht.

1) Phenylamidoessigsäure wird unter den Bedingungen, unter welchen wir gearbeitet haben, von Barytwasser nicht verändert. Da aber möglicherweise diese Säure in statu nascente leichter zersetzlich sein konnte, haben wir 2) gleiche Mengen Phenylhydantoïn und Pseudophenylhydantoïn mit gleichen Mengen Barytwasser neben einander in demselben Wasserbade gleich lange erhitzt und in dem einen Fall ausschliesslich Phenylamidoessigsäure, im anderen ausschliesslich Phenyloxyessigsäure erhalten.

Eigenthümlich ist es, dass das α-Phenylhydantoïn mit grösster Leichtigkeit quantitativ in Phenylhydantoïnsäure übergeführt werden kann, dagegen das Pseudophenylhydantoïn keine Spur einer Hydantoïn-

säure liefert, sondern sogleich unter Abspaltung von Kohlensäure und Ammoniak sich weiter zersetzt.

Da nun von den bisher bekannten substituirten Hydantoïnen einige in die ihnen entsprechenden Hydantoïnsäuren übergeführt werden können, andere dagegen nicht, wie das β-Phenylhydantoïn[1]) und das β-Orthotolylhydantoïn[2]), so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass von diesen letzteren nur die Pseudoform bekannt ist. Die Art der Darstellung dieser Hydantoïne spricht für die schon bei der Darstellung erfolgte Umlagerung.

Löst man das in Blättchen krystallisirende, bei 178° schmelzende Phenylhydantoïn in der äquivalenten Menge concentrirter alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich nach kurzem Stehen in kleinen weissen Nadeln ein in Alkohol sehr schwer, in Wasser leicht lösliches Salz von der Zusammensetzung $C_9H_7KN_2O_2$ aus (gefunden 18.12 und 18.35 pCt. K, berechnet 18.22 pCt.). Wird dieses Salz in concentrirter wässeriger Lösung mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich in Blättchen das bei 178° schmelzende Hydantoïn wieder ab. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol geht das Kaliumsalz in die folgende Verbindung über.

Wendet man auf je 1 Molekül Phenylhydantoïn 2 Moleküle Kaliumhydrat an, so scheidet sich ganz allmählich im Laufe mehrerer Tage, schneller beim Kochen fast die gesammte Menge des Hydantoïns als Kaliumsalz in feinen weissen Nadeln ab, welche in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich sind, dieselbe Zusammensetzung $C_9H_7KN_2O_2$ zwar besitzen (gefunden 18.59 pCt. K, berechnet 18.22 pCt.), aber gleichwohl eine vollkommen andere Verbindung darstellen. Denn fügt man zu der wässerigen Lösung des Salzes Salzsäure oder Essigsäure, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol völlig unlöslich ist, weit oberhalb 300° ohne zu schmelzen sich zersetzt und eine schwer verbrennliche Kohle hinterlässt. Diese unschmelzbare Verbindung hat dieselbe Zusammensetzung wie das bei 178° schmelzende Phenylhydantoïn und ist das Pseudophenylhydantoïn:

Gefunden	C = 60.82 pCt.	H = 4.62 pCt.	N = 15.96 pCt.
Berechnet	C = 61.36 »	H = 4.53 »	N = 15.91 »

Die Ueberführung des bei 178° schmelzenden Hydantoïns in das unschmelzbare Pseudohydantoïn gelingt nur durch alkoholische Kalilauge, nicht durch wässerige Lauge. Sie erfolgt am besten, wenn auch langsam, bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen entsteht immer etwas Phenylamidoessigsäure. Ein theilweiser Uebergang der

[1]) Schwebel, diese Berichte X, 2048.
[2]) Ehrlich, diese Berichte XV, 742.

einen Modification in die andere findet auch statt, wenn in eine alkoholische Lösung des Hydantoïns Salzsäuregas längere Zeit geleitet wird. Eine Aetherificirung der Substanz wird dadurch nicht bewirkt.

Darstellung von Aethern der beiden Phenylhydantoïne.

Brom- und Jodalkyle wirken auf die freien Hydantoïne bei 100° auch nach 24 stündigem Erhitzen nicht ein, wie durch wiederholte Versuche mit Jodmethyl und Bromäthyl festgestellt wurde. Dagegen liefern die Kaliumsalze mit den Alkylhalogenen leicht die entsprechenden Aether. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

Das schmelzbare Hydantoïn wurde mit der äquivalenten Menge Kaliumhydrat in absolut alkoholischer Lösung (Methyl- bezw. Aethylalkohol) und etwas überschüssigem Jodmethyl oder Bromäthyl im geschlossenen Rohr ca. 12 Stunden auf 100° erhitzt.

Der Methyläther hatte sich in langen Nadeln ausgeschieden, die mit ganz schwach alkalischem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt bei 161—162° schmolzen. Der Aether ist in kaltem Alkohol schwer, leicht in heissem Alkohol löslich und löst sich auch in verdünnten Alkalien, wenn auch schwer, auf. Ob er dadurch schon in der Kälte eine Veränderung erleidet, wie der Aethyläther, wurde nicht untersucht. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_9H_7N_2O_2 . CH_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	63.15	63.09 pCt.
H	5.26	5.90 »
N	14.73	15.24 »

Der Aethyläther, welcher leicht in Alkohol löslich ist, wurde durch Verdampfen des Röhreninhaltes als eine anfangs ölige, allmählich erstarrende Masse erhalten. Aus Wasser umkrystallisirt, scheidet er sich ebenfalls zunächst ölig aus, bildet aber sehr bald derbe glänzende Prismen, die bei 94° schmelzen, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sehwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und die Zusammensetzung $C_6H_5 . CH \begin{matrix} CO-NC_2H_5 \\ | \\ NH-CO \end{matrix}$ besitzen:

	Berechnet	Gefunden
C	64.70	64.32 pCt.
H	5.88	5.93 »
N	13.73	13.76 »

In verdünnten Alkalien ist er löslich. Nach einigem Stehen der Lösung scheidet sich ein weisser, unschmelzbarer Körper von derselben Zusammensetzung aus. Er ist der Aethyläther des Pseudophenylhydantoïns, so dass also der Uebergang in die Pseudoform beim Aether noch leichter stattfindet, wie beim Hydantoïn selbst.

Bei der Darstellung dieser Aether ist darauf zu achten, dass das Hydantoïn recht fein gepulvert und in der Kälte in der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst wird. Sonst findet beim Erhitzen ein theilweiser Uebergang in das in Alkohol unlösliche Kaliumsalz des Pseudohydantoïns statt, welches von dem Alkylhalogen wegen seiner Unlöslichkeit nicht angegriffen wird.

Gleichwohl lässt sich der Aethyläther des Pseudohydantoïns aus diesem mit berechneter Ausbeute darstellen, wenn das unschmelzbare Phenylhydantoïn mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge und so viel Wasser versetzt wird, dass eine klare Lösung entsteht, alsdann ein Ueberschuss von Bromäthyl hinzugefügt und im geschlossenen Rohr auf 100° 12 Stunden lang erhitzt wird. Der breiförmige Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt, schwach alkalisch gemacht, um etwa vorhandenes unverändertes Pseudohydantoïn zu entfernen, und nach dem Auswaschen aus Amylalkohol umkrystallisirt.

Er bildet feine weisse verfilzte Nadeln, die unlöslich sind in Wasser, kaum löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer löslich in kochendem Amylalkohol, und erst oberhalb 300°, ohne zu schmelzen, sich zersetzen. Seine Zusammensetzung ist

$$C_6H_5 . CH \begin{cases} CO-N . C_2H_5 \\ O-C : NH \end{cases}$$

	Berechnet	Gefunden
C	64.70	64.44 pCt.
H	5.88	5.45 »
N	13.73	13.82 »

(Der aus dem bei 94° schmelzenden Aethyläther erhaltene unschmelzbare Pseudoäther gab in der Analyse 13.43 pCt. Stickstoff.)

Zersetzung der beiden Hydantoïne durch Barytwasser.

Kocht man das bei 178° schmelzende Phenylhydantoïn mit klarem Barytwasser am Rückflusskühler, bis eben Trübung, d. h. Abspaltung von Kohlensäure einzutreten beginnt, entfernt alsdann aus der erkalteten Flüssigkeit das überschüssige Baryumhydrat durch Einleiten von Kohlensäure, dampft das Filtrat auf ein kleines Volumen ein und zersetzt die concentrirte Lösung des Baryumsalzes durch die berechnete Menge Salzsäure, so scheiden sich kleine Krystalle aus, die aus Wasser in harten farblosen Prismen krystallisiren, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind und bei 178° unter starkem Aufschäumen schmelzen. Sie sind die α-Phenylhydantoïnsäure:

$$C_6H_5 . CH < \begin{matrix} NH . CO . NH_2 \\ COOH \end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden
N	14.43	14.21 pCt.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Hydantoïnsäure unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak tiefgreifend, so dass sie durch Erhitzen allein nicht glatt in das Hydantoïn zurückgeführt wird.

Erhitzt man in gleicher Weise das unschmelzbare Pseudophenylhydantoïn mit Barytwasser am Rückflusskühler, so tritt schon nach kurzer Zeit Trübung, d. h. Abspaltung von Kohlensäure ein, gleichzeitig ist deutlich die Entwickelung von Ammoniak nachzuweisen. Bei der Untersuchung der Lösung wurde, wenn der Versuch unterbrochen wurde, sobald die Trübung ein wenig stärker geworden war, neben einer geringen Menge Mandelsäure lediglich unverändertes Pseudohydantoïn aufgefunden.

Zersetzung der beiden Aethyläther durch Barytwasser.

Werden die oben beschriebenen Aethyläther der beiden Phenylhydantoïne mit etwas überschüssigem Barytwasser (auf 2 g Aether wurden 5 g Baryumhydrat genommen) im geschlossenen Rohr 10 Stunden lang auf 100° erhitzt, so werden beide Aether vollständig zersetzt. Der Röhreninhalt besteht aus reichlich ausgeschiedenem Baryumcarbonat und besitzt stark ammoniakalischen Geruch. Zur Ermittelung der entstandenen Producte war die weitere Behandlung des Röhreninhalts in beiden Fällen dieselbe. Die Masse wurde in ein Kölbchen gespült, etwa $^2/_3$ in verdünnte Salzsäure hineindestillirt, das saure Destillat zur Trockene verdampft und der Rückstand eventuell nach dem Lösen in wenig Alkohol mit conc. Platinchloridlösung versetzt.

Der Destillationsrückstand wurde mit kochendem Wasser verdünnt, heiss von dem Baryumcarbonat filtrirt, das Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, wieder filtrirt, der Niederschlag mehrere Male mit verdünntem Alkohol gekocht, die Filtrate vereinigt und stark eingedampft.

Aus dem bei 94° schmelzenden Aethyläther wurde ein salzsaures Salz gewonnen, welches in Alkohol sehr leicht löslich war und dessen Platindoppelverbindung unter dem Mikroskop ausschliesslich die charakteristische Form des Aethylaminplatindoppelsalzes zeigte. Die Platinbestimmung bestätigte auch, dass völlig reines Aethylamindoppelsalz vorlag.

	Gefunden	Berechnet
Pt.	39.47	39.48 pCt.

Ferner wurde aus dem vom Baryumcarbonat getrennten Destillationsrückstand ein schwer löslicher Körper gewonnen, der durch seine Eigenschaften und durch die Analyse als Phenylamidoessigsäure $C_6H_5 . CHNH_2 . CO_2H$ sich erwies. Dieselbe schied sich beim Eindampfen der Flüssigkeit in kleinen weissen Prismen aus, die am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden konnten und unter starker Sublimation bei 258—260° schmolzen.

	Gefunden	Berechnet
N	9.50	9.27 pCt.

Es ist demnach bei diesem Aether die Aethylgruppe mit dem einen Stickstoffatom verbunden, während das andere Stickstoffatom mit dem $C_6H_5.CH$ verbunden ist und verbunden bleibt. Andererseits muss die Gruppe $C_6H_5.CH$ ausserdem noch mit Carbonyl verbunden sein. Wir haben demnach

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH-CO \\ | \\ NH \end{array} \quad \text{und} \quad N.C_2H_5,$$

folglich ist der Aether

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH-CO \\ | \\ NH-CO \end{array} \Big> NC_2H_5$$

constituirt.

Aus dem unschmelzbaren Pseudohydantoïnäther wurde ein salzsaures Salz gewonnen, welches nur theilweise als in Alkohol leicht löslich sich erwies, es wurde deshalb eine wässerige Lösung des Salzes mit Platinchlorid versetzt. In dem Niederschlag konnten unter dem Mikroskop mit Leichtigkeit neben Platinsalmiakkrystallen Aethylaminplatinchloridkrystalle erkannt werden. Eine Platinbestimmung lieferte 42.3 pCt. Platin, während Platinsalmiak 43.4 pCt., Aethylaminplatinchlorid 39.5 pCt. Platin erfordert.

Ausserdem wurde aus dem Destillationsrückstande keine Spur Phenylamidoessigsäure gewonnen, sondern die vom Baryumcarbonat erhaltene Lösung enthielt lediglich das Baryumsalz einer sehr leicht löslichen Säure, die nach dem Freimachen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether annähernd den Schmelzpunkt der Mandelsäure $C_6H_5CHOH.CO_2H$ zeigte. Es wurde deshalb aus dem Baryumsalz das Silbersalz dargestellt und analysirt. Thatsächlich wurden die für mandelsaures Silber, $C_8H_7O_3Ag$, erforderlichen Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C	37.07	37.02 pCt.
H	2.70	2.06 »
Ag	41.70	42.18 »

Folglich ist auch in diesem Aether das Aethyl mit einem Stickstoffatom verbunden, dagegen das andere Stickstoffatom nicht mit dem Benzalradical C_6H_5CH, sondern leicht abspaltbar an einem anderen Kohlenstoffatom, während mit dem C_6H_5CH Sauerstoff und ein Carbonyl verbunden ist:

$$\begin{array}{c} C_6H_5CH-CO \\ | \\ O \end{array}, \quad N.C_2H_5 \text{ und } NH,$$

folglich ist die Constitution dieser Verbindung

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH-CO \\ | \\ O-C(NH) \end{array} \Big> N.C_2H_5.$$

Das schmelzbare Phenylhydantoïn liefert auch eine Monacetylverbindung. Sie entsteht durch Kochen des Hydantoïns mit Essigsäureanhydrid. Man setzt nach einstündigem Kochen von 1 Theil Hydantoïn mit 3 Theilen Anhydrid zur Flüssigkeit Wasser, wodurch das Acetat ölig fällt und allmählich erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und ziemlich leicht in Benzol. Aus Letzterem umkrystallisirt bildet es kleine Nadeln, die bei 145° schmelzen und durch Natronlauge leicht verseift werden.

	Gefunden	Berechnet
N	13.51	12.84 pCt.

Es gelang auf keine Weise, eine zweite Acetylgruppe einzuführen.

Aus dem unschmelzbaren Hydantoïn wurde auch ein Acetat gewonnen, welches aber nicht zum Krystallisiren zu bringen war und deshalb bis jetzt nicht weiter untersucht worden ist.

433. A. Pinner: Einwirkung von Harnstoff auf Hydrazine.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

In der zweiten Mittheilung [1]) über diesen Gegenstand habe ich erwähnt, dass beim Erhitzen des Phenylsemicarbazids, $C_6H_5NH.NH.CO.NH_2$, Ammoniak sich entwickelt und eine Verbindung $C_7H_6N_2$, welche bei 264° schmilzt, entsteht, von welcher es unentschieden blieb, ob ihr die erwähnte einfache, oder die verdoppelte, oder gar verdreifachte Formel zukommt. In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Bissinger, dessen Hülfe mir schon bei den letzt mitgetheilten Versuchen zu Theil wurde, habe ich auf einfachste Weise die Moleculargrösse der Verbindung ermitteln können.

Erhitzt man nämlich die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gar nicht oder nur wenig lösliche Verbindung mit Essigsäureanhydrid, so löst sie sich beim Kochen innerhalb weniger Secunden fast plötzlich in grossen Mengen auf und liefert, wenn das Erhitzen unterbrochen und nach dem Erkalten unter Zusatz von Alkohol das überschüssige Anhydrid verjagt wird, ein bald erstarrendes Oel, welches aus Benzol umkrystallisirt werden kann, daraus in kleinen

[1]) Diese Berichte XXI, 1225.

Warzen krystallisirt, bei 173° schmilzt und als Acetylverbindung der Substanz $C_{14}H_{12}N_4O_2$, als $C_{14}H_{11}N_4O_2 . C_2H_3O$ sich erwies.

	Gefunden	Berechnet
C	62.01	61.94 pCt.
H	4.75	4.51 »
N	18.04	18.07 »

Dasselbe Monacetat entsteht auch, wenn die Verbindung $C_{14}H_{12}N_4O_2$, die nunmehr als Diphenylurazin bezeichnet werden mag, mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid lange Zeit gekocht wird. Wenn man dagegen das Diphenylurazin mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat kocht, so entsteht das Diacetylderivat, $C_{14}H_{10}N_4O_2 . (C_2H_3O)_2$. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, das sich abscheidende bräunliche Oel, welches nach kurzer Zeit erstarrte, in Benzol gelöst und daraus durch Petroleumäther gefällt. So dargestellt bildet die Substanz feine schöne Nadelsterne, die leicht in Alkohol und Benzol, nicht in Wasser und Petroleumäther löslich sind und bei 153° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	16.01	15.99 pCt.

Ausserdem konnte die Moleculargrösse des Diphenylurazins durch Darstellung des Aethyläthers festgestellt werden. Erhitzt man nämlich 1 Molekül des Urazins mit 2 Molekülen Kaliumhydrat, etwas mehr als 2 Molekülen Jodäthyl und Alkohol 5—6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°, so erhält man eine tiefbraune Flüssigkeit, welche vom ausgeschiedenen Jodkalium filtrirt und verdunsten gelassen, grosse, braungefärbte Prismen hinterlässt, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol ziemlich farblos und durch Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein erhalten werden. Der Aether bildet grosse glänzende Prismen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, nicht in Aether sich lösen, bei 137° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N_4O_2 . C_2H_5$ besitzen.

	Gefunden	Berechnet
N	18.95	18.92 pCt.

Durch diese Versuche ist mit hinreichender Sicherheit erwiesen, dass das Phenylsemicarbazid $C_6H_5NH . NH . CO . NH_2$ beim Erhitzen zu zwei Molekülen unter Abspaltung von zwei Molekülen Ammoniak sich condensirt. Es kann aber diese Condensation in zweierlei Art sich vollziehen, entweder nach dem Schema:

$$\text{a)}\quad \begin{array}{l} C_6H_5 . N\boxed{H}\,|\,NH . CO . \boxed{NH_2} \\ \qquad\quad \boxed{NH_2}\,|\,CO . NH . N\boxed{H}\,| . C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5 . N . NH . CO \\ \quad\quad\quad | \qquad\quad | \\ CO . NH . N . C_6H_5 \end{array} + 2NH_3$$

so dass das Diphenylurazin völlig symmetrisch constituirt wäre, oder die Condensation erfolgt nach dem Schema:

$$\text{b)}\quad \begin{array}{l} C_6H_5 . N\boxed{H} . NH . CO . NH\boxed{H} \\ C_6H_5 . \boxed{NH} . N\boxed{H} . CO . \boxed{NH_2} \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 . N . NH . CO \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . N . CO . NH \end{array} + 2\,NH_3 .$$

Da in beiden Formeln 2 NH sich befinden, jedoch in der Formel a die beiden NH völlig gleichwerthig erscheinen, dagegen in der Formel b ungleichwerthig, so scheint die leichte Entstehung der Monacetylverbindung $C_{14}H_{11}N_4O_2, C_2H_3O$ und des Monäthyläthers $C_{14}H_{11}N_4O_2, C_2H_5$ für die zweite Formel zu sprechen, abgesehen davon, dass alsdann die Condensation völlig analog wäre der Bildung des Phenylurazols aus dem Semicarbazid mittelst Harnstoff:

$$C_6H_5 . N\boxed{H . NH} . CO . NH\boxed{H} \\ \boxed{H \quad NH} CO . \boxed{NH_2} = \begin{array}{l} C_6H_5 \quad N . NH . CO \\ \quad\quad \diagdown \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CO . NH \end{array} + 2\,NH_3 .$$

Ob die von E. Fischer[1]) aus dem Phenylthiosemicarbazid durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnene und als Phenylsulfocarbizin bezeichnete Verbindung $C_7H_6N_2S$ dem oben beschriebenen Urazin in seiner Constitution entspricht, bleibe dahingestellt. Die gänzlich verschiedenen, fast entgegengesetzten Eigenschaften beider Verbindungen sprechen nicht dafür.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 202, 126.

434. A. W. Hofmann: Notiz über Anhydrobasen der aliphatischen Diamine.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

[Aus dem Berl. Univ.-Lab. I. No. DCCXVII.]

Im Anschluss an die eben verlesene Abhandlung des Hrn. Strache[1]) sei es mir gestattet, schon heute einiger Versuche zu gedenken, welche, einer grösseren Arbeit angehörend, eigentlich mit anderen Ergebnissen veröffentlicht werden sollten.

In dieser Abhandlung[2]), welche eine Reihe interessanter Abkömmlinge des Propylendiamins und des Trimethylendiamins kennen lehrt, beschreibt der Verfasser auch die Diacetyl- und Dibenzoylderivate dieser beiden Basen. Er erwähnt bei dieser Gelegenheit, dass er aus den genannten Diaminen Anhydrobasen, wie sie sich aus den Orthodiaminen der aromatischen Reihe so leicht erzeugen, nicht erhalten habe, und erinnert gleichzeitig an analoge, von Mason[3]) mit dem Aethylendiamin angestellte Versuche, bei welchen ebenfalls keine Anhydrobasen beobachtet wurden. Es würde aber voreilig sein, aus diesen negativen Ergebnissen den Schluss zu ziehen, dass die aliphatischen Diamine derartige Anhydrobasen nicht zu bilden vermögen; in der That sind mir solche Verbindungen in letzter Zeit mehrfach durch die Hände gegangen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aethylendiamin. Beide Substanzen wirken unter heftiger Wärmeentwickelung aufeinander ein. Giesst man Essigsäureanhydrid tropfenweise in Aethylendiaminhydrat, — bei Anwendung von 3 Theilen Anhydrid auf 2 Theile Amin hat man von ersterem einen kleinen Ueberschuss — so erstarrt die Mischung zu einem Krystallbrei des essigsauren Salzes. Destillirt man diese Masse, bis der Siedepunkt auf 170° — 175° gestiegen ist, so ist Essigsäure in nicht unerheblicher Menge übergegangen, während in dem Kolben eine Flüssigkeit zurückgeblieben ist, die bald krystallinisch erstarrt. Man reinigt die so gewonnene Diacetylverbindung am bequemsten, indem man sie in absolutem Alkohol löst und mit Aether fällt. Auf diese Weise werden schöne farblose Nadeln erhalten, welche bei 172° schmelzen. Diese Nadeln sind ausserordentlich löslich sowohl in Alkohol als auch in Wasser; sie krystallisiren aus diesen Flüssigkeiten unverändert wieder aus. Dies sind die Eigenschaften, wie sie auch Mason angiebt, der diesen Körper bereits analysirt hat; nur fand ich im Gegensatz zu letzterem die Verbindung, wie ja auch aus dem über die Reindarstellung Ge-

---

[1]) Diese Abhandlung erscheint, wegen verspäteten Eintreffens der Correctur, erst im nächsten Heft. D. R.

[2]) Vergl. auch Strache, Zur Kenntniss des Propylendiamins etc. Inaugural-Dissertation, 1887.

[3]) Mason, diese Berichte XIX, 112 und Inaugural-Dissertation, 1886.

sagten erhellt, keineswegs leicht löslich in Aether. Die Analyse zeigte, dass die Diacetylverbindung

$$C_2H_4 < \begin{matrix} NH\,C_2H_3O \\ NH\,C_2H_3O \end{matrix}$$

vorlag, welche 50 pCt. Kohlenstoff und 8.33 pCt. Wasserstoff verlangt; der Versuch ergab 50 pCt. Kohlenstoff und 8.52 Wasserstoff.

Die Acetylverbindung hat noch schwach basische Eigenschaften. Mit Salzsäure bei gelinder Temperatur eingedampft, liefert sie ein krystallinisches Salz, aus welchem Alkali die unveränderte Substanz wieder ausscheidet. Bei stärkerem Erhitzen dagegen beginnt Zersetzung, der Geruch der Essigsäure wird bemerklich, und die Lösung enthält nunmehr das Chlorhydrat des Aethylendiamins. Lässt man eine frischbereitete salzsaure Lösung der Acetylverbindung mit Platinchlorid vermischt langsam verdunsten, so erscheinen prachtvoll ausgebildete tiefroth gefärbte rhombische Krystalle eines Platinsalzes, welches in Wasser sehr löslich ist und daraus umkrystallisirt werden kann.

Die Formel:

$$2\left[C_2H_4 < \begin{matrix} NH\,C_2H_3O \\ NH\,C_2H_3O \end{matrix} . HCl\right] PtCl_4$$

verlangt 27.89 pCt. Platin; gefunden wurden 27.77, 28.09 und 27.97 pCt.

Mit Goldchlorid entsteht sofort ein schöngelber krystallisirter Niederschlag von der Zusammensetzung

$$C_2H_4 < \begin{matrix} NH\,C_2H_3O \\ NH\,C_2H_3O \end{matrix} HCl . AuCl_3$$

	Theorie		Versuch	
Gold:	40.62	40.84	40.64	40.55 pCt.

Aethylenäthenyldiamin. Wird die Acetylverbindung längere Zeit erheblich über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so ist in der Masse das essigsaure Salz der Aethenylbase vorhanden:

$$C_2H_4 \begin{matrix} \diagup NH\,C_2H_3O \\ \diagdown NH\,C_2H_3O \end{matrix} = C_2H_4 \begin{matrix} N \\ \diagdown NH \end{matrix} \!\!\diagup C_2H_3,\ C_2H_3OOH.$$

Neben der Aethenylbase ist aber stets noch unveränderte Acetylverbindung vorhanden. Man kann auch die Acetylverbindung sofort der Destillation unterwerfen; das Destillat enthält reichliche Mengen der Aethenylbase, allein gleichwohl immer noch viel von der unveränderten Substanz. Am schnellsten und besten gewinnt man die Base, wenn man die Acetylverbindung in einem Strome trockner Chlorwasserstoffsäure erhitzt. Es entwickelt sich Essigsäure, und der Rückstand ist das salzsaure Salz der Aethenylbase; aus der Lösung dieses Salzes wird die Base durch concentrirte Natronlauge als ein braunes, stark alkalisch reagirendes Oel gefällt, welches nach

mehrfacher Destillation zu einer weissen Krystallmasse erstarrt; sie schmilzt bei 88° und siedet zwischen 221 und 224°.

Die Aethenylbase ist ausserordentlich löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether; die alkoholische Lösung wird durch Aether krystallinisch gefällt. Die Salze der Base sind viel stabiler als die der Acetylverbindung; man kann sie eindampfen, ohne dass sich Aethylendiamin zurückbildet.

Die Aethenylbase bildet ein sehr schönes, in grossen Prismen mit zugeschärften Endflächen anschiessendes Salz, welches in Wasser sehr löslich ist; es lässt sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. Die Formel

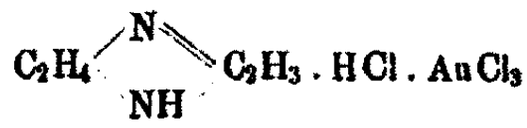
$$2\left[C_2H_4\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}C_2H_3 . HCl\right]PtCl_4$$

verlangt folgende Werthe:

		Theorie			Versuch			
C_8	96	16.62	16.18	—	—	—	—	pCt.
H_{18}	18	3.12	3.36	—	—	—	—	»
N_4	56	9.69	—	—	—	—	—	»
Pt	194.6	33.69	—	33.63	33.39	33.77	33.58	»
Cl_6	213	36.88	—	—	—	—	—	»
	577.6	100.00.						

Es ist ausserdem noch ein Goldsalz analysirt worden, welches, weit schwerer löslich als die Platinverbindung, aus einer mässig concentrirten Lösung des salzsauren Salzes durch Goldchlorid in feinen nadelförmigen Krystallen ausfällt.

Der Zusammensetzung



$$C_2H_4\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}C_2H_3 . HCl . AuCl_3$$

entsprechen:

	Theorie	Versuch	
Gold	46.38	46.22	46.20 pCt.

Aethylenbenzenyldiamin. Das Dibenzoylderivat des Aethylendiamins habe ich bereits vor vielen Jahren beschrieben [1]). Es wird sofort bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethylendiamin gebildet. Der gut krystallisirte Körper ist unlöslich in Wasser, äusserst schwer löslich in siedendem Alkohol; am besten lässt er sich aus heissem Eisessig umkrystallisiren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 245°.

Unter dem Einfluss der Wärme verhält sich die Dibenzoyl- wie die Diacetylverbindung des Aethylendiamins. Durch Erhitzen, sei es für sich, sei es im Salzsäurestrom, zerfällt sie in Benzoësäure und

[1]) Hofmann, diese Berichte V, 246.

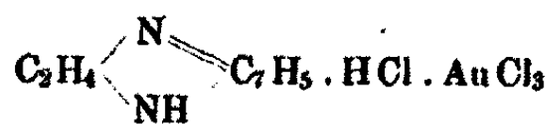
Aethylenbenzenyldiamin. Am bequemsten erhält man die neue Base auf letzterem Wege. Das Reactionsproduct wird in Wasser gelöst, wobei gewöhnlich etwas unveränderte Benzoylverbindung zurückbleibt. Aus der salzsauren Lösung fällt auf Zusatz von Natronlauge die Base als ein wenig gefärbtes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Die Base ist in Alkohol und Aether sehr löslich, etwas weniger in Benzol. Aus der siedenden Benzollösung setzt sie sich beim Erkalten in schönen vierseitigen Prismen ab, welche bei 101° schmelzen. Mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet die Base schön krystallisirte, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Die Zusammensetzung des Körpers wurde durch die Analyse des Platin- und des Goldsalzes festgestellt.

Das Platinsalz, welches feine, in Wasser schwer lösliche Nädelchen bildet, enthält

	Theorie	Versuch	
Platin	27.72	27.51	27.74 pCt.

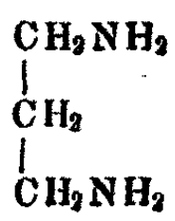
Das Goldsalz ist sehr schwer löslich in Wasser und fällt als schwach krystallinischer Niederschlag. Er löst sich leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in schönen Nadeln.

Die Formel



verlangt 40.46 pCt. Gold: gefunden wurden 40.24 und 40.45 pCt.

In der aromatischen Reihe entstehen die Anhydrobasen bekanntlich nur, wenn die Amidogruppen die Orthostellung einnehmen. Da man sich denkt, dies sei der Fall, wenn die Amidogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen haften, so konnte die Entstehung von Anhydrobasen aus dem Aethylendiamin nicht befremden; im Gegentheil, es hätte auffallen müssen, wenn sich Anhydrobasen aus dem genannten Diamin, in welchem sich die Amidogruppen der Natur der Sache nach nur an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden können, nicht gebildet hätten. Es schien aber von Interesse zu untersuchen, ob sich in der aliphatischen Reihe Anhydrobasen auch erzeugen, wenn die die Amidogruppen tragenden Kohlenstoffatome nicht mehr in directer Verbindung stehen. Zur Beantwortung dieser Frage sind einige Versuche mit dem Trimethylendiamin



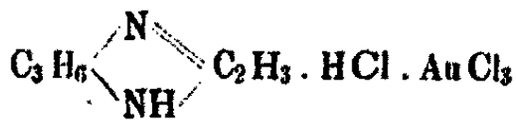
angestellt worden, in dem wir uns die Amidogruppen an den terminalen Kohlenstoffatomen lagernd denken, zwischen denen noch eine Methengruppe eingeschoben ist.

Trimethylenäthenyldiamin. Behandelt man das von Strache beschriebene Diacetylderivat des Trimethylendiamins genau so wie im vorhergehenden Abschnitte für das diacetylirte Aethylendiamin angegeben wurde, so beobachtet man alle dort aufgeführten Erscheinungen. Auch in diesem Falle empfiehlt es sich, die Acetylverbindung in einem Salzsäurestrom zu erhitzen. Es ist aber nicht einmal nöthig, die Acetylverbindung im reinen Zustande darzustellen. Es genügt, das Trimethylendiaminhydrat mit Essigsäureanhydrid zu erhitzen, die gebildete Essigsäure abzudestilliren und den Rückstand längere Zeit in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffsäure zu erwärmen. Es entwickelt sich reichlich Essigsäure, und die zurückbleibende Masse besteht zum grossen Theil aus dem Chlorhydrat des Trimethylenäthenyldiamins. Concentrirte Natronlauge scheidet aus diesem Salze die Aethenylbase als braunes Oel aus. Der Versuch ist nicht in hinreichendem Maassstabe angestellt worden, um zu entscheiden, ob sich der Körper ebenso wie das entsprechende Derivat des Aethylendiamins im krystallisirten Zustande erhalten lässt. Die Zusammensetzung ist aber unzweifelhaft durch die Analyse des Platin- und Goldsalzes erhärtet. Darstellung und Eigenschaften dieser Salze entsprechen denen der Aethenylbase des Aethylendiamins. War für die Gewinnung der Aethenylbase das Rohproduct der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Trimethylendiamin angewendet worden, so hat man stets einige Nebenproducte in Lösung, welche sich aber bei der Darstellung des Platin- und des Goldsalzes leicht beseitigen lassen, wenn man die Lösungen mit den Metallchloriden partial fällt. Es empfiehlt sich, die Krystalle aus siedendem Wasser umzukrystallisiren.

Das sehr lösliche und in grossen rhombischen Krystallen anschiessende Platinsalz enthält

	Theorie	Versuch
Platin	32.13	32.05 pCt.

Das viel schwerer lösliche, in Nadeln krystallisirende Goldsalz scheidet sich zunächst ölförmig aus; die Oeltropfen erstarren aber bald zu krystallinischen Rosetten. Auch das Goldsalz kann ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Der Formel



entsprechen 44.9 pCt. Gold, gefunden wurden 44.49 pCt.

Trimethylenbenzenyldiamin. Das Dibenzoylderivat des Trimethylendiamins ist bereits von Strache dargestellt worden. Eine Mischung des Diamins mit Benzoylchlorid erstarrt sofort zu einer Krystallmasse, welche nur mit Wasser ausgelaugt und aus Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht. Beim Erhitzen, zumal im Salzsäurestrom, entsteht daraus die Benzenylbase, deren Reinigung gerade so bewerkstelligt wird wie die der entsprechenden Aethylenbase. Aus der salzsauren Lösung wird dieselbe als ein farbloses, durchsichtiges, stark basisches Oel gefällt, welches nur sehr langsam krystallinisch erstarrt. Die Base schmilzt unter Wasser, sie ist unlöslich darin, sehr löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger löslich in Benzol; aus letzterem krystallisirt sie am besten. Mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sie krystallisirte, aber höchst lösliche Salze. Platin- und Goldsalz sind schwer lösliche krystallinische Niederschläge. Ich habe mich begnügt, die Zusammensetzung des Körpers durch die Analyse des Platinsalzes festzustellen.

Das Platinsalz enthält

$$2\left[C_3H_6\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown NH\end{matrix}\diagup C_7H_5 . HCl\right] PtCl_4$$

	Theorie	Versuch	
Platin	26.66	26.58	26.50 pCt.

Die Bildung von Anhydrobasen aus dem Triäthylendiamin zeigt, dass die Entstehung solcher Verbindungen in der aliphatischen Reihe von der Beziehung der die Amidogruppen tragenden Kohlenstoffatome unabhängig ist.

Nach den Ergebnissen der vorstehend mitgetheilten Versuche konnte es kaum bezweifelt werden, dass auch das Propylendiamin

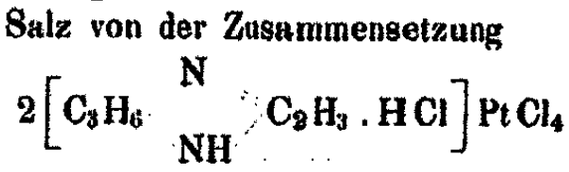
$$\begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CH_3, \end{array}$$

welches sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Propylenbromid bildet[1]), eine Anhydrobase liefern werde. Nichtsdestoweniger sind auch mit dem Propylendiamin noch einige Versuche angestellt worden.

Propylenäthenyldiamin. Die Reaction zwischen Propylendiamin und Essigsäureanhydrid verläuft wie mit den beiden vorherbetrachteten Diaminen. Ich habe mich nicht damit aufgehalten, die Diacetylverbindung im reinen Zustande darzustellen. Das Reactionsproduct wurde, nachdem die Essigsäure abdestillirt war, im Salzsäure-

[1]) Hofmann, diese Berichte VI, 309.

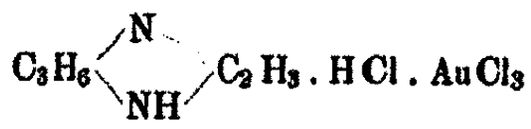
Strome erhitzt und das so gebildete Chlorhydrat des Propylenäthenyldiamins in die entsprechenden Doppelsalze mit Platinchlorid und Goldchlorid verwandelt. Hierbei wurden wiederum bei dem Erhitzen gebildete Nebenproducte durch partiale Fällung entfernt. Das Platinsalz ist ausserordentlich löslich in Wasser, und die Krystallisation wurde auch durch Spuren von Verunreinigungen sehr erheblich erschwert. Zerlegt man die Lösung mit Schwefelwasserstoff, so wird eine weitere Reinigung bewerkstelligt, und man erhält dann ein in schönen Rhomben krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung



$$2\left[C_3H_6\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}C_2H_3 . HCl\right]PtCl_4$$

	Theorie	Versuch
Platin	32.13	32.54 pCt.

Das Goldsalz, ein in kleinen Nädelchen krystallisirender Niederschlag, enthält



$$C_3H_6\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}C_2H_3 . HCl . AuCl_3$$

	Theorie	Versuch
Gold	44.90	45.12 pCt.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind bei Gelegenheit einer umfangreicheren Arbeit über Aethylendiaminderivate angestellt worden, über die ich später zu berichten hoffe. Den HH. Dr. Pulvermacher und Dr. Stolte, welche mich bei dieser Arbeit in dankenswerther Weise unterstützt haben, sage ich schon heute meinen besten Dank.

485. F. Herrmann: Berichtigung.

(Eingegangen am 2. Juli.)

In die in diesen Berichten XXI, S. 1949 u. flg. erschienene Abhandlung »über die räumliche Configuration des Benzolmolekülesc hat sich ein Fehler eingeschlichen. Die in Figur 4 dargestellte Configuration besitzt nur drei Symmetrieebenen und zwar sind dies nur diejenigen, deren Durchschnitte mit der Ebene der Wasserstoffatome in der Projection Fig. 5 durch ausgezogene Linien angedeutet sind. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ist bei den a. a. O. weiterhin angestellten Betrachtungen einzig und allein die Angabe S. 1957, Z. 10 v. o. dahin zu berichtigen, dass beim Auftreten zweier verschiedenartiger Substituenten in jedem Falle (also auch wenn dieselben sich in Parastellung zu einander befinden) die Symmetrie der Configuration verschwindet.

Bockenheim bei Frankfurt (Main), den 29. Juni 1888.

Berichtigungen:

Jahrg. XXI, No. 5, S. 801, Z. 1 v. u. lies: »Ann. Chem. Pharm. 198, 191« statt »CXCI, 198«.

» » » 10, » 1972, » 3 v. u. ist einzufügen: »Natronhydrat in 100 Theilen«.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Juli 1888, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45 46

Sitzung vom 23. Juli 1888.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Palmer, Prof. Ch. S., Boulder, Colorado, U. S. A.;
Pinnow, Johannes, } Berlin;
Hirsch, Philipp, }
Biehler, Paul, }
Stoecklin, Louis, } Mülhausen i./E.
Schwarz, Charles, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Smith, Albert S., Lothringerstr. 82, II., Berlin (durch S. Gabriel und A. Kuhlwein);
Winterstein, Ernst, chem. Laborat. des Polytechnikums Zürich (durch A. Hantzsch und O. Bally);
Neumann, Albert, Friedrichstr. 11 pt., } Berlin (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);
Goldberg, Georg, } Georgenstr. 35,
Marx, Max, }
Beyer, E., Lecturer, technical College, Finsbury, London, (durch J. F. Holtz und J. Biedermann);
Luib, Alfons, Alter Fischmarkt 6, } Strassburg i./E. (durch R. Fittig und L. Wolff);
Feld, Eugen, Gewerbslauben 5, }
Pollitz, Gustav, Schiffleutstaden 37, }
Wegerhoff, P., } Brüderstrasse 34, Leipzig (durch E. Beckmann und J. Wagner).
Herzberg, K., }

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Professor Dr. C. A. Bischoff aus Riga.

Der Vorsitzende: C. Liebermann. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

436. C. Liebermann: Ueber ein Nebenalkaloïd des Cocaïns, das Isatropylcocaïn.

(I. Mittheilung.)

[Theilweise vorgetragen in der Sitzung vom 9. Juli vom Verfasser.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Vor einigen Monaten erhielt ich von Hrn. Dr. Fritz Giesel ca. 1 kg eines amorphen Nebenalkaloïds, welches bei der Darstellung des Cocaïns aus Blättern als Nebenproduct erhalten worden war, und den Theil der amorphen Nebenalkoloïde darstellte, welcher gegen Permanganat beständig ist. Das mir übergebene Material stellte eine gelbe, zähe, klebrige Masse dar, welche sich indess leicht auf Alkaloïd verarbeiten liess. Zu dem Zweck wurde das Rohmaterial in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung durch ein Nassfilter filtrirt und mit Aether sorgfältig ausgeschüttelt. Letzterer nahm hauptsächlich nicht unbeträchtliche Mengen Bittermandelöls auf, welches behufs sicherer Identificirung durch die Natriumbisulfitverbindung gereinigt, und aus dieser in Freiheit gesetzt, gleichmässig bei 180° (Thermometer ganz im Dampf), dem Siedepunkt des Bittermandelöls, destillirte. Aus der salzsauren Lösung des Alkaloïds wurde der Aether — da ein Vorversuch gezeigt hatte, dass dessen Verjagung in der Wärme wegen theilweiser Zersetzung des Alkaloïds nicht thunlich ist — durch Hindurchleiten eines starken Luftstroms in der Kälte völlig entfernt. Aus der rückständigen wässrigen Lösung lässt sich das Alkaloïd durch Fällen mit Sodalösung oder Ammoniak niederschlagen; es bildet dabei eine weisse kreidige, amorphe Substanz, die sich auf verglühtem Porcellan leicht zu einem schneeweissen lockeren Pulver trocknen lässt. Da eine vollständige Einheitlichkeit dieser Base nicht gerade anzunehmen ist, die Versuche, die Base selbst umzukrystallisiren oder krystallisirte Salze derselben zu erhalten, aber scheiterten, so wurde zur Erlangung einheitlicheren Untersuchungsmaterials die Base, unter Beseitigung der Anfangs- und Endfällungen, fractionirt ausgefällt. Uebrigens erwiesen sich die Nebenfractionen im Wesentlichen mit der benutzten Mittelfraction identisch. Das Ausgangsmaterial lieferte so ca. 70 pCt. an trockener kreidiger Base. Um das Ausgangsmaterial noch vollständiger zu charakterisiren, führe ich hier noch dessen weitere Aufarbeitung an. Die nach Abfiltriren der Base

erhaltenen alkalischen Filtrate wurden mit Salzsäure abneutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Beim Auskochen dieser Salzmasse mit absolutem Alkohol nahm derselbe etwas eines organischen salzsauren Salzes auf. Dasselbe erwies sich als noch unreines salzsaures Ecgonin und wurde auf die weiter unten beschriebene Weise in die freie Base übergeführt und gereinigt. Letztere wurde dann durch ihre Krystallform und die Analyse ihres salzsauren und Platinchloriddoppelsalzes in derselben Weise identificirt, wie dies weiter unten für das Ecgonin anderer Herkunft angegeben wird. Die Menge des in dem Rohmaterial enthaltenen Ecgonins betrug etwa 1—2 pCt. des Ausgangsproducts.

Für die Analyse wurde die Mittelfraction des mit Soda gefällten, amorphen Alkaloïds von Neuem in Salzsäure gelöst und wieder fractionirt mit Soda gefällt. Eine quantitative Aschenprüfung zeigte, dass sich die Mineralsalze aus der gefällten Base durch Wasser leicht vollkommen auswaschen lassen.

Die Base zeigt bis auf den Umstand, dass sie und ihre Salze amorph sind, grosse Aehnlichkeit mit dem Cocaïn. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist sie schon in der Kälte leichtlöslich bezw. zerfliesslich, und hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels harzig.

In Petroläther ist sie indessen sehr schwerlöslich, und unterscheidet sich darin wesentlich vom Cocaïn, welches sich in Petroläther recht beträchtlich löst und daraus in schönen Nadeln krystallisirt, während die geringen Mengen des gelösten amorphen Alkaloïdes beim Verdunsten des Petroläthers wieder amorph zurückblieben. Schon durch dieses Mittel liess sich zeigen, dass meine gereinigte Base höchstens Spuren Cocaïn enthalten konnte. Für die Analyse wurde aus diesem Grunde die getrocknete Base (s. u.) späterhin auch noch mit Petroläther ausgezogen.

Auch in Ammoniak ist Cocaïn in grösserer Menge als die amorphe Base löslich.

Die Base zeigt keinen deutlichen Schmelzpunkt, im Haarröhrchen beginnt sie bei ca. 65° zu sintern. Beim Erkalten erstarrt sie glasig. Bei 90—100° ändert die trockene Base ihr Gewicht wenig; höher hinauf, namentlich von 120° ab, nimmt sie unter Bräunung und Zersetzung fortdauernd an Gewicht ab.

Ihre einfachen Salze mit anorganischen und organischen Säuren — Chlor-, Bromwasserstoffsäure, Schwefel-, Oxal-, Bernsteinsäure, Rechts- und Linkswein-, Citronen-, Benzoë-, Salicyl-, Zimmtsäure — sind in Wasser löslich und amorph. Pikrinsäure giebt eine gelbe Fällung. Mit Chromsäure entsteht ein orange, mit übermangansaurem Kali schon in ziemlich verdünnten Lösungen des Sulfats ein violetter Niederschlag des Hypermanganats, der schon in der Kälte allmählich in Roth und Braun übergeht. Bittermandelölgeruch tritt hierbei nicht auf. Mit Queck-

silberchlorid und Zinnchlorid entsteht eine weisse, mit Goldchlorid eine gelbe, mit Platinchlorid eine sehr helle Fällung amorpher schwerer Flocken, welche gut auswaschbar sind und sich zur Analyse eignen.

Von den übrigen Reactionen führe ich noch an, dass in der schwefelsauren Lösung der Base Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure Niederschläge geben und, auch farblose, Jodwasserstoffsäure einen verharzenden Niederschlag hervorruft. Die alkoholische Lösung der Base reagirt gegen Phenolphtaleïn nicht alkalisch.

Den polarisirten Lichtstrahl lenkt die alkoholische Lösung der Base nach links ab, für $p = 4$ und $t = 23^0$ betrug die Drehung etwa $\alpha_D = -29.3^0$, wenn wasserfreier Traubenzucker $\alpha_D = +53^0$ polarisirt.

Herr Professor Dr. O. Liebreich hatte die Güte, das Alkaloïd bezüglich seiner physiologischen Wirkung zu untersuchen. Wie mir derselbe mittheilt, ist das vorliegende Alkaloïd auch dadurch von Interesse, dass es stark giftig wirkt, und vielleicht die bei Verabreichung nicht ganz reinen Cocaïns wiederholt beobachteten giftigen Nebenerscheinungen veranlasst. In der Wirkung gleicht es weder dem Cocaïn noch dem Atropin; es ist vielmehr ein starkes Herzgift; eine Abnahme der Sensibilität war weder bei der localen Anwendung noch als allgemeine Wirkung zu constatiren.

Die ersten Analysen wurden mit nicht fractionirt gefällter, mit Petroläther nicht ausgezogener und bei 110—120° getrockneter Substanz angestellt, und ergaben:

	Gefunden			Berechnet $C_{17}H_{21}NO_4$
C	66.90	67.16	67.31	67.33 pCt.
H	7.16	—	7.27	6.93 »
N	5.01	5.22	5.07	4.62 »

wonach die Base die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_4$ des Cocaïns zu besitzen schien.

Als ich bereits längere Zeit mit der vorliegenden Untersuchung beschäftigt war und auch die Spaltung der Base bereits grossentheils untersucht hatte, kamen mir erst zwei Abhandlungen zu Gesicht, welche Hesse bereits im Laufe des vergangenen Jahres in der pharmaceutischen Zeitung[1]) über amorphe Nebenbasen des Cocaïns veröffentlicht hat. Darin beschreibt Hesse, allerdings äusserst kurz, zwei amorphe Nebenbasen, welche er Cocamin und Cocaïdin nennt, und die vielfache namentlich äussere Aehnlichkeit mit der oben beschriebenen Base haben. Auch sie sind nach Hesse mit dem Cocaïn gleich zusammengesetzt und isomer. Da Hesse sich die weitere Untersuchung des Cocamins vorbehalten hat, so würde ich die vorliegende Arbeit nicht weiter fortgeführt haben, wenn nicht bei genauerem Vergleiche von Hesse's Angaben mit meinen

[1]) Pharmaceut. Zeitung 1887, S. 407 und 668.

Befunden sich ergeben hätte, dass entweder Hesse's Basen von der meinigen verschieden, oder dass seine Resultate unrichtig sind. So soll nach Hesse's Angaben Cocaïdin in Petroläther leichtlöslich sein, aus der Luft Wasser anziehen und bei der Spaltung mit Barytlösung Benzoësäure liefern, was für meine Base nicht zutrifft; und das Cocamin bei der gleichen Spaltung eine Base ergeben, welche »kein Ecgonin zu sein scheint«, und eine Säure, »welche zwar aus Aether in Nadeln krystallisirt wie Benzoësäure, aber nicht damit identisch zu sein scheint, insofern ihr Ammoniaksalz mit Bleizucker eine weisse flockige Fällung und mit Silbersalpeter eine weisse milchige Trübung giebt«. Aus dieser Unbestimmtheit der Angabe muss jedenfalls geschlossen werden, dass die fragliche Säure der Benzoësäure sehr ähnlich sieht, was für die von mir bei der unten mitgetheilten Spaltung erhaltenen Säuren durchaus nicht der Fall ist. Endlich werde ich nachweisen, dass mein Alkaloïd gar nicht die Formel des Cocaïns, sondern die Zusammensetzung $C_{19}H_{23}NO_4$ besitzt.

Zur Ermittelung der Constitution des Nebenalkaloïds habe ich dasselbe zuerst mit concentrirter Salzsäure im Rohr erhitzt. Es zeigte sich aber bald, dass die Base dieselbe Zersetzung vollständig schon bei etwa einstündigem Kochen am aufsteigenden Kühler mit verdünnter Salzsäure oder mit verdünnter (10procentiger) Schwefelsäure erleidet. Ja die Base ist schon gegen kalte Mineralsäure so empfindlich, dass man die in überschüssiger starker Salzsäure gelöste Base nur bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen braucht, um schon nach einem Tage an der Ausscheidung krystallinischer Säuren die beginnende Zersetzung wahrzunehmen, die nach etwa 14 Tagen vollkommen ist.

Beim Oeffnen des Rohrs, in welchem die Base mit Salzsäure erhitzt worden war, zeigte sich Druck, und das Entweichen eines mit grüngesäumter Flamme brennbaren Gases liess auf gebildetes Chlormethyl schliessen. Deshalb wurde eine neue Portion Base am absteigenden Kühler mit Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gew.) erhitzt. Sehr bald begann reichlich Jodmethyl überzugehen, das nach dem Trocknen constant bei 44° siedete.

Um die Menge des abgespaltenen Methyls quantitativ zu fixiren, wurde analysenreine (s. u.) Base nach der Methode von Zeisel[1]) analysirt, welche in vielen Fällen ausgezeichnete Dienste leistet. In zwei Bestimmungen fand Hr. Brown in meinem Laboratorium:

	Gefunden		Berechnet $CH_3 : C_{19}H_{23}NO_4$
CH_3	4.46	4.40	4.56 pCt.

Durch längeres Kochen der Base mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflusskühler lässt sich das Methyl auch als Methylalkohol ab-

[1]) Wiener Monatshefte 6, 989.

spalten. Letzterer erwies sich durch die Jodoformprobe als vollständig frei von Aethylalkohol. Die Spaltung der Base mit Säuren zeigt übrigens einen eigenthümlichen Verlauf. Kocht man wie oben mit Salzsäure (spec. Gew. 1.1) am Rückflusskühler, so bleibt etwa ½ Stunde lang die Lösung völlig klar. Plötzlich beginnt die Ausscheidung unlöslicher Säuren, so dass sich oft in wenigen Minuten der ganze Kolbeninhalt verdickt; die Reaction ist dann nach kurzer Zeit beendet. Gewöhnlich wurde das Kochen aber noch eine weitere halbe Stunde fortgesetzt.

Die ersten Antheile der Säuren scheiden sich meist etwas harzig aus, weiterhin fallen sie hübsch krystallinisch.

γ-Isatropasäure. Die abfiltrirte Säure, welche auch in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich ist, erwies sich gegen Barytwasser als nicht einheitlich. Ein Theil derselben bildet ein unlösliches Baryumsalz, der andere geht in Lösung. Nachdem aus dem Filtrat der überschüssige Baryt durch Kohlensäure fortgeschafft ist, muss dasselbe noch 1—2 mal zur Trockene gebracht und wieder im Wasser gelöst werden, um es vollständig von der Säure des unlöslichen Baryumsalzes zu trennen. Die Säure des löslichen Baryumsalzes geht in etwa der doppelten Menge wie die des unlöslichen Baryumsalzes aus der Spaltung hervor. Für sich mehrmals aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt, erscheint die Säure des löslichen Baryumsalzes in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 274° schmelzen. Sie ist stickstofffrei. In Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist sie sehr schwerlöslich, löslich dagegen in heissem Eisessig. Das Baryt-, Kalk-, Kupfer- und Silbersalz sind löslich, durch essigsaures Blei wird die ammoniakalische Lösung gefällt. Das Baryumsalz wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

Bei 120° getrocknet ergab die Säure:

	Gefunden		Berechnet $C_9H_8O_2$
C	72.62	72.61	72.97 pCt.
H	5.67	5.74	5.40 »

Das Baryumsalz der Säure hält hartnäckig etwas Wasser zurück. Erst nach längerem Trocknen auf 160° erwies es sich als wasserfrei.

	Gefunden				Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ba$
C	49.82	—	—	—	50.11 pCt.
H	3.38	—	—	—	3.25 »
Ba	31.15	31.49	31.67	31.78	31.78 »

Gelegentlich war beim Umkrystallisiren der rohen Säuren aus Alkohol ein in Ammoniak unlösliches Nebenproduct erhalten worden, welches aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in hübschen Nadeln krystallisirte, die bei 146° schmolzen. Bei der Analyse ergab es die Zahlen des Aethyläthers der obigen Säure.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 . C_2H_5$
C	74.78	75.00 pCt.
H	7.17	6.81 »

Als Aethyläther der barytlöslichen Säure erwies sich diese Substanz in der That durch ihre Spaltung im Rohr mit rauchender Salzsäure bei 160°, wobei die Säure regenerirt wurde. Die Entstehung dieses Aethers erklärt sich daraus, dass den Rohsäuren beim Umkrystallisiren aus Alkohol noch etwas Salzsäure anhing, welche die Aetherificirung bewirkte. Da dies auf eine sehr leichte Aetherificirbarkeit der Säure hindeutete, wurde die barytlösliche Säure in alkoholischer Lösung mit Salzsäure gesättigt stehen gelassen. Der Aether war nach kurzer Zeit gebildet und erwies sich mit obigem Product als vollständig identisch. Wendet man eine methylalkoholische Lösung der Säure an, so scheidet sich schon während des Einleitens des Salzsäuregases der Methyläther in schönen Blättchen aus, die bei 174° schmelzen. Beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol nehmen sie Nadelform an, behalten aber ihren Schmelzpunkt bei.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 . CH_3$
C	74.14	74.07 pCt.
H	6.44	6.17 »

Dieser Methyläther lässt sich fast unzersetzt gegen 330° überdestilliren, zeigt aber keinen constanten Siedepunkt. Beim Versuch der Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer im Anthracendampf verhält er sich eigenthümlich. Er verdampft selbst bei dieser Temperatur nur so langsam, dass die Dampfbildung etwa ½ Stunde anhielt. Schliesslich ergab er:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 . CH_3$
Dichte	5.7	5.6 pCt.

die Dichte der monomolecularen Verbindung; der ganze Vorgang aber zeigt deutlich, dass er ursprünglich polymer ist, und sich nur bei der angewandten hohen Temperatur entpolymerisirt.

δ-Isatropasäure. Genau dieselbe Zusammensetzung $C_9H_8O_2$ besitzt auch die Säure des unlöslichen Baryumsalzes. Aus Alkohol krystallisirt sie weniger gut als die vorige, in kochendem Wasser ist sie viel löslicher, ihr Schmelzpunkt liegt bei 206°. Ihr Ammoniaksalz giebt mit Chlorcalcium und Quecksilberchlorid weisse, mit Kupferacetat einen weiss-blauen, mit Silberlösung einen weissen flockigen Niederschlag, der beim Kochen schön krystallinisch wird, ohne sich zu schwärzen. Das Ammoniaksalz dieser Säure verliert beim Eindampfen der wässerigen Lösung zum Theil sein Ammoniak. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure giebt weder diese noch die vorhergehende Säure Bittermandelölgeruch.

Bei der Analyse ergab die Säure:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_2$
C	72.81	72.97 pCt.
H	5.52	5.40 » ;

ihr bei 165° getrocknetes Baryumsalz:

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ba$
C	50.51	50.11 pCt.
H	3.50	3.24 »

Das Silbersalz:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 . Ag$
Ag	42.12	42.35 pCt.

Auch von dieser Säure wurden der Methyl- und Aethyläther dargestellt. Der letztere bildet ein zähes Oel; der in Prismen oder Nadeln krystallisirende Methyläther schmilzt bei 76° und ist in Alkohol und Aether fast zerfliesslich, so dass sich die Aether auch sehr gut zur Trennung der beiden isomeren Säuren eignen.

Der in allen nichtwässrigen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche und daher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Methyläther ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 . CH_3$
C	74.03	74.07 pCt.
H	6.28	6.17 »

Bei der Dampfdichte verhielt er sich wie der vorige, nur entpolymerisirt er sich schneller; falls er nicht überhaupt monomolecular ist. Bei der Dampfdichtebestimmung im Anthracendampf erforderte die Dampfentwicklung nur 3 Minuten. Es wurden die für die monomoleculare Formel berechneten Zahlen gefunden.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 . CH_3$
Dichte	6.0	5.6 pCt.

Der Aethyläther dieser Säure bildet ein zähflüssiges Oel. Der Siedepunkt desselben ist unregelmässig. Nach längerem Sieden am Rückfluss stellt sich der Siedepunkt bei 264—270° ein. Der überdestillirte Aether bildet nun ein farbloses dünnflüssiges Oel. Bei der Dampfdichtebestimmung im Anthracendampf versiedete er momentan und gab die Zahlen für die monomoleculare Verbindung:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 . C_2H_5$
Dichte	6.1	6.1 pCt.

Die beiden eben geschilderten Säuren $C_9H_8O_2$ sind mit der Zimmtsäure und der Atropasäure gleich zusammengesetzt, aber von denselben, wie eine einfache Aufzählung der Eigenschaften zeigt, total

verschieden. Dagegen ähneln sie ungemein, namentlich auch im Aussehen und in den Löslichkeitsverhältnissen, der von Lossen[1]) und von Fittig[2]) beschriebenen α- und β-Isatropasäure, wovon ich mich auch durch directen Vergleich sowohl mit den Isatropasäuren, die ich selbst aus Atropin hergestellt hatte, als mit Präparaten von α- und β-Isatropasäure, die ich der Güte des Hrn. Prof. Fittig verdanke, überzeugte. Dennoch sind sie mit diesen Säuren ganz sicher nicht identisch, sondern nur isomer. Die α-Isatropasäure, welche gleichfalls ein lösliches Baryumsalz liefert, schmilzt nämlich bei 237.5° [3]) (die meinige bei 274°), ihr Aethyläther bei 131° (der meinige bei 146°). Die β-Isatropasäure schmilzt zwar wie die Säure meines unlöslichen Baryumsalzes bei 206°, ihr Baryum- und Calciumsalz fallen aber nicht direct, sondern erst beim Kochen aus. Zum Nachweis der Verschiedenheit beider letzterer Säuren habe ich auch noch die Methyläther dieser beiden Isatropasäuren darzustellen versucht.

Die α-Isatropasäure verhält sich beim Einleiten von Salzsäuregas in ihre methyl-alkoholische Lösung sehr eigenthümlich. Sie giebt, wie die γ-Säure, sofort eine krystallinische Ausscheidung, die aber nicht der Methylester, sondern in Ammoniak völlig löslich ist und eine freie Säure darstellt. Sie ist aber jetzt nicht mehr die α-Säure, sondern zeigt den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Barytlösung der β-Isatropasäure, in die sie sich demnach umzulagern scheint. Aus Mangel an Material habe ich den Vorgang bisher nicht genauer untersuchen können. Uebrigens hat Fittig (loc. cit.) den umgekehrten Uebergang der β- in die α-Säure beim Erhitzen auf 220—230° bereits beobachtet.

Den β-Isatropasäuremethyläther erhielt ich als zähe farblose Masse, die auch mit einem Krystall des γ- und δ-Isatropasäuremethyläthers nicht zum Erstarren zu bringen war. Nach achttägigem Stehen aber zeigten sich einige Kryställchen, mittelst deren die ganze Masse alsbald zum Festwerden gebracht werden konnte. Der Schmelzpunkt dieses Aethers lag bei 91°.

Die anscheinend leichte Entpolymerisirung namentlich der δ-Isatropasäure resp. ihrer Aether legte den Wunsch nahe, einige Versuche zur Molecularbestimmung dieser Säuren und ihrer Aether nach einer andern als der Dampfdichtemethode anzustellen. Herr stud. Homans, welcher sich in meinem Laboratorium gerade mit der Raoult'schen Methode beschäftigte, hat daher auf meine Ver-

---

[1]) Liebig's Annalen 138, 235.

[2]) Liebig's Annalen 206, 34.

[3]) l. c. Ich fand den Schmelzpunkt bei 240°, wie auch Fittig, Annalen 195, 151 angiebt.

anlassung nach dieser einige Molecularbestimmungen unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt[1]).

Den hierbei erhaltenen Zahlen will ich zwar eine endgültige Bedeutung noch nicht beilegen, sowohl wegen der Neuheit des Raoult'schen Princips selbst, als wegen der kleinen Menge Substanz, welche die Schwerlöslichkeit der γ-Isatropasäureäther in der Bestimmung anzuwenden zwang; ich kann aber nicht unterlassen anzuführen, dass sämmtliche erhaltene Zahlen für δ-Isatropasäure, deren Methyl- und Aethyläther, sowie für γ-Isatropasäureäthyl- und Methyläther, ohne dass diese Aether vorher destillirt waren, scharf für die monomolecularen Formeln stimmten. Dabei waren diese Aether nicht etwa durch das Lösen in Eisessig verändert worden, denn sie fallen bei Zusatz von Wasser aus eisessigsaurer Lösung unverändert aus. Die Isatropasäuren gewinnen daher auch nach dieser Richtung hin ein ganz besonderes Interesse, weshalb ich ihre Untersuchung, wozu ich mir jetzt das nöthige Material verschafft habe, gleich nach den Ferien aufzunehmen gedenke.

Obwohl der Zusammenhang meiner beiden Säuren mit Atropasäure bisher direct noch nicht nachgewiesen ist, habe ich sie doch schon jetzt als Isatropasäuren ansprechen und demgemäss die des löslichen Baryumsalzes als γ-, die des unlöslichen als δ-Isatropasäure bezeichnen zu sollen geglaubt. Immer trat die γ-Isatropasäure in überwiegender Menge (etwa 2 : 1) im Verhältniss zur δ-Isatropasäure auf. Die Ausbeute an diesen beiden Säuren aus dem amorphen Alkaloïd entsprach ziemlich nahe den Mengenverhältnissen, welche die unten gegebene Zersetzungsgleichung erfordert. Da ich hierdurch über ziemliche Mengen dieser Säuren verfüge, und dieselben von grösserem, auch theoretischem, Interesse zu werden versprechen, so behalte ich mir deren weitere Untersuchung vor, wobei ich auch die α- und β-Isatropasäure von Neuem zu erforschen gedenke.

Das stickstoffhaltige Product von der Spaltung des amorphen Alkaloïds befand sich in der salzsauren Lösung, von welcher die obigen Säuren abfiltrirt waren. Diese Lösung wurde zunächst, um sie von etwaigen gelösten organischen Säuren zu befreien, ausgeäthert. In den Aether gingen in der That kleine Mengen Säuren über, die durch Abdestilliren des abgehobenen Aethers gewonnen werden konnten, und von denen bei Aufarbeitung grösserer Mengen Materials immerhin einige Gramme gesammelt wurden. Sie stellen ein complicirtes Säuregemenge dar, in dem noch δ-Isatropasäure vorherrscht, und geringe

[1]) Herr Homans setzte bei der Anordnung des Versuchs nach Auwers (diese Berichte XXI, 712) den Glasrührer mit der kleinen Rabe'schen Laboratoriumsturbine in Gang und brachte von vornherein einige feine Glassplitterchen in den Eisessig, wodurch das Erstarren desselben wesentlich erleichtert wird.

Mengen Benzoësäure nachgewiesen werden konnten. Im Uebrigen sind sie noch nicht weiter untersucht. Ihre Menge trat aber hinter der der γ- und δ-Isatropasäure, von deren Gewicht sie nur wenige Procente ausmachten, soweit zurück, dass auch hieraus sich ergiebt, dass die Ausgangsbase nahezu rein war und auch speciell von Cocaïn höchstens noch Spuren enthielt.

Da aus der wässerig salzsauren Lösung die Basen durch alkalische Mittel nicht ausfielen, so wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene gebracht, wobei sie strahlig krystallinisch erstarrte. Die kalte Krystallmasse wurde auf Porzellan abgesaugt, und da es sich zeigte, dass beim Freimachen mit Soda die Base leidet, letztere aus ihrem salzsauren Salz durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt. Das Filtrat vom Chlorsilber wurde durch Schwefelwasserstoff von gelöstem Silber befreit, filtrirt, zur staubigen Trockene verdampft und in siedendem Alkohol gelöst. Nachdem die Lösung von den letzten Spuren Schwefelsilbers durch erneutes Filtriren befreit war, krystallisirten beim Einengen des Alkohols hübsche wasserklare Krystalle, welche die eigenthümliche ungleichseitige Ausbildung der Ecgoninkrystalle zeigten. Sie lassen sich leicht durch erneutes Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei ein schwerer löslicher Antheil beseitigt wird, oder durch Fällen aus der concentrirt alkoholischen Lösung mittels absoluten Aethers reinigen. Die Krystalle sind wasserhaltig und schmelzen unter Entwicklung von Wasserdampf unscharf, wie Lossen[1]) dies für Ecgonin angiebt, bei 198°. Nach dem Trocknen bei 140° liegt der Schmelzpunkt constant bei 205°.

Aus der Base konnte das salzsaure Salz leicht wieder dargestellt und aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisirt werden. Dasselbe schmolz bei 246°. Bei der Analyse ergab es:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_{15}NO_3$, HCl
C	48.27		48.54 pCt.
H	6.78		7.19 »
N	6.97		6.29 »
Cl	—	15.69	15.95 »

Das Platindoppelsalz erhält man, wenn man die Base mit wenigen Tropfen Salzsäure und Platinchlorid löst und eine beträchtliche Menge Alkohol zufügt, in hübschen hellgelben Blättchen, welche bei 226° schmelzen. Aus Wasser krystallisirt es in orange Säulen. Bei 140° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet ergaben dieselben:

Gefunden			Berechnet	
I.	II.	III.	für $(C_9H_{15}NO_3 . HCl)_2PtCl_4$	
24.39	24.48	24.54 pCt.	Pt	24.93

[1]) Annalen 183, 365.

Hiernach hat die Base die Zusammensetzung des Ecgonins, dessen Eigenschaften sie in jeder Hinsicht theilt, wie durch directen Vergleich mit aus Cocaïn dargestelltem Ecgonin bestätigt wurde. Unter Anderem wurde auch festgestellt, dass sie ebensowenig wie Ecgonin, nach der Methode von Zeisel geprüft, Methyl abspaltet, dass also sie nicht der Grund für die oben angeführte Methylabspaltung der Ausgangsbase sein kann. Specieller wurde der Vergleich noch auf das optische Drehungsvermögen und auf die Krystallform gerichtet. Lösungen gleicher Concentration von Ecgonin aus Cocaïn und aus der amorphen Base lenkten die Polarisationsebene genau um gleich viel nach links ab.

Die Krystallform hat Hr. Privatdocent Dr. Fock zu bestimmen die Güte gehabt, und zwar von Ecgonin aus der Cocaïnspaltung, Ecgonin aus der Spaltung der neuen amorphen Base, und Ecgonin aus der obenerwähnten Mutterlauge der Ausgangsbase (siehe Seite 2343 oben). Hierüber theilt Hr. Dr. Fock mir gütigst Folgendes mit:

»Alle 3 Präparate erwiesen sich bei der Untersuchung als gleich, und stimmten auch hinsichtlich der Ausbildung vollkommen überein. An der Identität der von Tschermak beschriebenen Substanz ist, wie die nachstehend angeführten Messungen zeigen, nicht zu zweifeln.«

System: monosymmetrisch, hemimorph.

$$a : b : c = 0.8136 : 1 : 0.6277, \beta = 87^0 8'.$$

Beobachtete Formen: a = (100) ∞ P̄ ∞, c = (001) 0P, m = (110) ∞ P, q = (011) P̄ ∞; die von Tschermak beobachtete Symmetrieebene konnte nicht aufgefunden werden.

Kleine zum Theil glänzende Krystalle von 1 — 2 mm Grösse. Dieselben sind meist ein wenig tafelförmig und zwar entweder nach der Basis oder nach dem Orthopinakoïd. Sämmtliche Individuen zeigen hemimorphe Ausbildung. Sind die Prismenflächen an dem einen Ende eines Krystalls ausgebildet, so fehlen sie an dem andern Ende ganz oder treten dort höchstens sehr untergeordnet auf. Die gleiche Regel gilt in Bezug auf die Klinodomen. Einzelne Krystalle erwiesen sich als Zwillinge nach der Basis.

	Beobachtet	Berechnet	Tschermak
a : c = 100 : 001 =	87° 8′	—	88° 30′
a : m = 100 : 110 =	39° 6′	—	39°
c : q = 001 : 011 =	32° 5′	—	32°
a : q = 100 : 011 =	—	87° 34′	—
c : m = 001 : 110 =	ca. 88°	87° 47′	89°
m : q = 110 : 011 =	—	68° 25′	—
m : q = 110 : 011 =	ca. 72°	72° 25′	—

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis c. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Erste Mittellinie nur wenig gegen die Normale zur Basis geneigt, so dass man noch beide Axen am Rande des Gesichtsfeldes erkennen kann.

2 E = ca. 70° (nach Schätzung).

Die wie oben erwähnte, durch ihre schwerere Löslichkeit in Alkohol vom Ecgonin abgetrennte Fraction der Spaltbase ähnelt dem Ecgonin sehr, zeigt aber doch im Schmelzpunkt (235°) sowie in der Löslichkeit der Base, des salzsauren und des Platindoppelsalzes einige ausgesprochene Unterschiede vom Ecgonin. Sie tritt keineswegs regelmässig, sondern nur bisweilen auf. So gingen einmal aus der Spaltung der Ausgangsbase 15 g Ecgonin hervor, welches bei fractionirter Krystallisation keine Spur des Nebenproducts zeigte. Letzteres besitzt auch die Fähigkeit, sich gelegentlich in Ecgonin zurückzuverwandeln. Eine Analyse des salzsauren Salzes lieferte schliesslich die Erklärung für dies sonderbare Verhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}NO_2 . HCl$
C	52.59	53.07 pCt.
H	6.87	6.87 »
Cl	18.20	17.45 »

Die Verbindung ist also das Salz des kürzlich von Merck[1]) aufgefundenen und von Einhorn[2]) genauer untersuchten Anhydroecgonins, dessen Eigenschaften bis auf die von Einhorn angegebene Leichtlöslichkeit in Alkohol es auch theilt.

Die Zersetzung der amorphen Ausgangsbase verläuft mit wässrig-alkoholischer Barytlösung in derselben Weise wie mit Säuren, nur wird durch das Kochen mit Baryt das Ecgonin theilweise verändert.

Die Ausbeute an Ecgonin im Verhältniss zu den Isatropasäuren bei der Spaltung mit Salzsäure entspricht annähernd dem Molekülverhältniss von $C_9H_{15}NO_3$ auf $C_9H_8O_2$, bleibt indessen, unvermeidlicher Verluste bei der Isolirung der leichtlöslichen Base wegen, bezüglich des Gewichts der Letzteren etwas hinter der theoretischen Zahl zurück.

Die amorphe Ausgangsbase zerfällt demnach in gleiche Moleküle Methylalkohol, Isatropasäuren und Ecgonin. Hierbei ist das Gewicht der beiden isomeren Säuren in eins gerechnet. Nach der Natur dieser Säuren erscheint es nämlich nicht als nothwendige Bedingung, dass beide in der Base präformirt sein müssten — die Base würde in diesem Fall noch aus zwei Isomeren bestehen —, sondern ebensowohl möglich, dass während der Spaltung ein Theil der γ-Isatropa-

[1]) Diese Berichte XIX, 3002.
[2]) Diese Berichte XX, 1221.

säure sich in δ-Isatropasäure oder umgekehrt, umwandelt, gerade so, wie aus derselben Atropasäure α- und β-Isatropasäure entsteht.

Mit der nachgewiesenen Zersetzung der amorphen Ausgangsbase ist nun die oben aus der Analyse für sie vermittelte Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ unvereinbar, vielmehr müsste dieser Zersetzung eine Base von der Formel $C_{19}H_{23}NO_4$ gemäss folgenden Gleichungen entsprechen:

$$C_{19}H_{23}NO_4 + 2H_2O = CH_4O + C_9H_8O_2 + C_9H_{15}NO_3$$

$$\text{und } C_9H_{23}NO_4 + H_2O = CH_4O + C_9H_8O_2 + C_9H_{13}NO_2.$$

Daher wurde die Reinigung und die Analyse der Ausgangsbase von Neuem vorgenommen, und sie führten in der That zu einer vollkommenen Bestätigung dieser Formel.

Das Trocknen der Ausgangsbase darf nicht über 100° stattfinden, weil sie sich dabei leicht zersetzt[1]). Aber auch die Temperatur von 100° ist ungünstig, weil die Base dabei zu einer zähen Masse geschmolzen ist, aus der das ziemlich hartnäckig zurückgehaltene Wasser nur schwer entweichen kann. Es wurde daher das Schmelzen der Base ganz vermieden, und dieselbe lediglich bei gewöhnlicher Temperatur im Luftpumpenexsiccator 5 Tage hindurch getrocknet[2]). Schon hierbei erhöhten sich die Kohlenstoffzahlen beträchtlich, indem nach einander gefunden wurde:

C	67.93	68.16	68.67	68.11 pCt.
H	7.27	7.49	7.33	7.18 »
N	4.89	—	—	— »

Hierauf wurde noch bei 45° weiter getrocknet und in Intervallen von je einem Tage von Neuem analysirt. Die Base blieb dabei rein weiss. Es wurde nun gefunden:

	Gefunden			Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4$
C	69.39	69.11	69.33	69.30 pCt.
H	7.26	7.20	7.27	6.99 »
N	4.74	—	—	4.26 »

also fast genau die von der Theorie erforderten Zahlen, die, wie die 3 letzten Analysen zeigten, sich auch bei weiterem Trocknen nicht mehr änderten. An der Formel der Base und deren Zersetzungsgleichung bleibt daher kein Zweifel mehr. Dieser Begleiter des Cocaïns erscheint daher als ein Cocaïn, in welchem das Radical der Benzoësäure durch das einer isomeren Isatropasäure ersetzt ist. Es scheint mir daher nicht unzweckmässig, die amorphe Base als (γ oder δ) »Isatropylcocaïn« zu benennen. Berücksichtigt man das bei der Oxydation anderer amorpher Nebenalkaloïde des Cocaïns stets auftretende

[1]) Wahrscheinlich unter Verlust von Methylalkohol.

[2]) Es wurden nur die mittleren Fällungen der Base angewendet, und diese nach dem Vortrocknen auch noch mit Petroläther ausgezogen.

Bittermandelöl, so erscheint es nicht als unmöglich, dass in gleicher Weise auch Cinnamyl- und ähnliche Cocaïne als Begleiter des Cocaïns auftreten.

Ich beabsichtige demnächst einige Versuche zur Synthese des Isatropylcocaïns sowie einiger anderer Cocaïne mit variirten Säuren vorzunehmen.

Bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung bin ich von den HHrn. Dr. Grüne und Dr. Frankfeld aufs Eifrigste unterstützt worden, wofür ich denselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Nachschrift: Auch andre Nebenbasen des Cocaïns spalten, wie jetzt Dr. Giesel und ich festgestellt haben, mit Säuren leicht Ecgonin ab. Dr. Giesel und mir ist es auch gelungen, entgegen den Angaben von Merck[1]), Ecgonin in Benzoylecgonin zu verwandeln, so dass man auf diesem Wege und mit Zuhülfenahme der von Einhorn[2]) angegebenen Methode zur Ueberführung von Benzoylecgonin und Cocaïn vielleicht bald auch technisch vom Ecgonin zum Cocaïn wird gelangen können.

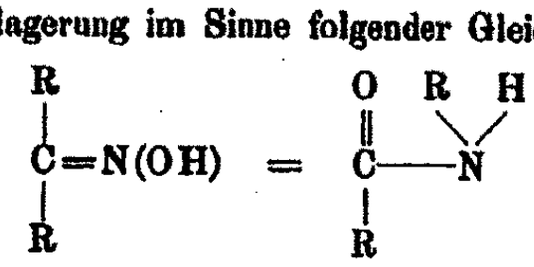
Organisches Laboratorium der technischen Hochschule
zu Berlin.

---

437. P. Wegerhoff: Ueber die Umlagerung von Phenanthrenchinonmonoxim.

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

Bekanntlich erleiden Ketoxime unter dem Einflusse geeigneter Agentien eine Umlagerung im Sinne folgender Gleichung:



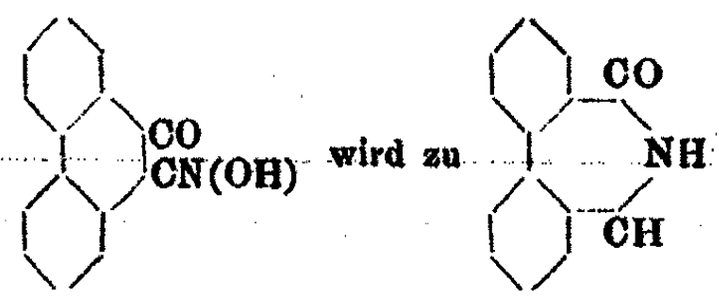
Diese Umlagerung ist von Beckmann entdeckt und bisher von ihm an den Oximen mehrerer einfacher Ketone nachgewiesen worden[3]).

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2952.
[2]) Diese Berichte XXI, 47.
[3]) Diese Berichte XIX, 988; XX, 1507, 2580.

Auch Diketone verhalten sich analog. Wie früher mitgetheilt worden ist[1]), habe ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. Beckmann unternommen, das Monoxim des Phenanthrenchinons darauf hin zu prüfen. Dieses Oxim bietet, ausser seiner Eigenschaft als Derivat eines Diketons, noch ein besonderes Interesse für seine Untersuchung, indem sich darin die Oximidogruppe an einem sechsgliedrigen Kohlenstoffring befindet.

Bei einer normalen Umlagerung des Phenanthrenchinonmonoxims durfte die Entstehung von Diphenimid erwartet werden, unter Sprengung des sechsgliedrigen Ringes und Ueberführung desselben in einen neuen, siebengliedrigen[2]). Aus nachstehendem Schema wird dies erhellen:



Das Experiment hat nun in der That diese Ansicht bestätigt.

Man erhält das Diphenimid aus dem Phenanthrenchinonmonoxim durch

Umlagerung vermittelst Salzsäure

unter Befolgung der von Beckmann angegebenen Methode[3]) nach ungefähr dreistündigem Erhitzen auf ca. 140°. Es stellt farblose, glänzende, in Alkohol schwer, in Wasser nicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 215° dar. Bemerkenswerth ist seine leichte Ueberführbarkeit in Diphenaminsäure und Diphenamid durch Anlagerung eines Moleküls Wasser bezw. eines Moleküls Ammoniak. Die Diphenaminsäure schmilzt bei 187—188°, das Diphenamid zeigt denselben Schmelzpunkt wie das Imid, in welches es im Moment des Schmelzens unter Ammoniakverlust übergeht. Beide sind in heissem Wasser löslich.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 516.

[2]) Bereits früher haben sowohl Beckmann wie H. Goldschmidt gelegentlich ihrer Arbeiten über Menthoxim bezw. Carvoxim die Bildung eines siebengliedrigen Ringes aus einem sechsgliedrigen in dieser Weise vermuthet. (Vergl. die Inauguraldissertationen von Mehrländer, Leipzig 1887, und Kisser, Basel 1887, sowie Goldschmidt und Kisser, diese Berichte XX, 2078.)

[3]) Diese Berichte XX, 2580.

Das bisher nicht bekannte Imid der Diphensäure habe ich, ebenso wie seine hier angeführten Derivate zum Vergleich auf anderen Wegen, über die ich später berichten werde, dargestellt und mit dem durch Umlagerung erhaltenen völlig übereinstimmend gefunden.

Umlagerung vermittelst concentrirter Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure ist gleichfalls im Stande das Phenanthrenchinonmonoxim umzulagern und zwar während einer etwa einstündigen Einwirkung bei 100°. Aber das entstehende Product ist nicht das zu erwartende Diphenimid, sondern das bisher nicht beschriebene Amid der kürzlich von Gräbe und Aubin[1]) entdeckten Diphenylenketoncarbonsäure.

Dieses Amid, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} CO \\ CONH_2 \end{matrix}$, krystallisirt aus absolutem Aethylalkohol in feinen, hellgelben, seidegläuzenden Nädelchen vom Schmelzpunkte 225°, verbunden mit ½ Molekül Krystallalkohol, und lässt sich durch Behandlung des Chlorides der Diphenylenketoncarbonsäure mit trocknem Ammoniakgase synthetisch gewinnen. Ich habe es ferner aus Diphenimid durch concentrirte Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten.

Aus letzterer Bildungsweise geht hervor, dass die Schwefelsäure auf das Phenanthrenchinonmonoxim in ganz normaler Weise umlagernd eingewirkt hat und dass die schliessliche Entstehung des Diphenylenketoncarbonsäureamids nur als die Folge eines durch die anhydrisirende Wirkung der Schwefelsäure hervorgerufenen secundären Processes anzusehen ist.

Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken ebenfalls umlagernd auf das Oxim ein.

Ausser dem Dioxim des Phenanthrenchinons habe ich auch noch die Oxime des Diphenylenketons und des Anthrachinons, bei deren Umlagerung ähnliche Ringerweiterungen stattfinden müssen, zum Gegenstand analoger Versuche gemacht, die zur Zeit noch im Gange sind.

Der ausführliche Bericht mit analytischen Belegen wird später erscheinen.

Leipzig. Zweites chemisches Laboratorium.

---

[1]) Diese Berichte XX, 848.

438. H. Strache: Zur Kenntniss des Propylendiamins und des Trimethylendiamins.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die aromatischen Orthodiamine bilden mit Säuren, Aldehyden, Orthodiketonen und Ketonsäuren durch hohe Beständigkeit ausgezeichnete Condensationsproducte, die Anhydrobasen, Aldehydine und Chinoxaline.

A. Mason[1]) zeigte vor nicht langer Zeit, dass das Aethylendiamin, wenigstens in zahlreichen Fällen, ganz nach demselben Schema wie die Orthodiamine reagirt, aber es entstehen fast insgesammt sehr veränderliche Körper; sie zersetzen sich, abgesehen vom Product aus Aethylendiamin und Phenanthrenchinon, sehr leicht mit Säuren und zum Theil schon mit Wasser in die Ausgangssubstanzen.

Bei der Einwirkung von Eisessig und von Ameisensäure auf Aethylendiamin erhielt Mason übrigens keine den aromatischen Anhydrobasen entsprechende Verbindungen, sondern blos diacetylirtes, bezw. diformylirtes Aethylendiamin.

Von den Derivaten der unmittelbar auf das Aethylendiamin folgenden Basen, des Propylendiamins, sowie seines Isomeren, des Trimethylendiamins, sind bisher nur wenige bekannt geworden[2]). Auf Veranlassung des Hrn. Professor Dr. V. Merz habe ich daher unternommen, einige dieser Körper darzustellen, sowie einige Condensationen der isomeren Diamine mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren durchzuführen, um daraus ersehen zu können, inwieweit die Reactionen analog denen des Aethylendiamins verlaufen und welchen Einfluss die Stellung der beiden Amidogruppen zu einander auf den Verlauf der Reaction und auf den Charakter des Productes ausübt.

Propylendiamin und Dipropylendiamin.

Ein Versuch hatte gezeigt, dass Propylenbromid von wässrigem Ammoniak bei 150° kaum angegriffen wird; ich habe daher das Propylendiamin nach Hofmann[3]) mittelst alkoholischem Ammoniak dargestellt und erhielt ein zwischen 107 und 120° siedendes Product, dessen Gehalt an freier Base nur ca. 30 pCt. betrug; für die Mehrzahl der folgenden Versuche genügte diese Concentration, in einigen Fällen

[1]) Diese Berichte XIX, 112; XX, 267; Inaug.-Dissert. Zürich 1886.

[2]) Lellmann u. Würthner, Ann. Chem. Pharm. 228, 199; E. Fischer u. Koch, Ann. Chem. Pharm. 232, 222.

[3]) Diese Berichte VI, 308.

entwässerte ich mit Aetzkali und schliesslich mit metallischem Natrium; die Base siedete dann bei 117—120°.

Im Allgemeinen konnte ich die Angaben Hofmann's über die Eigenschaften des Propylendiamins vollkommen bestätigen, doch möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass das salzsaure Salz einen Schmelzpunkt von 220° zeigte, während ihn Hofmann als wenige Grade über 100° gelegen angiebt.

Aus den höher siedenden Antheilen (200—350°) des aus Propylenbromid und alkoholischem Ammoniak bei 100° entstehenden Productes konnte ich eine zwischen 203 und 207° siedende Base abscheiden, in welcher ich ein secundäres Propylendiamin vermuthete. Eine Analyse des frisch destillirten Körpers wies auf ein Hydrat des Dipropylendiamins hin.

	Ber. für $C_6H_{14}N_2+H_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	54.54	54.78 pCt.
Wasserstoff	12.12	12.79 »

Diese Substanz stellt ein schwach gelblich gefärbtes, nicht leicht bewegliches, äusserst hygroskopisches Oel dar, das mit Wasser, Alkohol und Benzol in jedem Verhältnisse mischbar ist. Sie kann als ein Ammoniumhydrat des Dipropylendiamins oder Lupetazins (Dimethylpiperazins) betrachtet werden:

$$NH<\begin{matrix}C_2H_3(CH_3)\\C_2H_3(CH_3)\end{matrix}>NH$$

Aetzkali und Baryumoxyd zerlegen das Hydrat nicht; bei der Destillation mit Natrium tritt tiefgreifende Zersetzung ein. Das salzsaure Salz und Platindoppelsalz konnten nur als Syrup erhalten werden. Jodmethyl verbindet sich energisch mit der Base; concentrirte Chromsäurelösung oxydirt dieselbe auch in der Siedehitze nicht.

Diacetylpropylendiamin, $C_3H_6(NH.C_2H_3O)_2$.

Diese Verbindung entsteht bei Zusatz eines grosses Ueberschusses von Essigsäureanhydrid zu wässrigem Propylendiamin; nach dem Abdestilliren bis 350° und Erkalten erhält man im Rückstande braune nadelige Krystalle. Diese wurden in Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und schliesslich in schneeweissen, glänzenden zerfliesslichen Nadeln erhalten.

Schmelzpunkt der Acetylverbindung 138—139°. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, nicht in Aether und Ligroïn.

Analyse:

	Ber. für $C_7H_{14}N_2O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	53.16	53.08 pCt.
Wasserstoff	8.86	8.80 »

Dibenzoylpropylendiamin, $C_3H_6(NH.C_7H_5O)_2$.

Bei vorsichtigem Zusatz eines grossen Ueberschusses von Benzoylchlorid zu wässrigem Propylendiamin und einigem Erhitzen unter Rückfluss entsteht ein bräunlicher Krystallbrei. Das überschüssige Chlorid und entstandene Benzoësäure werden durch anhaltendes Digeriren mit concentrirter Sodalösung entfernt, der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt und entfärbt.

Nahezu farblose Krystallkörner. Schmelzpunkt 192—193°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Benzol, leichter in warmem Benzol, sehr leicht in Alkohol.

Analysenresultate:

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	72.34	72.44 pCt.
Wasserstoff	6.38	6.45 »

Propylenoxamid und Propylenoxaminsäure,

$$\begin{array}{l} CO-NH \\ | \qquad\quad > C_3H_6 \\ CO-NH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CO-NH-C_3H_6-NH_2 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Vermischt man alkoholische Lösungen des Propylendiamins und von Oxalsäuremethylester, so bildet sich sofort ein weisser, voluminöser, flockiger Niederschlag, welchen ich gesondert, mit warmem Alkohol ausgesogen und bei 120° getrocknet habe.

Seine Analyse ergab beträchtlich weniger Kohlenstoff, als das Propylenoxamid verlangt und wird eine starke Einmischung von Propylenoxaminsäure hierdurch wahrscheinlich gemacht. Versuche, die angenommenen zwei Körper zu trennen, hatten, da sich das Präparat in Alkohol sehr wenig und in anderen üblichen Lösungsmitteln fast gar nicht löste, keinen Erfolg; dagegen wird das Oxamid durch längeres Kochen mit vielem Wasser völlig in Propylenoxaminsäure verwandelt und gelöst.

Eine Analyse des weissen, anscheinend amorphen Verdampfungsrückstandes dieser Lösung gab annähernd stimmende Resultate.

	Ber. für $C_5H_{10}N_2O_3$	Gefunden
Kohlenstoff	41.09	41.98 pCt.
Wasserstoff	6.85	6.72 »

In Alkohol ist die Säure etwas leichter löslich als Propylenoxamid; die wässrige Lösung wird durch Silbernitrat flockig weiss gefällt.

Propylensuccinimid,

$$C_2H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-C_3H_6-N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_2H_4.$$

Propylendiamin und Bernsteinsäureanhydrid im Verhältnisse von 1 : 2 Molekülen zusammengebracht wirken unter starker Temperaturerhöhung auf einander ein und es entsteht eine dickflüssige Masse,

welche behufs sicherer Durchführung der Reaction 2 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt wurde. Das nach dem Erkalten durchsichtige, zähe, fadenziehende Product zeigte schlechte Krystallisationsverhältnisse, da es aus den benutzten Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Benzol) als dicker Syrup zurückblieb und erst nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrte.

Ich musste mich daher damit begnügen, etwa vorhandene Bernsteinsäure durch Erhitzen im luftverdünnten Raume bis 300° zu entfernen. Den braunen Rückstand entfärbte ich in benzolischer Lösung mit Thierkohle.

Die beim Abdunsten des Benzols erhaltene, schliesslich krystallinisch gewordene Substanz schmolz von 98—100°.

Ihre Analyse ergab für die Formel $C_{11}H_{14}N_2O_4$ des Propylensuccinimids sprechende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	55.46	56.09 pCt.
Wasserstoff	5.88	6.05 »

Durch überschüssiges kaltes Barytwasser geht das Succinimid klar in Lösung, aber beim Kochen scheidet sich bernsteinsaurer Baryt aus. In ähnlicher Weise zersetzend wirkt auch verdünnte, warme Schwefelsäure.

Condensationsproducte des Propylendiamins.

Dibenzylidenpropylendiamin, $C_3H_6(N = CH . C_6H_5)_2$.

Das beim Zusammenbringen von Propylendiamin und Benzaldehyd entstehende dicke Oel wurde mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen, entwässert, dann wieder gesondert und bei 100° getrocknet.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2$	Gefunden
Kohlenstoff	81.60	81.84 pCt.
Wasserstoff	7.20	7.06 »

Die Benzylidenverbindung bildet ein gelbliches, mit Alkohol, Aether, Benzol mischbares, in Wasser unlösliches Oel, das sich nicht destilliren lässt. Durch Mineralsäuren wird sie in ihre Componenten gespalten.

Propylendiamin und Acetophenon.

Derivat: $C_3H_6\left(N = C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_2$

Obige Substanzen wirken erst beim Erhitzen unter Verschluss auf 200° auf einander ein. Bei der Destillation des Röhreninhaltes gingen zuerst Wasser, dann unverändertes Propylendiamin und Acetophenon über, endlich folgte bei 350—370° ein rothes Oel, das seiner

geringen Menge halber nicht weiter gereinigt werden konnte, weshalb auch die Analyse nur mangelhaft auf obige Formel stimmte.

Salzsäure regenerirt aus dem Condensationsproducte Propylendiamin und nebenbei entsteht ein braunes Harz.

Propylendiamin und Acetessigester.

Propylendi-β-amido-α-crotonsäureester:

$$C_3H_6(NH-C(CH_3)=CH.COOC_2H_5)_2$$

Acetessigester und Propylendiamin vereinigen sich unter Erwärmung und Ausscheidung von Wasser. Die Reinigung des entstandenen Oeles musste sich auf das Vertreiben des überschüssigen Acetessigesters mit Wasserdampf und Waschen mit Wasser beschränken. Nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome bei 115—120° zeigte das Product die folgende Zusammensetzung:

	Ber. für $C_{15}H_{26}N_2O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	60.40	61.07 pCt.
Wasserstoff	8.70	8.71 »

Der bräunlich gefärbte, ölige Ester erstarrt nicht bei —15°, ist nicht unzersetzt destillirbar und löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, dagegen nicht in Wasser.

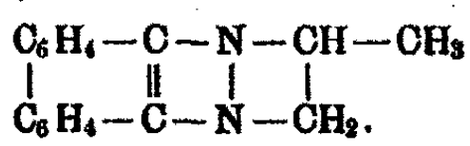
Beim Eindampfen mit Salzsäure tritt Zerlegung in Propylendiamin und Acetessigester ein.

Propylendiamin und Phenanthrenchinon.

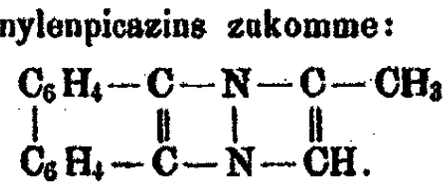
Bringt man überschüssiges, wässriges Propylendiamin zu einer kochenden alkoholischen Lösung von Phenanthrenchinon, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich dunkler. Nach dem Einengen scheiden sich beim Erkalten gelbliche, seideglänzende Nadeln ab. Aus der Mutterlauge lassen sich noch weitere gleiche Krystalle gewinnen, schliesslich hinterbleibt ein rothbrauner Syrup.

Durch Umkrystallisiren der Substanz aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man rein weisse, dünne, biegsame Nadeln, die bei 127—128° schmelzen.

Ich glaubte, diesen Körper als ein Xenylendihydropicazin (Xenylenmethyl-dihydropyrazin) betrachten zu können:



Vier Analysen nöthigten jedoch zu der Annahme, dass der Körper zwei Wasserstoffatome weniger enthalte und ihm somit wahrscheinlich die Formel eines Xenylenpicazins zukomme:



Analysenresultate:

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Mittel
Kohlenstoff	83.60	83.21	—	83.36	83.39 pCt.
Wasserstoff	4.91	4.96	—	4.79	4.89 »
Stickstoff	—	—	11.44	—	11.44 »
					99.72 pCt.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2$	für $C_{17}H_{12}N_2$
Kohlenstoff	82.93	83.60 pCt.
Wasserstoff	5.69	4.92 »
Stickstoff	11.38	11.48 »
	100.00	100.00 pCt.

Die Ausbeute an dieser Substanz betrug 86 pCt. der theoretisch erreichbaren.

In Benzol und Chloroform ist sie sehr leicht, in heissem Alkohol leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Gegen Säuren ist das Condensationsproduct durchaus beständig. Aus seiner Lösung in heisser concentrirter Salzsäure scheidet sich ein salzsaures Salz in Nadeln ab, welches aber durch Wasser, Alkohol, beim Erwärmen und auch bald an der Luft unter Austritt von Chlorwasserstoff zersetzt wird. Aus der dunkelrothen Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird das Picazinderivat durch Wasser unverändert gefällt. Auch aus heisser concentrirter Salpetersäure krystallisirt es ohne Veränderung; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° tritt Verschmierung ein.

Chromsäure bewirkt in der essigsauren Lösung eine theilweise Oxydation zu Kohlendioxyd und Wasser, theilweise bleibt die Verbindung unverändert.

In Jodmethyl löst sie sich, ohne sich mit ihm zu verbinden.

Bei Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zur heissen alkoholischen Lösung fällt ein Doppelsalz $(C_{17}H_{12}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ aus. Dasselbe ist stark hygroskopisch und spaltet leicht Chlorwasserstoff ab; daher konnten keine guten Analysenresultate erhalten werden. Bei 240° sintert es unter Zersetzung zusammen, ohne zu schmelzen.

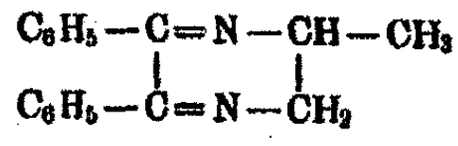
Es ist mir nicht gelungen, dem Picazinderivat durch Behandeln mit Natrium in alkoholischer Lösung Wasserstoff zuzuführen.

Propylendiamin und Benzil.

Benzil reagirt in kochender alkoholischer Lösung leicht mit Propylendiamin. Nach Zusatz von warmem Wasser scheidet sich beim Erkalten das Condensationsproduct als schwach bräunlich gefärbte, krystallinische Substanz aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt

bildet es nahezu weisse, feine Nädelchen, die bei 111—112° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Die Analyse stimmte auf die erwartete Formel:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	82.26	81.81 pCt.
Wasserstoff	6.45	6.25 »

Säuren zersetzen das Condensationsproduct leicht in die Ausgangssubstanzen; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, Wasser fällt hieraus Benzil.

Trimethylendiamin.

Das Trimethylendiamin wurde nach Fischer und Koch[1]) aus Trimethylenbromid dargestellt. Die mit Aetzkali getrocknete Base siedete bei 125—140°; in einzelnen Fällen wurde zur vollkommenen Entwässerung Baryumoxyd angewendet. Ausbeute an wasserfreier Base 22—25 pCt. der theoretischen Menge.

Als Nebenproduct erhielt ich eine hochsiedende Base, welche in der Vorlage gelatinartig gestand. Aus ihrer Lösung in Salzsäure fällt Alkohol ein krystallinisches, zerfliessliches salzsaures Salz. Die aus der ganz concentrirten, wässrigen Lösung des letzteren durch festes Kalihydrat abgeschiedene Base erstarrt erst nach einigen Tagen zu einer sich fettig anfühlenden, braunen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol mitunter in gelblichen, meistens jedoch in bräunlich gefärbten, zerfliesslichen Nädelchen erhalten wurde. Die Verbindung siedet weit über 350°.

Das Analysenergebniss mit frisch destillirtem Präparat lässt auf die Formel $2\,C_6H_{14}N_2 + H_2O$ eines Hydrats des secundären Trimethylendiamins schliessen, aber nach dem hohen Siedepunkt zu urtheilen, muss ein anderer polymerer Körper entstanden sein.

	Ber. für $C_{12}H_{30}N_4O$	Gefunden
Kohlenstoff	58.54	58.14 pCt.
Wasserstoff	12.19	12.55 »

Der basische Körper ist in allen Solventien leicht löslich, riecht eigenthümlich, schwach an Ammoniak erinnernd und bildet bei + 25° ein dickes, beinahe farbloses Oel, das bei niederen Temperaturen in

[1]) Diese Berichte XVII, 1799.

weichen Nädelchen, die sich schon unter gelindem Drucke verflüssigen, erstarrt.

Das schwefelsaure oder salzsaure Salz wird durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base als zerfliesslicher, weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten.

Oxalsäureester erzeugt in obiger Lösung einen gallertartigen, schwach braungelb gefärbten, in Alkohol, Aether, Benzol unlöslichen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag, der nach dem Trocknen gegen 195° unter Aufschäumen schmilzt.

Diacetyltrimethylendiamin, $C_3H_6(NH.C_2H_3O)_2$.

Trimethylendiamin wird nach und nach bis zum starken Ueberschuss mit Essigsäureanhydrid versetzt, längere Zeit damit gekocht und dann vom Ueberschuss durch Destillation befreit.

Der bräunliche Rückstand erstarrt allmählisch krystallinich. Ich habe ihn aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und so in nahezu weissen, concentrisch vereinigten Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 79°; Spuren von Feuchtigkeit erniedrigen denselben bedeutend.

Analyse:

	Ber. für $C_7H_{14}N_2O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	53.16	53.08 pCt.
Wasserstoff	8.87	8.83 »

Es war also die erwartete Diacetylverbindung entstanden.

In Wasser ist sie sehr leicht, in Alkohol und Chloroform leicht löslich, schwerer in heissem Benzol und nicht löslich in Aether und Petroläther.

Dibenzoyltrimethylendiamin, $C_3H_6(NH.C_7H_5O)_2$.

Beim Mischen des Diamins mit überschüssigem Benzoylchlorid tritt lebhafte Erwärmung ein; die Einwirkung wird durch Erhitzen vervollständigt. Das erkaltete Reactionsproduct bildete eine braune, anscheinend Krystalle enthaltende Masse. Diese wird zur Entfernung des überschüssigen Chlorids mit concentrirter Sodalösung anhaltend digerirt. Durch Umkrystallisiren des dunklen Rückstandes aus Benzol erhält man ein weisses, feinkörnig krystallinisches Pulver. Dessen Schmelzpunkt 147—148°.

Die neue Benzoylverbindung löst sich nicht in Wasser, etwas in kaltem und mässig in heissem Benzol, aber leicht in Alkohol und in Chloroform.

Analyse:

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	72.34	71.73 pCt.
Wasserstoff	6.38	6.36 »

Trimethylenoxamid, $C_3H_6<^{NH}_{NH}>C_2O_2$.

Die Lösung von Oxalsäureester in Alkohol wird durch überschüssiges, alkoholisches Trimethylendiamin unter Wärmeentwickelung voluminös, weiss gefällt. Nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol und schliesslichem Trocknen bildet der Niederschlag ein weisses, amorphes Pulver, das sich gegen 250° bräunt, ohne zu schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. ist es unlöslich; vom Wasser wird es erst nach langem Kochen, und auch dann nicht vollständig aufgenommen. Die Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag und enthält wahrscheinlich Trimethylenoxaminsäure.

Da keine genügende Reinigung des Trimethylenoxamids möglich war, so fiel dessen Analyse nicht befriedigend aus und wurde der Kohlenstoffgehalt gegenüber der theoretischen Menge um 2 pCt. zu niedrig gefunden.

Condensationsproducte des Trimethylendiamins.

Trimethylendiamin und Bittermandelöl oder Acetophenon wirken direct auf einander ein, besonders leicht die zwei ersten Substanzen; schliesslich wurde erwärmt. Die Reactionsproducte bildeten ölige, in Wasser unlösliche, in Weingeist, Aether, Benzol u. s. w. leicht lösliche Körper, welche sich beim Destillationsversuch zersetzten. Hinlängliche Reinigung war unter diesen Umständen nicht möglich und die Analysenresultate fielen daher mangelhaft aus. Ohne Zweifel jedoch waren die erwarteten Verbindungen:

$$C_3H_6(N=CH.C_6H_5)_2 \quad \text{und} \quad C_3H_6\left(N=C<^{C_6H_5}_{CH_3}\right)_2$$

entstanden.

Durch Mineralsäuren wurden obige Producte sofort in die Ausgangssubstanzen zersetzt.

Trimethylendiamin und Phenanthrenchinon.

Ich erwartete, dass sich Trimethylendiamin in ähnlicher Weise wie Propylendiamin mit Phenanthrenchinon condensire; dies ist jedoch nicht der Fall.

Das mit Alkohol und schwach überschüssigem Diamin versetzte Diketon ging beim Erhitzen unter Dunkelfärbung bald in Lösung, sodann schied sich ein gelbes, krystallinisches Pulver aus; die davon getrennte und eingeengte Flüssigkeit setzte nicht wieder solches Pulver ab, sondern hinterliess einen braunen, nicht krystallisirbaren Syrup.

Versuche, den gelben Körper umzukrystallisiren und zu reinigen, zeigten, dass er sich beim Eindampfen seiner Lösungen unter Annahme syrupöser Beschaffenheit leicht verändert.

Am besten wird die zerriebene Verbindung mit Alkohol zum beginnenden Sieden erhitzt und mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt. Sie löst sich dann leicht mit dunkel smaragdgrüner Farbe. Auf Zusatz von Wasser fällt ein citronengelb gefärbtes Pulver, welches gut gewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

Diese Substanz erwies sich als ganz natriumfrei. Sie löste sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, reichlicher in Benzol. Im Luftbade begann sie von etwa 120° an sich dunkel zu färben, im Schmelzröhrchen erst bei viel höherer Temperatur, war aber auch bei 250° noch nicht geschmolzen.

Aus nachstehenden Analysen zweier Präparate von verschiedener Darstellung berechnet sich als einfachste Formel $C_{26}H_{17}NO_2$.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Kohlenstoff	82.91	—	—	82.95	83.63	—	pCt.
Wasserstoff	4.32	4.31	—	4.48	4.50	—	»
Stickstoff	—	—	3.33	—	—	3.78	»

	Berechnet		Gefunden im Mittel.
C_{26}	312	83.20	83.16 pCt.
H_{17}	17	4.53	4.40 »
N	14	3.73	3.56 »
O_2	32	8.54	(8.88 »)
	375	100.000	100.00 pCt.

Es ist mir nicht gelungen, über die Constitutionsformel dieses Körpers Aufschluss zu erhalten. Von wässerigen Alkalien wird er nicht gelöst, auch nicht von Säuren, aber diese färben ihn dunkel, besonders schön und zwar ganz intensiv violett in seiner alkoholischen Lösung. Die Färbung lässt sich bei einer Verdünnung im Verhältnisse 1:1000000 noch deutlich erkennen und verschwindet bei Zusatz von Wasser unter Ausscheidung graugrüner Flocken.

Auch nur aus reinem Alkohol umkrystallisirte Substanz zeigt erwähnte Farbenreaction ebenso intensiv, wie das unter Zusatz von Natronlauge gereinigte Präparat.

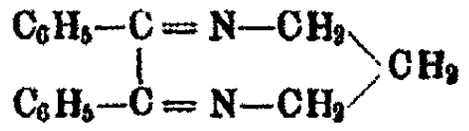
Andere Veränderungen traten mit Salzsäure auch bei 200° noch nicht ein.

Trimethylendiamin und Benzil.

Benzil wurde mit etwas Alkohol angefeuchtet und mit viel überschüssigem wasserfreiem Trimethylendiamin anhaltend auf 110° erhitzt. Der flüssige Inhalt des Versuchsrohres schied mit Wasser ein gelbes Oel ab, welches ich abgewaschen, in Aether gelöst, mit Chlorcalcium entwässert, wieder gesondert und schliesslich auf ca. 120° erhitzt habe.

Ich erhielt beim Erkalten eine rothbraune, durchsichtige, glasartig erstarrte Masse, welche gegen 72° erweichte, aber erst bei 80° vollständig geschmolzen war. Durch Weingeist, Aether, Benzol u. s. w. wird dieser Körper leicht aufgenommen, aber er krystallisirt aus keinem der Lösungsmittel, sondern scheidet sich beim Abdampfen derselben dick syrupös aus.

Das Analysenergebniss mit der glasigen Masse stimmte, da sich diese nicht weiter reinigen liess, auch nur annähernd auf die vorausgesetzte Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	82.26	80.66 pCt.
H	6.45	6.30 »

Durch kalte Salzsäure wird das Benzilderivat apfelgrün gefärbt; beim Kochen entsteht ein dunkles Harz, aus dem ich kein Benzil isoliren konnte.

Zusammenfassung.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass das Propylendiamin und Trimethylendiamin mit Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl keine den aromatischen Anhydrobasen entsprechenden Condensationsproducte liefern, sondern glatt in diacetylirte und dibenzoylirte Derivate $C_3H_6(NH.C_2H_3O)_2$ und $C_3H_6(NH.C_7H_5O)_2$ übergehen. Es sind farblose, krystallisirende Substanzen.

Schmelzpunkte	Aethylen-	Propylen-	Trimethylendiamins
des diacetylirten	167—168°	138—139°	79°
dibenzoylirten .	Unbekannt	192—193°	147—148°.

Oxalsäuremethylester und Propylendiamin oder Trimethylendiamin bilden in alkoholischer Lösung weisse, amorphe Niederschläge, nach Analysenausweis Gemische der Oxalyldiamine mit Oxalylaminsäuren. Durch Kochen mit Wasser gehen erstere Substanzen in letztere über.

Das Succinylderivat des Propylendiamins aus Bernsteinsäureanhydrid und dem Diamin dargestellt $\left(C_2H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>N\right)_2C_3H_6$ bildet eine weisse krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 98—100°. Diese wird von Säuren und Basen, unter Bildung zuletzt von Bernsteinsäure, unschwer zersetzt.

Das Propylendiamin und Trimethylendiamin condensiren sich mit Bittermandelöl und Acetophenon zu öligen Körpern, deren vollständige

Reinigung nicht möglich war, weshalb die Analysenresultate von den theoretischen Werthen für die Formeln $C_3H_6(N=C_7H_6)_2$ und $C_3H_6\left(N=C<\begin{smallmatrix}C_6H_5\\CH_3\end{smallmatrix}\right)_2$ beträchtlich abweichen.

Auch das Product des Propylendiamins mit Acetessigester $C_3H_6\left(NH.C<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH.COOC_2H_5\end{smallmatrix}\right)_2$ liess sich nur als Oel erhalten.

Durch Mineralsäuren werden alle eben erwähnten Derivate der beiden Diamine leicht in die Ausgangssubstanzen zersetzt. Sie erinnern in solcher Beziehung an die correspondirenden Abkömmlinge des Aethylendiamins, welche aber insgesammt fest sind und gut krystallisiren.

Phenanthrenchinon und Propylendiamin condensiren sich zu einer, weisse Nadeln bildenden, schwach basischen und übrigens ganz säurefesten Substanz. Das Analysenresultat stimmte unerwarteter Weise am besten nicht auf zweifach hydrirtes Xenylenpicazin, sondern auf die unhydrirte Verbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C-N-C.CH_3 \\ \quad | \qquad\;\; \| \quad\; | \quad\;\; \| \\ C_6H_4-C-N-CH. \end{array}$$

Das Trimethylendiamin bildet mit Phenanthrenchinon einen gelben, pulverig krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $C_{26}H_{17}NO_2$, welcher bei 250° noch nicht schmilzt und den Säuren in seiner alkoholischen Lösung intensiv violett färben.

Das Product der Einwirkung von Benzil auf Propylendiamin krystallisirt in weissen Nädelchen, jenes auf Trimethylendiamin ist ein amorpher, glasiger Körper. Formel übereinstimmend: $\begin{smallmatrix}C_6H_5.C=N\\C_6H_5.C=N\end{smallmatrix}>C_3H_6$.

Nur die Propylenverbindung wird durch Säuren glatt gespalten.

Schmelzpunkte der Condensationsderivate vom Benzil mit:

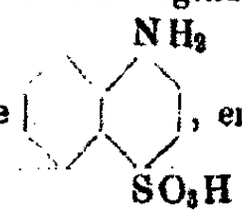
Aethylen-	Propylen-	Trimethylendiamin
160—161°	111—112°	72—80°.

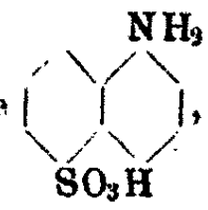
Nach diesen und früher angeführten Schmelzpunkten scheinen die Abkömmlinge des Propylendiamins niedriger zu schmelzen als diejenigen des Aethylendiamins, aber höher als diejenigen der Trimethylenbase.

439. R. Hirsch: Ueber eine neue α-Naphtylamin-monosulfosäure.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor etwa 2 Jahren begann O. N. Witt[1]) die Sichtung des Materials, welches über die verschiedenen vom α-Naphtylamin sich ableitenden Monosulfosäuren vorliegt, und veröffentlichte Versuche, welche die Individualität der beiden folgenden Säuren feststellen:

1. Naphtionsäure  , erhalten von Piria durch Reduction von Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfid, von Schmidt und Senaal durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf α-Naphtylamin, von Nevile und Winther durch den sogenannten Backprocess, von Witt durch Erhitzen von Naphtylamin mit 5 Theilen Schwefelsäure bis zur Löslichkeit des Gemisches in Alkalien.

2. Naphtalidinsulfosäure  , erhalten von Laurent und von Cleve durch Reduction von jener Nitronaphtalinsulfosäure, welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitronaphtalin als Hauptproduct erhalten wird; von Witt durch Einwirkung kalter rauchender Schwefelsäure auf salzsaures α-Naphtylamin.

Dass die auf diese Weise erhaltenen Säuren identisch seien, wurde von Witt vermuthet und von Erdmann[2]) und Mauzelius[3]) nachgewiesen.

Die Nitronaphtalinsulfosäure, deren Reductionsproduct die Naphtalidinsulfosäure ist, entsteht als Hauptproduct bei der Sulfirung von Nitronaphtalin und bei der Nitrirung von α-Naphtalinsulfosäure. Bei letzterer Reaction bildet sich jedoch eine isomere Nitronaphtalinsulfosäure, deren Isolirung Mensching zuerst gelungen ist. Bei der Reduction geht dieselbe in eine

3. α-Naphtylamin-α-monosulfosäure  über, deren Constitution von G. Schultz[4]) festgestellt worden ist.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 55 und 578.
[2]) Diese Berichte XX, 3185.
[3]) Diese Berichte XX, 3401.
[4]) Diese Berichte XX, 3161.

Drei Alphanaphthylaminbetamonosulfosäuren sind von Cleve und dessen Schülern erhalten worden. Bei der Nitrirung von Naphtalinbetasulfosäure bilden sich mehrere Nitronaphtalinsulfosäuren, welche in die Barytsalze verwandelt und durch deren verschiedene Löslichkeit getrennt werden. Das schwerlösliche Barytsalz entspricht einer Säure, welche als β-Nitronaphtalinsulfosäure bezeichnet wird und von Palmaer [1]) als Nebenproduct der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Nitronaphtalin aufgefunden wurde. Durch Reduction mit Schwefelammonium wurde daraus von Cleve die

4. α-Naphtylamin-β-monosulfosäure erhalten, welche in Beilstein's Handbuch (2. Auflage, Seite 406) fälschlich als β-β-säure beschrieben worden ist.

Neben dieser Nitronaphtalinsulfosäure fand Cleve bei der Nitrirung von Naphtalin-β-sulfosäure noch zwei isomere Säuren, von denen die eine ϑ-Säure genannt wird und ebenfalls von Palmaer durch Sulfirung von Nitronaphtalin dargestellt wurde. Die aus derselben durch Reduction entstehende

5. α-Naphtylamin-ϑ-monosulfosäure ist von Hrn. Cleve untersucht, indess noch nicht beschrieben worden. Dasselbe gilt von der

6. α-Naphtylamin-γ-monosulfosäure.

Die letzte noch fehlende Isomere, welche ich

7. α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure genannt habe, konnte ich durch Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure auf Naphtionsäure und Naphtalidinsulfosäure darstellen.

Wird α-Naphtylamin mit 5 Theilen concentrirter (nicht rauchender) Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, als bis zur Alkalilöslichkeit des Gemisches erforderlich ist, so beobachtet man nach wenigen Stunden eine Abnahme der Fällbarkeit durch Wasser. Nach 8—10 Stunden erscheint der Niederschlag, der beim Eingiessen des Sulfirungsgemisches in die 5fache Menge Wassers erhalten wird, erst nach längerer Zeit, besteht auch nur zum kleinsten Theil aus Naphtionsäure, was schon daraus hervorgeht, dass er nach dem Diazotiren und Kochen mit Salpetersäure kein Dinitronaphtol mehr liefert. Werden die erhaltenen Sulfosäuren in die Barytsalze übergeführt, so zeigt eine Baryumbestimmung, dass nur ein kleiner Theil derselben in Di- oder Trisulfosäure übergeführt sein kann. Der grösste Theil besteht aus einer neuen Naphtylaminmonosulfosäure. Handelt es sich um Darstellung derselben im Laboratorium, so ist ein 8—9stündiges Erwärmen auf die Temperatur 125—130° am zweckmässigsten.

Nach dieser Zeit wird das Sulfirungsgemisch in Wasser gegossen, und, ohne ein Auskrystallisiren der gebildeten Säure abzuwarten, in

[1]) Oefversigt of Kongl. Akademiens Förhandlingar 1887, 733.

das Kalksalz übergeführt, die filtrirte Lösung desselben eingedampft, bis das specifische Gewicht 1.12 erreicht ist, und mit der zur Umsetzung nothwendigen Menge Salzsäure versetzt. Nach 36 Stunden ist der grösste Theil der neuen Säure auskrystallisirt, und wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt. Versetzt man die Lösung des Kalksalzes mit nur soviel Salzsäure, als der vorhandenen Naphtionsäure entspricht, so fällt wesentlich diese aus und kann so von vornherein entfernt werden.

Die erhaltene Säure wird nun wiederholt mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wassers ausgekocht, und hierdurch leichter lösliche Säuren entfernt. Die Lösung derselben besitzt jedoch für die δ-Säure eine weit grössere Lösungsfähigkeit als reines Wasser, so dass man, will man nicht beträchtliche Verluste erleiden, genöthigt ist, die erhaltene Lösung immer wieder einzudampfen und von neuem zu krystallisiren.

Sobald die Säure soweit gereinigt ist, dass sich nur noch etwa 8 g im Liter siedenden Wassers auflösen (was sich durch Titriren der angesäuerten Lösung mit Nitrit leicht bestimmen lässt), beginnt dieselbe sich in den für sie charakteristischen Formen — rhombischen Tafeln, welche parallel zu den Seiten gestreift sind — auszuscheiden. Nun genügt ein 2—3maliges Umkrystallisiren aus Wasser, um sie durchaus rein zu erhalten.

Ich möchte bemerken, dass die Darstellung ihrer Salze, der Diazoverbindung u. s. w. nur mit der reinen Säure geschehen kann. Es ist auffallend, wie sehr geringe Mengen von Verunreinigungen die grosse Krystallisationsfähigkeit ihrer Abkömmlinge heruntersetzen.

Die reine α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure krystallisirt aus Wasser meistens in der oben beschriebenen Form (rhombischen Tafeln). Wird indess eine etwa einprocentige Lösung ihres Natriumsalzes in der Hitze mit Salzsäure versetzt, so scheidet die Säure sich bald in langen Nadeln ab, welche sich beim Erkalten allmählich wieder auflösen, und mehr oder weniger vollständig in jene Rhomben übergehen. Die Säure löst sich in etwa 150 Theilen siedenden und etwa 450 Theilen kalten Wassers, ist noch weniger löslich in Alkohol und gar nicht in Aether oder Benzol.

Dass dieselbe eine Monosulfosäure sei, wurde durch Titriren festgestellt. Es brauchen:

0.9675 g zum Neutralisiren 0.179 g Natronlauge, berechnet 0.179 g.

Zur Bildung der Diazoverbindung brauchen:

0.9675 g Säure 0.29 g Nitrit = 30 pCt., berechnet 30.9 pCt.

Das Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Wird eine Lösung dieser Salze mit Kochsalz gesättigt, so scheidet sich das Natriumsalz fast vollständig aus. In sehr schönen

und charakteristischen Krystallen wurde das Baryumsalz erhalten. Dasselbe gab nach dem Trocknen bei 120° die folgenden Zahlen:

0.431 g liefern 0.169 g Baryumsulfat = 39.2 pCt., berechnet 40.0 pCt.

Es ist in Wasser schwerlöslich und krystallisirt in dreiseitigen gezähnten Platten. Auch das Kalium- und Magnesiumsalz ist schwerlöslich in kaltem Wasser. Beide wurden in schönen kalkspathähnlichen Formen erhalten, und verloren bereits beim Absaugen einen Theil des Krystallwassers.

1.6545 g Kalksalz, welches bereits deutliche Zeichen von Verwitterung zeigte, verloren bei 120° 0.409 H_2O = 25.3 pCt., während sich für $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Ca + 10H_2O$ = 27.1 pCt. berechnet. 0.9425 g Magnesiumsalz verloren 0.1635 g H_2O = 17.4 pCt. für $(C_{10}H_6NH_2SO_3)_2Mg + 6H_2O$ berechnen sich 18.7 pCt.

Die Darstellung der Diazoverbindung erfolgt in der Weise, dass eine einprocentige Lösung des Natriumsalzes mit der erforderlichen Menge Salzsäure und sofort mit der entsprechenden Menge Nitritlösung versetzt wird. Nach drei Stunden ist die Diazoverbindung in schönen bernsteingelben, quadratischen Täfelchen auskrystallisirt, welche bei 60° explodiren.

Wurde die Diazoverbindung mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so wird im Unterschied von Naphtionsäure keine Schwefelsäure abgespalten; es entsteht eine Dinitronaphtolsulfosäure, welche sich von der bereits bekannten dadurch unterscheidet, dass sie ein leichtlösliches Kalisalz, dagegen ein schwerlösliches Barytsalz liefert.

Versuche, die Constitution der δ-Säure festzustellen, sind bereits in Angriff genommen worden.

Hr. Prof. Cleve hatte die grosse Freundlichkeit, mir über β-γ- und θ-Naphtionsäure Mittheilungen zu machen, welche es mir ermöglichten, deren Verschiedenheit von der δ-Säure festzustellen. Ich spreche ihm meinen verbindlichsten Dank aus.

Kirkheaton color works, Huddersfield.

440. R. Nietzki und Friedrich Schmidt: Ueber Dioxychinon und Tetroxybenzol.

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

Schon vor längerer Zeit hat der Eine von uns versucht, vom Diamidoresorcin zum Dioxychinon und Tetroxybenzol zu gelangen. Diese Versuche, welche zu keinem positiven Resultat führten, erstreckten sich auf das von Fitz durch Reduction des Dinitrosoresorcins dargestellte Diamidoresorcin, welchem man damals allgemein die symmetrische Constitution zuzuertheilen geneigt war.

Erst vor Kurzem hat Goldschmidt einige Zweifel an der Richtigkeit dieser Annahme ausgesprochen und v. Kostanecki hat mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen, dass dem Dinitrosoresorcin, mithin auch dem daraus erhaltenen Diamidoresorcin, die benachbarte Stellung zukommt.

Ein zweites Diamidoresorcin ist von Typke aus dem Dinitroresorcin dargestellt worden, und dieser Körper zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, bei der Oxydation in ein schön krystallisirtes Diimid überzugehen.

Wie uns Hr. v. Kostanecki mittheilt, lassen verschiedene von ihm beobachtete Thatsachen auf die symmetrische Constitution dieser Verbindung schliessen.

Wir haben nach Typke's Angaben dieses Diamidoresorcin und daraus den in prachtvollen stahlblauen Nadeln krystallisirenden Imidkörper dargestellt.

Typke giebt an, dass der Körper sich in Alkalilauge löst, scheint jedoch nicht beobachtet zu haben, dass dabei schon in der Kälte ein intensiver Ammoniakgeruch auftritt.

Durch geeignete Behandlung mit Alkalilauge gelingt es, sämmtlichen Stickstoff in Form von Ammoniak zu entfernen und so zum Dioxychinon zu gelangen.

Da eine zu energische Alkalibehandlung letzteren Körper jedoch völlig zerstört, so wurden folgende Bedingungen dabei eingehalten:

1 Theil des Imidkörpers wurde in 10 Theilen 10procentiger Kali- oder Natronlauge gelöst und die Lösung einige Zeit auf einer Temperatur von 70° gehalten.

Man übersättigt von Zeit zu Zeit eine Probe mit Salzsäure. Während diese zu Anfang das rothgefärbte Imid abscheidet, fällt sie nach vollendeter Reaction das Dioxychinon in Form von strohgelben Nadeln, und der sauren Flüssigkeit kommt ebenfalls eine rein gelbe Farbe zu.

Sobald dieser Punkt erreicht ist, versetzt man mit überschüssiger Alkalilauge und lässt erkalten. Die Flüssigkeit scheidet alsdann ziegel-

rothe, sternförmig gruppirte Nädelchen des entsprechenden Dioxychinonsalzes ab.

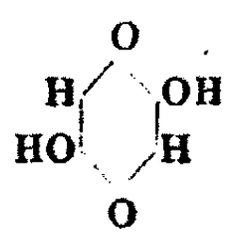
Die Alkalisalze des Dioxychinons (Kali- und Natronsalz sind einander sehr ähnlich) lösen sich in Wasser leicht mit rother Farbe, welche an diejenige der chloranilsauren Salze erinnert. Sie sind schwierig löslich in überschüssigem Alkali sowie in Weingeist. Aus reinem Wasser krystallisiren sie beim Verdunsten in langen, dunkelrothen Nadeln. Durch Alkalilauge oder Weingeist abgeschieden, bilden sie nach dem Trocknen ein orangegelbes Pulver. Säuren scheiden aus ihrer Lösung das freie Dioxychinon in dunkelgelben, gezackten Nadeln aus.

Letzteres ist fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, wird jedoch durch Kochen zersetzt. In Alkohol, Eisessig und Essigäther löst es sich leicht. Aus letzterem Lösungsmittel konnte es in prachtvollen, stets an den Rändern gezackten Nadeln erhalten werden, welche, von dunkelgelber Farbe, einen bläulichen Flächenschimmer zeigen.

Der Körper ist nicht schmelzbar, lässt sich jedoch ziemlich leicht sublimiren. Die Analyse zeigte die Abwesenheit von Stickstoff, und bestätigte die Formel $C_6H_2(OH)_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	51.42	50.98	51.84 pCt.
H	2.85	2.99	2.98 »

In der Absicht, die hier vorhandenen Hydroxyle in eine zweite Chinongruppe umzuwandeln, trugen wir die Substanz in kalte, concentrirte Salpetersäure ein. Gewöhnliche Salpetersäure wirkte wenig ein, rauchende löste den Körper, und nach einiger Zeit erstarrte die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei. Die Krystalle waren in Wasser leicht löslich, Kalilauge bewirkte in der Lösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher alle Eigenschaften des nitranilsauren Kaliums zeigte. Da die Nitranilsäure ein Paradinitrodioxychinon ist, und dieselbe hier wohl nur durch Austausch der beiden noch im Kern vorhandenen Wasserstoffatome gegen Nitrogruppen entstehen konnte, so mussten diese beiden Wasserstoffatome wohl ebenfalls zu einander in Parastellung stehen, dem Dioxychinon mithin die symmetrische Formel:



zukommen.

Das vorliegende Dioxychinon muss mithin als die Muttersubstanz der Chlor-, Brom- und Nitranilsäure betrachtet werden.

Dieser Auffassung entsprechen die Eigenschaften des Körpers, sowie diejenigen seiner Salze, durchaus.

Das Dioxychinon ist eine starke zweibasische Säure, deren Salze durch Essigsäure nicht zerlegt werden.

Das Natriumsalz entspricht der Formel $C_6(ON_2)_2O_2$.

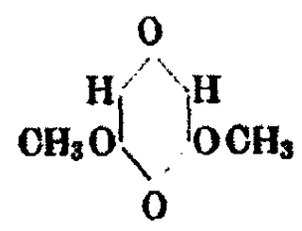
	Berechnet	Gefunden
Na	25.00	24.60 pCt.

Durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum wird daraus ein schwer lösliches Baryumsalz erhalten. Dasselbe scheidet sich zunächst in Form eines flockigen, gelbbraunen Niederschlags ab, welcher sich bei längerem Stehen, schneller beim Erhitzen der Flüssigkeit in prachtvoll blauschillernde fast schwarze Nadeln verwandelt.

Dieses Salz besitzt bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $C_6H_2BaO_4 + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	24.24	24.37 pCt.
H	1.36	1.80 »
Ba	46.75	46.51 »

Das Silbersalz bildet einen unlöslichen, braunen Niederschlag. Jodmethyl reagirt auf dasselbe äusserst heftig, man thut daher gut, dasselbe mit Methylalkohol zu verdünnen. Bei dieser Reaction entstehen zwei Producte, ein in hellgelben Blättchen krystallisirender Dimethyläther und ein Monomethyläther, welcher sich von ersterem vermöge seiner Löslichkeit in wässrigem Ammoniak trennen lässt. Ein Dimethyldioxychinon wurde schon vor längerer Zeit von A. W. Hofmann aus dem Propyldimethylpyrogallol dargestellt. Vor Kurzem untersuchte Will[1]) denselben Körper und wies nach, dass ihm die unsymmetrische Constitution:



zukommt.

Von diesem Körper zeigte sich unser Product, wie vorauszusehen war, verschieden.

Abgesehen von dem Schmelzpunkt, welchen Will auf 249° angiebt, während sich unsere Substanz gegen 220° zersetzte, zeigte Letztere nicht die charakteristische Rothfärbung durch concentrirte

[1]) Diese Berichte XXI, 2020.

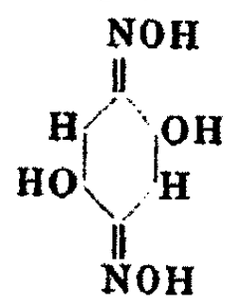
Schwefelsäure, es trat vielmehr nur eine vorübergehende bräunlichrothe Färbung auf. Hofmann erhielt ferner aus seinem Dioxychinonäther ein sehr charakteristisches, rothgefärbtes Bromderivat. Unser Dioxychinonäther wurde durch Brom in eine farblose, zähe Substanz verwandelt.

Diese Verschiedenheit bildet ein weiteres Argument für die symmetrische Formel des Dioxychinons.

Die unsymmetrische Formel ist dadurch ausgeschlossen, und da die benachbarte Formel unzweifelhaft dem Fitz'schen Diamidoresorcin zukommt, bleibt für das Typke'sche Diamidoresorcin mithin auch für unser Dioxychinon nur die symmetrische übrig.

Suspendirt man das Dioxychinon in einer etwas angesäuerten Hydroxylaminlösung, so verwandeln sich die gelben Krystalle im Laufe einiger Tage in fast farblose, silberglänzende Blättchen.

Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass hier das Dioxim:



gebildet war.

	Berechnet	Gefunden
N	16.47	16.36 pCt.

Das Dioxim löst sich in Alkalien mit bräunlicher Farbe, und wird durch Säuern daraus unverändert abgeschieden. Concentrirte Salzsäure färbt es violett.

Tetroxybenzol.

Saure Zinnchlorürlösung führt das Dioxychinon beim Erwärmen in das farblose Tetroxybenzol über.

Dieser Körper krystallisirt aus der zinnhaltigen, stark mit Salzsäure versetzten Lösung in Form von zarten, langgestreckten Blättchen. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in concentrirter Salzsäure sowie in Eisessig. Aus letzterem Lösungsmittel konnte er umkrystallisirt werden und bildet schliesslich etwas grau gefärbte, silberglänzende Blättchen, welche unscharf zwischen 215 und 220° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_6H_2(OH)_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	50.70	50.50 pCt.
H	4.23	4.43 »

Die wässrige Lösung des Tetroxybenzols färbt sich an der Luft schnell braun, alkalische Lösungen gehen rasch in die des entsprechenden Dioxychinonsalzes über.

Eisenchlorid fällt aus der wässrigen Tetroxybenzollösung sofort das Dioxychinon.

Kocht man den Körper mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von trockenem Natriumacetat, so entsteht ein in farblosen, rhombischen Täfelchen krystallisirendes Acetylderivat. Dasselbe lässt sich durch Krystallisation aus Eisessig leicht rein erhalten und schmilzt bei 217°.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_6H_2(OC_2H_3O)_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	54.19	54.11 pCt.
H	4.52	4.38 »

Da jedoch die verschiedenen Acetylderivate in ihrem Kohlenstoffgehalt nur sehr wenig von einander verschieden sind, wurde noch eine Bestimmung der Acetylgruppen vorgenommen.

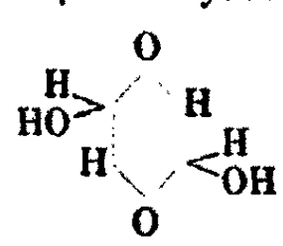
Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge durch Kalilauge verseift, unter Zusatz von Phosphorsäure die Essigsäure abdestillirt und diese im Destillat durch Titration bestimmt. Die Resultate sind, wenn auch nicht sehr scharf, so doch für den vorliegenden Zweck völlig ausreichend.

	Berechnet	Gefunden
4 Mol. Essigsäure	77.41	80.2 pCt.

Vor etwa 2 Jahren hat Hr. Karl Loewy[1]) im Laboratorium des Hrn. A. Hantzsch zwei Körper dargestellt, die er für das symmetrische Tetroxybenzol und das entsprechende Dioxychinon hielt.

Es war dabei auffallend, dass das angebliche Tetroxybenzol gelb gefärbt ist, während ein solcher Körper, nach allen über Hydroxylderivate des Benzols vorliegenden Erfahrungen, farblos sein musste.

Hr. Hantzsch hat später diesen Widerspruch durch die Annahme aufzuklären gesucht, dass in dem gelbgefärbten Körper ein dem Tetroxybenzol desmotropes Dioxychinonhydrür:



vorliegt.

Hr. Hantzsch hatte die Güte, die von uns dargestellten Substanzen mit den von Loewy untersuchten zu vergleichen, und hat dabei die völlige Verschiedenheit beider Kategorien constatirt. Da

[1]) Diese Berichte XIX, 2385.

keine der betreffenden Substanzen Neigung zeigt, in die andere Modification überzugehen, so kann hier nicht gut von einer labilen oder Pseudoform die Rede sein.

Trotzdem scheint uns die von Hantzsch gegebene Erklärung der Constitution von Loewy's Substanz vorläufig die annehmbarste zu sein. Nur müssen in diesem Fall beide desmotrope Modificationen stabil sein. Die Existenz des farblosen Tetroxybenzols liefert aber ein neues Argument für die Richtigkeit der Behauptung, dass alle wahren Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe als solche farblos sind, und dass in gefärbten Verbindungen dieser Art die Existenz von Ketogruppen angenommen werden muss.

Basel. Universitätslaboratorium.

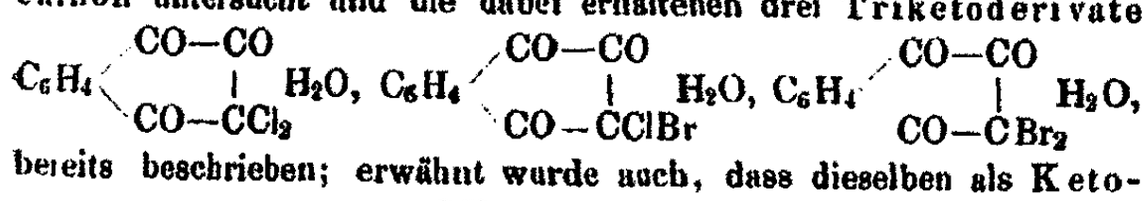
---

441. Th. Zincke und C. Gerland: Einwirkung von unterchloriger und unterbromiger Säure auf Chlor- und Bromoxynaphtochinon: Ueberführung derselben in Hydrinden- und Indenderivate.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[Eingegangen am 25. Juli.]

Im Anschluss an unsere Versuche über die Einwirkung von Brom auf Bromamido-α-naphtochinon[1]) haben wir auch die Einwirkung von Chlor und Brom auf Chloroxy- resp. Bromoxynaphtochinon untersucht und die dabei erhaltenen drei Triketoderivate



bereits beschrieben; erwähnt wurde auch, dass dieselben als Ketohydrate, die Gruppe $C<^{OH}_{OH}$ enthaltend, anzusehen sein und dass sie bemerkenswerthe Verschiedenheiten bezüglich der Beständigkeit zeigen. Aus dem Dichlortriketon lässt sich bei etwa 100°, ohne dass bedeutende Zersetzung eintritt, sämmtliches Wasser austreiben[2]), bei

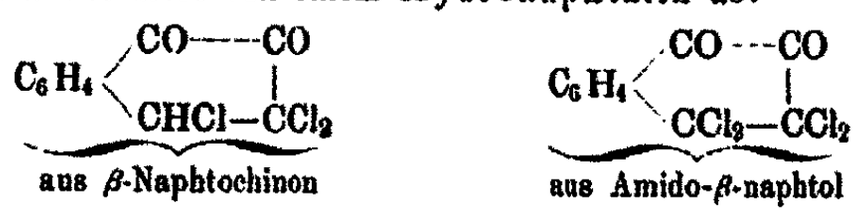
[1]) Diese Berichte XX, 3216.

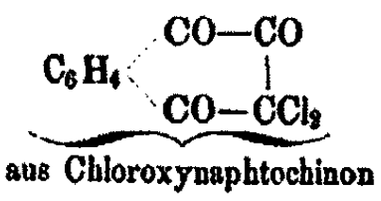
[2]) Bei einem quantitativen Versuch wurden 7.32 pCt. Wasser gefunden, während sich 6.90 pCt. berechnen, das Wasser zeigte schwach saure Reaction. Bei dem Chlorobromid betrug der Verlust 8.76 pCt., während sich für 1 Mol. Wasser 5.89 pCt. berechnen.

dem correspondirenden Chlorbrom- und Dibromderivat tritt dagegen stets in erheblicher Menge unterbromige Säure auf und eine Wasserbestimmung ist hier nur schwer ausführbar.

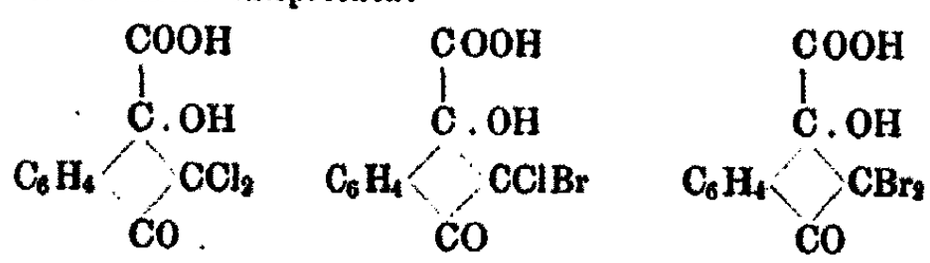
Wir haben die Umwandlungen dieser Triketoderivate jetzt genauer untersucht und gleichzeitig die Einwirkung von unterchloriger und unterbromiger Säure auf die genannten Oxynaphtochinone studirt, da die Hydrate jener Triketone als Additionsproducte der Halogenoxynaphtochinone mit Halogenoxyl erscheinen.[1])

Die Triketoderivate schliessen sich in ihrem allgemeinen Verhalten an die Ketoderivate an, welche der Eine von uns aus β-Naphtochinon und aus Amido-β-naphtol erhalten hat, sie leiten sich wie diese von einem Hydronaphtalin ab:

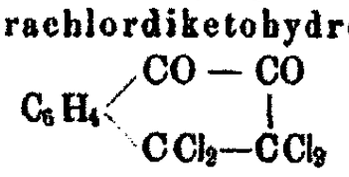




Durch Aufnahme der Elemente des Wassers gehen die Triketone in Carbonsäuren eines Ketooxyhydroindens über, welche den folgenden Formeln entsprechen:



Die Säure aus dem Dichlortriketon hat sich bei genauer Vergleichung als identisch mit derjenigen Säure erwiesen, welche Zincke[2]) aus dem Tetrachlordiketohydronaphtalin



[1]) Auch die Ueberführung der Triketoderivate in Tetraketohydronaphtalin ist versucht worden, wie ich hier in Rücksicht auf die Mittheilung von Kehrmann (S. 1777) beiläufig bemerke, bis jetzt aber ohne Erfolg. Vom Nitro-β-naphtochinon und Amidooxy-α-naphtochinon ausgehend, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Lotten zu gleichem Zwecke Versuche angestellt, welche aber noch nicht abgeschlossen sind.

Th. Zincke.

[2]) Diese Berichte XXI, 491.

dargestellt und vor Kurzem beschrieben hat; die Constitution dieser letzteren kann daher nicht mehr zweifelhaft sein[1]).

Werden die erwähnten Oxyketocarbonsäuren der Oxydation unterworfen, so gehen sie glatt in die folgenden Diketohydroindene über:

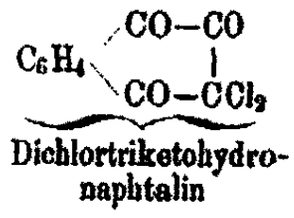
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl_2 \qquad C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CClBr \qquad C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CBr_2.$$

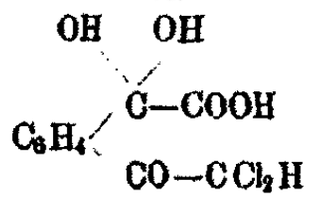
Viel einfacher und leichter gelangt man zu den erwähnten Oxycarbonsäuren, sowie zu den drei Diketohydrindenderivaten durch Einwirkung von unterchloriger oder unterbromiger Säure auf Chlor- resp. Bromoxynaphtochinon in einer Lösung von kohlensaurem Natron. Jedenfalls findet hier zunächst Addition statt, wodurch ein Triketoderivat gebildet wird, z. B.:

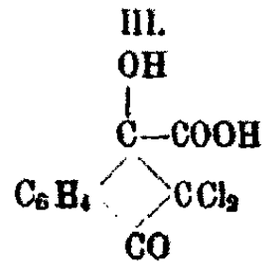
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-C.OH\\ \|\\ CO-CCl\end{matrix} + ClOH = C_6H_4<\begin{matrix}CO-CO\,H_2O\\ |\\ CO-CCl_2\end{matrix}$$

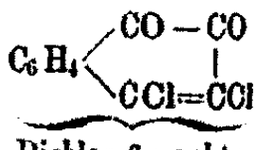
---

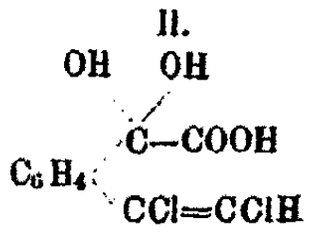
[1]) Den Uebergang eines sechsgliedrigen Ringes in einen fünfgliedrigen (Ueberführung von Hydronaphtalinderivaten in Inden- und Hydrindenabkömmlinge etc.) denke ich mir unter Zuhülfenahme der Elemente von Wasser in der Weise zu Stande gekommen, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:

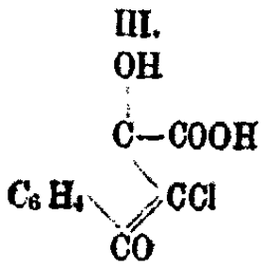
I.

Dichlortriketohydronaphtalin

II.


III.


I.

Dichlor-β-naphtochinon

II.


III.


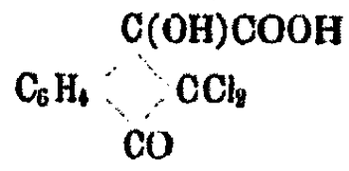
Bei dem Derivat, $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CCl_2\\ |\\ CO-CCl_2\end{matrix}$, kann hiernach keine neue Ringbildung stattfinden, ebensowenig bei dem Keton, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl_2$, womit die Thatsachen übereinstimmen, während sie bei der isomeren Verbindung

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CCl_2\end{matrix}>CO$$

möglich erscheint, hier ist die Bildung eines 4gliedrigen Ringes denkbar.

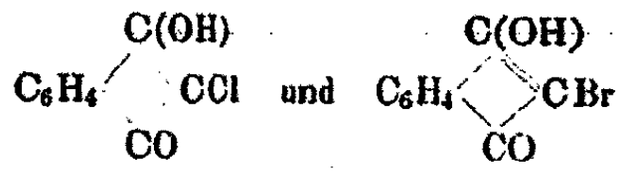
Th. Zincke.

Dieses Triketoderivat geht dann unter dem Einfluss des Alkalicarbonats in die Oxysäure, im obigen Fall also in



über, welche ihrerseits durch die überschüssige unterchlorige Säure zu dem Diketon $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl_2$ oxydirt wird.

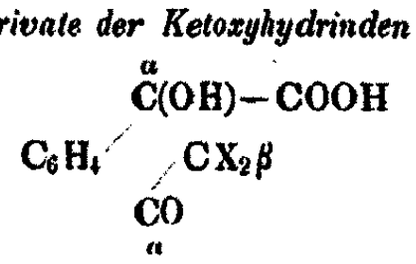
Aus den Dibrom- und den Chlorbromhydrindenderivaten — sowohl aus den Oxysäuren als auch aus den Diketonen — lassen sich ohne Schwierigkeit dann die Indenderivate:



darstellen, welche somit ebenfalls leicht zugänglich geworden sind.

Endlich können die Dihalogendiketone in Halogenderivate der Acetophenon-*o*-carbonsäure übergeführt werden, worüber wir in der folgenden Mittheilung berichten wollen.

I. *Derivate der Ketoxyhydrinden säure*[1]):



Die Darstellung der Halogenderivate dieser Säure aus dem Chlor- und Bromoxynaphtochinon geschieht in folgender Weise: Man löst die Oxychinone in überschüssiger etwa 10 procentiger Sodalösung und leitet langsam Chlor ein oder tröpfelt vorsichtig Brom hinzu bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist und sich zu trüben beginnt. Durch schwaches Ansäuren werden jetzt Verunreinigungen ausgefällt, nach deren Abfiltriren mit viel Salzsäure versetzt und ruhig stehen gelassen wird. Die Dibrom- und die Chlorbromoxysäure scheiden sich rasch ab, die Dichloroxysäure braucht längere Zeit; zur Reinigung krystallisirt man aus heisser verdünnter Salzsäure um.

Zur Darstellung aus den Triketonen werden dieselben in verdünntem kohlensaurem Natron gelöst, wobei Erwärmung zu vermeiden ist, die Lösung sofort angesäuert und die abgeschiedenen Säuren aus heisser Salzsäure umkrystallisirt.

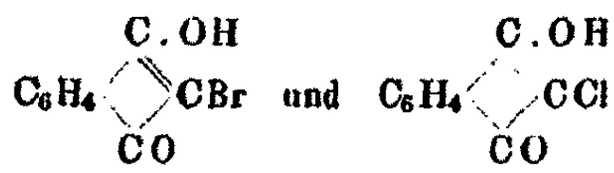
---

[1]) Wir setzen der Kürze halber diese Bezeichnung an Stelle von Hydrindencarbonsäure.

Die bei der Darstellung der Oxysäuren erhaltenen Flüssigkeiten kann man mit Aether ausschütteln, zweckmässiger verarbeitet man sie durch Erwärmen mit Chromsäure auf die Diketone.

Die drei Halogenoxysäuren zeigen in Form und Verhalten grosse Aehnlichkeit; die Dichloroxysäure ist die beständigste, die Dibromoxysäure die unbeständigste; alle enthalten 1 Mol. Wasser und schmelzen bei denselben Bedingungen unter starker Blasenbildung, welche durch Entweichen von Wasserdämpfen herrührt, bei derselben Temperatur; die Höhe des Schmelzpunktes hängt aber von der Art des Erhitzens und der Grösse der Krystalle ab.

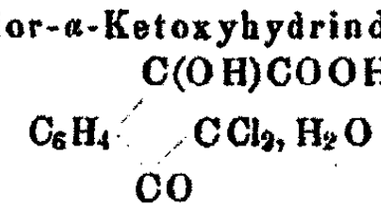
In dem Verhalten gegen Alkali weicht die Dichlordiketooxyhydrindensäure von den entsprechenden beiden anderen Säuren ab; sie löst sich farblos und ohne dass Zersetzung eintritt in kalter verdünnter Natronlauge; erst beim Erwärmen macht sich eine solche durch Gelbfärbung bemerkbar. Die Dibrom- und die Chlorbromketooxysäure gehen dagegen mit braunrother Farbe in Lösung, wobei Abspaltung von Kohlensäure und Halogenwasserstoff stattfindet; beim Ansäuren der Säuren scheiden sich die Verbindungen:



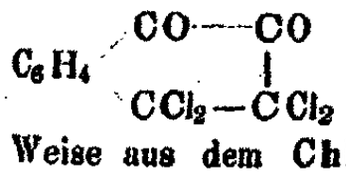
ab. In derselben Weise verläuft die Zersetzung der Dichloroxysäure in warmer alkalischer Lösung; die Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure lässt sich leicht erkennen, das entstandene Indenderivat aber nur schwierig darstellen.

Bei der Oxydation gehen die Oxysäuren, wie schon erwähnt wurde, in die Diketone $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CX_2$ über.

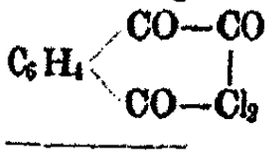
β-Dichlor-α-Ketoxyhydrindensäure,



Diese zuerst von Zincke[1]) aus dem Tetrachlordiketon



dargestellte Säure erhält man in angegebener Weise aus dem Chloroxynaphtochinon durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder auch aus dem Dichlortriketon,



durch Lösen in Natriumcarbonat. Die Umwand-

[1]) Diese Berichte XXI, 497.

lung des letzteren kann auch durch Kochen mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, erreicht werden. Die Zersetzung geht rasch vor sich, sie ist beendet, sobald die Lösung aus Jodkalium kein Jod mehr frei macht.

Aus heisser Salzsäure krystallisirt die Säure in langen, einseitigen, fast rechtwinkeligen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 127—128° liegt; aus Aether-Benzin wurden charakteristische, glänzende monokline Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt meist zu 131—132°, bei raschem Erhitzen aber auch höher gefunden wurde.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	25.44	25.41	25.52 pCt.

I. Aus Triketon,

II. Aus Chloroxynaphtochinon dargestellt.

Durch vorsichtiges Erhitzen kann das in der Säure vorhandene Wasser ausgetrieben und so die wasserfreie Säure erhalten werden (bei 120—130° fand ein Verlust von 6.50 pCt. statt, während sich 6.45 pCt. berechnen). Dieselbe lässt sich aus Aether-Benzin krystallisiren, nimmt dabei aber Benzin auf und schmilzt zunächst bei 70°, dann bei 135—136°; sie geht leicht durch Aufnahme von Wasser in das Hydrat zurück.

Gegen Alkalien und gegen Baryt ist die Säure in der Kälte durchaus beständig; in der Wärme findet aber bald Einwirkung statt, die Flüssigkeit färbt sich gelb und enthält jetzt Chlormetall und Carbonat. Beim Ansäuren entsteht ein Niederschlag, aus welchem sich nur schwierig die Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} C.OH \\ CCl \\ CO \end{matrix}$ abscheiden lässt; durch Ueberführung in das Anilinderivat wurde dieselbe nachgewiesen.

Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 180° tritt Zersetzung ein, dieselbe führt zu hochschmelzenden, wahrscheinlich durch Polymerisation des obigen Monochlorids entstandenen Verbindungen.

Der Methyläther der Säure bildete grosse, wasserhelle monokline Krystalle, welche bei 121—122° schmolzen. Mit Acetylchlorid erwärmt, lieferte er die in kleinen glänzenden Blättern krystallisirende Acetverbindung von 125° Schmelzpunkt.

Die Analyse derselben ergab 22.42 pCt. Chlor, während sich 22.40 pCt. berechnen.

β-Bromchlor-α-Ketoxyhydrindensäure,

$$C_6H_4 \begin{matrix} C(OH)-COOH \\ CO \end{matrix} > CClBr,\ H_2O$$

Zur Darstellung dieser Säure kann man natürlich sowohl das Chloroxy- als auch das Bromoxynaphtochinon benutzen; aus dem Chlorbromtriketon $C_6H_4 \begin{matrix} CO-CO \\ CO-CClBr \end{matrix}$ lässt sie sich durch Lösen in kohlensaurem Natron, nicht aber durch Kochen mit Wasser erhalten, da hierbei, wie schon früher erwähnt wurde, Zersetzung in Chloroxynaphtochinon und Chlorbromdiketohydrinden $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CClBr$ eintritt; letzteres entsteht aus der zunächst sich bildenden Bromchloroxysäure durch Oxydation, welche durch frei werdende unterbromige Säure bewirkt wird[1]).

Aus heisser Salzsäure krystallisirt die Bromchlorketoxysäure in dicken weissen glänzenden, meist zu Krusten vereinigten Nadeln, welche bei 126—127° unter Blasenbildung schmelzen. Aus Aether-Benzin umkrystallisirt, wird die Säure in flächenreichen monoklinen Prismen erhalten, im Habitus den Krystallen der Dichlorketoxysäure durchaus gleichend und ebenfalls einen etwas höheren Schmelzpunkt zeigend, wie die aus Salzsäure abgeschiedenen Krystalle.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_5BrCl$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br	24.73	24.30	24.35 pCt.
Cl	10.97	10.79	10.81 »

Bei I. wurde das Halogensilber als Ag_2ClBr angenommen; bei II. wurde ein Theil desselben in Chlorsilber übergeführt: 0.1765 g gaben 0.1538 g Chlorsilber; berechnet 0.1528 g.

Durch vorsichtiges Erhitzen, anfangs auf 110—115°, später auf 130°, kann 1 Mol. Wasser ausgetrieben werden.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	5.56	5.58	5.63 pCt.

I. Durch den Gewichtsverlust bestimmt,
II. Durch Auffangen im Chlorcalciumrohr.

Die Krystalle der Säure behalten unter diesen Verhältnissen ihre Form, werden aber undurchsichtig und weiss; sie schmolzen bei 176—177°, doch ging der Schmelzpunkt durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzin bis auf 190° hinauf. Durch Umkrystallisiren aus heisser

[1]) Diese Berichte XX, 3230.

verdünnter Salzsäure wird wieder die wasserhaltige bei 130—131° schmelzende Säure erhalten. Die Aufnahme von Benzin beim Umkrystallisiren der wasserfreien Säure wurde nicht beobachtet.

Die Bromchlorketoxysäure ist weniger beständig wie die Dichlorketoxysäure; sie zersetzt sich durch Kochen mit Wasser und giebt schon in der Kälte beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge Kohlensäure und Bromwasserstoff ab; die braunroth gefärbte Lösung liefert beim Ansäuern das von Zincke und Frölich[1]) eingehend untersuchte Ketoderivat: $C_6H_4\begin{matrix}C-OH\\CO\end{matrix}CCl$. Dasselbe konnte leicht rein erhalten und durch Ueberführen in die Anilinverbindung, sowie in die Diketone:

$$C_6H_5\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}CClBr \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}CCl_2$$

als solches identificirt werden.

Der Methyläther der Säure schmilzt bei 134—135°, krystallisirt in denselben Formen wie der Aether der Dichlorketoxysäure, doch gelang es nicht, grosse Krystalle zu erhalten.

Die Acetylverbindung des Methyläthers krystallisirt in kleinen rhombischen Blättchen, welche bei 136—137° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Br	22.13	22.11 pCt.
Cl	9.82	9.82 »

0.1192 g Ag_2ClBr gaben 0.1032 g Chlorsilber, während sich 0.1031 g berechnen.

β-Dibrom-α-Ketoxyhydrindensäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}C(OH)-COOH\\CO\end{matrix}CBr_2,\ H_2O.$$

Lässt sich mit derselben Leichtigkeit wie die beiden vorhergehenden Säuren durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Bromoxynaphtochinon in kohlensaurem Natron oder durch Lösen des Dibromtriketons $C_6H_4\begin{matrix}CO-CO\\|\\CO-CBr_2\end{matrix}$ in kalter verdünnter Sodalösung gewinnen.

[1]) Diese Berichte XX, 1265.

Die Dibromketoxysäure zeigt dieselben Formen und dasselbe Verhalten wie die Dichlor- und die Chlorbromoxysäure, ist aber noch leichter zersetzbar.

Die aus heisser Salzsäure angeschossenen Nadeln der Säure schmelzen bei 126—127°, die grossen, monoklinen aus Aether-Benzinlösung erhaltenen Krystalle schmelzen bis zu 137 — 138° unter Entweichen von Wasserdämpfen.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_5Br_2$	Gefunden I.	II.
Br	43.48	43.50	43.47 pCt.

I. Aus Bromoxychinon,
II. Aus Dibromtriketon dargestellt.

Die wasserfreie Säure lässt sich leicht erhalten und zeigt insofern grössere Beständigkeit, als sie sich bei vorsichtigem Verfahren aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiren lässt, ohne dass Wasser aufgenommen wird; der Schmelzpunkt liegt gegen 170°; auch bei häufigem Umkrystallisiren der Säure aus heissem Benzin-Benzol wird das Wasser ausgetrieben, die Säure enthält aber augenscheinlich Benzol oder Benzin; sie verwittert und zeigt den Schmelzpunkt 165°.

Zur Wasserbestimmung wurde anfangs bei 100—110°, später bei 130° getrocknet und das fortgehende Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Berechnet für 1 Mol. H_2O	Gefunden I.	II.
4.89	5.15	5.05

I. Gewichtsverlust der Trockenröhre.
II. Zunahme der Chlorcalciumröhre.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Säure rasch; die Flüssigkeit enthält Bromwasserstoff und scheidet röthlichweisse krystallinische Flocken aus, welche ihrem Gesammtverhalten nach das schon mehrfach erwähnte Monobromid $C_6H_4\begin{matrix}C(OH)\\CO\end{matrix}CBr$ sind. Rasch und leicht tritt dieselbe Zersetzung beim Lösen der Säure in kalter verdünnter Natronlauge ein, langsamer beim Lösen in Barytwasser.

Der Methyläther krystallisirt wie die entsprechende Chlorverbindung in grossen wasserhellen monoklinen Prismen; häufig finden sich auch Zwillingsbildungen. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°.

Die Acetylverbindung $C_6H_4\begin{matrix}C(OC_2H_3O)COOCH_3\\CO\end{matrix}CBr_2$ bildet weisse glänzende Blättchen.

	Berechnet	Gefunden
Br	39.41	39.51 pCt.

II. *Halogenderivate des α-Diketohydrindens:*

$$C_6H_4<\begin{matrix}\alpha\\ CO\\ CO\\ \alpha\end{matrix}>CX_2\beta$$

Zur Darstellung dieser Derivate ist es nicht nöthig, die Oxysäuren rein darzustellen; man lässt in der angegebenen Weise Chlor oder Brom auf die Lösung von Chlor- resp. Bromoxynaphtochinon in kohlensaurem Natron einwirken, bis Farblosigkeit eingetreten ist, säuert dann stark mit Essigsäure an, filtrirt und oxydirt unter Zusatz von etwas Salzsäure in der Wärme mit Chromsäure. Man kann auch, aber ohne besonderen Vortheil mit dem Zuführen von Halogen, eventuell unter Zusatz von etwas kohlensaurem Alkali, fortfahren, bis sich das Diketon in reichlicher Menge abgeschieden hat; etwa noch vorhandene Oxysäure wird nachträglich durch Chromsäure oxydirt.

Die Reinigung der abgeschiedenen Diketone geschieht durch Umkrystallisiren aus Essigsäure oder Alkohol; auch ein Gemisch von Essigsäure mit etwas Salpetersäure eignet sich vortrefflich.

Was das allgemeine Verhalten der drei Dihalogendiketone angeht, so zeigt das Dichlorderivat bemerkenswerthe Verschiedenheiten gegenüber den beiden andern Derivaten, namentlich in dem Verhalten gegen Alkali. Das Dibromid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CBr_2$ giebt, wie wir bereits gezeigt haben[1]), beim Lösen in Alkali Phtalsäure und Bromoform neben der Monobromverbindung

$$C_6H_4<\begin{matrix}C.OH\\ CBr.\\ CO\end{matrix}$$

Ganz ebenso verläuft die Einwirkung von Alkali auf die entsprechende Chlorbromverbindung, nur entsteht hier die Verbindung

$$C_6H_4<\begin{matrix}C.OH\\ CCl\\ CO\end{matrix}$$

und das Chlorbrommethan $CHClBr_2$; während sich das Dichlorketon $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CCl_2\\ CO\end{matrix}$ farblos und ohne Bildung einer Spur von gechlortem Methan in verdünnter Natronlauge auflöst; hierbei

[1]) Diese Berichte XX, 3227.

wird, wie ein quantitativer Versuch gezeigt hat[1]), sofort alles Chlor abgegeben, die Flüssigkeit enthält Phtalsäure und wirkt stark reducirend auf ammoniakalische Silberlösung. Danach wird man die Einwirkung von Alkali wohl durch folgende Gleichungen ausdrücken dürfen:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl + ^{OH\,H}_{OH\,H} = C_6H_3<^{COOH}_{COOH} + CCl_2H_2$$

$$CCl_2H_2 + H_2O = COH_2 + 2\,HCl$$

möglich ist indessen auch die Bildung eines Zwischenproductes $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CO$, während die Säure $C_6H_4<^{CO-CHCl_2}_{COOH}$, an welche zunächst gedacht werden konnte, nicht entsteht.

Diese Säure, die Dichloracetophenoncarbonsäure, bildet sich aber leicht und glatt, wenn die Einwirkung von Alkali in alkoholischer Lösung vor sich geht; unter diesen Verhältnissen findet ein Austritt von Salzsäure nicht statt, es spaltet sich vielmehr der fünfgliedrige Ring unter Aufnahme der Elemente von Wasser.

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl_2 + ^{H}_{OH} = C_6H_4<^{COCHCl_2}_{COOH}.$$

Das Chlorbrom- und Dibromdiketon reagiren mit alkoholischem Kali nicht glatt; es findet ebenfalls Bildung von Halogenmethan und Halogenoxyketon statt, doch scheinen sich in geringer Menge auch die Säuren

$$C_6H_4<^{CO-CHClBr}_{COOH} \quad \text{und} \quad C_6H_4<^{CO-CHBr_2}_{COOH}$$

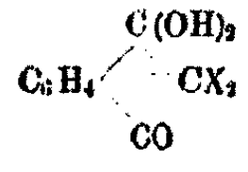
zu bilden; isoliren konnten wir dieselben nicht.

Auch kohlensaures Natron wirkt auf die alkoholische Lösung der genannten drei Diketonderivate ein; das Chlorbrom- und Dibromketon geben dabei keine bemerkenswerthe Menge von Halogenmethan und dürfte wohl Bildung der Acetophenoncarbonsäure neben der von Halogenoxyketon stattgefunden haben, doch konnte bis jetzt nur die Säure $C_6H_4<^{CO-CHCl_2}_{COOH}$ aus den Reactionsproducten des Dichlordiketons abgeschieden werden.

Dass bei der Einwirkung von Natriumcarbonat auf die Dihalogendiketone sich möglicherweise eine Acetophenoncarbonsäure, $C_6H_4<^{CO-CHX_2}_{COOH}$ bildet[2]), darf aus dem Verhalten dieses Ein-

[1]) Gefunden durch Lösen des Dichlorketons in Alkali und Fällen mit Silberlösung 32.02 statt 33 pCt. Chlor.

[2]) Ein Theil des Diketons könnte indessen auch als

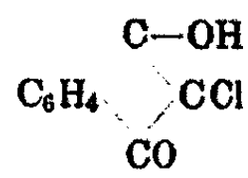


in der Lösung enthalten sein.

wirkungsproductes gegen unterchlorige oder unterbromige Säure geschlossen werden; hierbei bilden sich die charakteristischen Trihalogenderivate: $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CX_3\\COOH\end{matrix}$ und genau in derselben Weise verhält sich die Säure $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CHCl_2\\COOH\end{matrix}$, welche durch Einwirkung der genannten Halogenoxyle (HClO, HBrO) in $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CCl_3\\COOH\end{matrix}$ resp. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CBrCl_2\\COOH\end{matrix}$ übergeht (vergl. die folgende Abhandlung).

Dichlor-α-diketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl_2$.

Diese Verbindung ist bereits von Zincke[1]) beschrieben worden, welcher sie durch Oxydation der Dichlorketoxyhydrindensäure, sowie durch Einwirkung von Chlor auf das Chlorid:



erhielt.

Sie bildet kleine glänzende Blättchen oder dünne farblose Tafeln, welche bei 125° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	50.23	50.22	—	—	pCt.
H	1.86	2.07	—	—	»
Cl	33.02	—	32.99	32.91	»

In verdünnter Natronlauge ist sie leicht und ohne Färbung löslich; die Lösung enthielt Phtalsäure, welche nach dem Ansäuern durch Abdampfen abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde; andere Producte konnten nicht isolirt werden und dürfte die Reaction daher wohl so verlaufen, wie angegeben worden ist.

In verdünntem kohlensaurem Natron ist die Verbindung, wie dieses auch Zincke hervorhebt, nicht löslich, bei Anwendung einer concentrirteren Lösung tritt bei gelindem Erwärmen langsam Lösung unter Gelbfärben ein; leichter gelingt die Lösung, wenn das Dichlordiketon in Alkohol gelöst und dann im Ueberschuss kohlensaure Natronlösung zugesetzt wird.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 497.

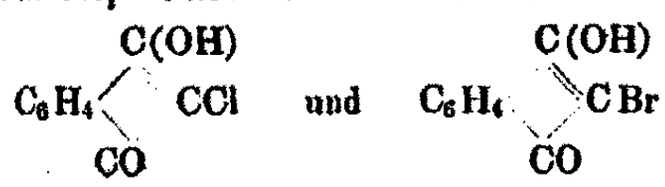
Das Hauptproduct dieser Einwirkung[1]) ist die Säure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-CHCl_2\\COOH\end{matrix},$$

welche aber viel leichter und in fast quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Diketon erhalten wird. Bei keiner dieser Umsetzungen macht sich ein Geruch nach Chloroform bemerkbar.

Chlorbrom-α-diketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CClBr$.

Dieses Derivat haben wir schon früher erwähnt[2]), es entsteht ausser durch Oxydation der Chlorbromoxysäure durch Einwirkung von Brom resp. Chlor auf die beiden Indenderivate:



Aus Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirt gleicht die Verbindung durchaus der Dichlorverbindung, sie bildet wie diese weisse glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 146—147° liegt.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	41.61	41.36	—	—	pCt.
H	1.54	1.60	—	—	»
Br	30.82	—	30.88	30.84	»
Cl	13.68	—	13.70	13.69	»

Bei III ist das Chlorbromsilber zur Prüfung in Chlorsilber übergeführt 0.2032 AgBr, AgCl gaben 0.1754 AgCl, berechnet 0.1759 g.

Gegen verdünnte Natronlauge verhält sich das Chlorbromdiketon in derselben Weise wie das früher von uns untersuchte Dibromdiketon[3]); es löst sich mit braunrother Farbe unter Abscheidung kleiner Oeltröpfchen, welche starken Bromoformgeruch besitzen, auf. Dieselben wurden gesammelt, mit Wasserdampf destillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und analysirt, wobei sie sich als Dibromchlormethan, $CHBr_2Cl$ zu erkennen gaben, wie dieses auch im Hinblick auf die Bromoformabspaltung beim Lösen des Dibromdiketons erwartet wurde.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.02	17.02 pCt.
Br	76.74	76.72 »

[1]) Die gelbe Farbe der Lösung wird wahrscheinlich durch Chloroxyketon, $\dot{C}_6H_4-C(OH)=CCl-\dot{C}O$ hervorgerufen.

[2]) Diese Berichte XX, 3227.

[3]) Diese Berichte XX, 3227.

Bei der Prüfung des Halogensilbers lieferten 0.4804 g desselben 0.3980 g Chlorsilber, während sich für Ag_3Br_2Cl 0.3982 g berechnen.

Die braunrothe Lösung gab mit Salzsäure einen grauen krystallinischen Niederschlag, welcher durch Lösen in kohlensaurem Natron und Wiederausfällen gereinigt, aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Er bildete dann dünne glänzende Blättchen, welche bei 112—113° schmolzen und sich durch ihr Verhalten gegen kohlensaures Natron, gegen Anilin und gegen Chlor als identisch mit der von Zincke und Frölich beschriebenen Verbindung:

$$C_6H_4 \begin{matrix} C(OH) \\ \diagdown\!\!\diagup \\ CO \end{matrix} CCl$$ erwiesen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	19.66	18.86 pCt.

Die von dieser Verbindung abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch Phtalsäure, welche aber nicht mit Aether ausgezogen werden konnte, sondern durch Eindampfen abgeschieden werden musste.

Gegen alkoholisches Kali verhält sich das Chlorbromdiketon in etwas anderer Weise; es lässt sich allerdings auch hier Chlorbromoform und das Chloroxyketon erkennen, daneben entstehen aber noch andere Verbindungen, worunter vielleicht die Säure:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,.\,CHBr_2 \\ COOH \end{matrix}.$$

Kohlensaures Natron wirkt in alkoholisch-wässriger Lösung ebenfalls leicht ein; es entsteht eine braunrothe Lösung, aus welcher wir aber bestimmt charakterisirte Verbindungen bis jetzt nicht abscheiden konnten.

Dibrom-α-diketohydrinden, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CBr_2$.

Diese Verbindung, welche zuerst als Nebenproduct bei der Einwirkung von Brom auf Bromamidonaphtochinonimid und Amidonaphtochinonimid

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO - CNH_2 \\ \| \\ C(NH)-CBr \end{matrix} \qquad C_6H_4 \begin{matrix} CO - CNH_2 \\ \| \\ C(NH)-CH \end{matrix}$$

erhalten wurde, ist bereits ausführlich beschrieben worden.

Sie krystallisirt aus Eisessig in dicken, weissen Blättern, welche sich beim Liegen am Licht etwas gelblich färben; der Schmelzpunkt liegt bei 176°.

	Berechnet	Gefunden
Br	52.63	52.72 pCt.

Den früher über diese Verbindung gemachten Angaben [1]) ist nur weniges hinzuzufügen.

[1]) Diese Berichte XX, 3218.

Was die Einwirkung von Alkali angeht, so ist kein Zweifel, dass dieselbe unter Bildung von Bromoform, Phtalsäure und der Verbindung $C_6H_4\begin{matrix}C(OH)\\ \diagup\diagdown\\ CO\end{matrix}CBr$ verläuft; wir haben diese letztere jetzt ganz sicher durch die Ueberführung in die Verbindungen $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CBr_2$ und $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl_2$ nachgewiesen und erklären ihre Bildung, sowie die der entsprechenden Chlorverbindung aus dem Chlorbromdiketon durch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Halogenoxyl. Letzteres veranlasst dann weiter die Bildung von Halogen-Acetophenoncarbonsäuren und damit die Bildung von Bromoform und Chlorbromoform (vergleiche die folgende Abhandlung).

Bei Anwendung von alkoholischem Kali oder einer alkoholisch-wässrigen Lösung von Soda als Lösungsmittel treten dieselben Erscheinungen auf wie beim Lösen des Chlorbromdiketons und sind wir auch hier bezüglich der Natur der entstandenen Producte unsicher.

III. *Derivate des Ketoxyindens.*

Für die beiden hier zu erwähnenden Verbindungen kann die Frage aufgeworfen werden, ob man die Constitution derselben durch die Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}C(OH)\\ \diagup\diagdown\\ CO\end{matrix}CX \quad \text{oder durch} \quad C_6H_4\begin{matrix}CO\\ \diagup\diagdown\\ CO\end{matrix}CXH$$

ausdrücken soll. Die Löslichkeit in kohlensaurem Natron und in Barythydrat, die Beständigkeit des Baryumsalzes gegen Kohlensäure sprechen entschieden für die erstere Formel, mit welcher auch alle anderen Beobachtungen in Einklang zu bringen sind und kann es nicht in's Gewicht fallen, dass die Darstellung einer Acetylverbindung noch nicht gelungen ist, da diese Verbindungen sich leicht verändern und in höher schmelzende übergehen, welche zum Theil nicht mehr in Alkali löslich sind.

Für die zweite Formel kann man die Farblosigkeit derselben und vor allem auch den Habitus der Chlorverbindung anführen.

Wahrscheinlich sind beide Formeln gleich berechtigt und wird es von den äusseren Bedingungen abhängen, in welcher Weise sich die Atome gruppiren. Wir benutzen im Folgenden, wie auch vorher, die Oxyformel.

β-Chlorketoxyinden[1]), $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\ \gamma\\ CCl\ \beta\\ CO\ \alpha\end{matrix}$

Diese Verbindung ist zuerst von Zincke und Frölich[2]) aus dem Anilid des Dichlorketoindens dargestellt worden; ihre Constitution d. h. die Stellung des Chloratoms hat Zincke[3]) später durch Ueberführung in die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CCl_2$ nachgewiesen; ihre Bildungsweise aus dem Chlorbromdiketon haben wir oben erwähnt.

Zur Darstellung löst man die beschriebene Chlorbromoxyhydrindensäure in verdünntem Alkali auf, lässt einige Zeit stehen, fällt dann mit Salzsäure aus und krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure um. Viel Manipulationen verträgt das Oxyketon nicht; durch häufiges Lösen in Alkali oder Baryt geht es leicht in eine roth gefärbte Verbindung über, beim Umkrystallisiren, namentlich wenn Essigsäure angewendet wird, bilden sich leicht hochschmelzende Verbindungen, welche zum Theil in Alkali unlöslich sind[4]).

Aus heisser verdünnter Salzsäure durch rasches Abkühlen abgeschieden bildet das Oxyketon leichte, glänzende, weisse Blättchen, im Aeusseren den Dihalogendiketonen nicht unähnlich, der Schmelzpunkt liegt bei 114°. Charakterisirt ist die Verbindung dadurch, dass sie in essigsaurer Lösung in das Anilid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C.NHC_6H_5\\ CCl\\ CO\end{matrix}$$

übergeführt werden kann[5]) und durch Einwirkung von Chlor oder Brom leicht in Chlorbrom- oder Dichlordiketon übergeht.

---

1) $C_6H_4<\begin{matrix}CH\ \gamma\\ CH\ \beta\\ CO\ \alpha\end{matrix}$

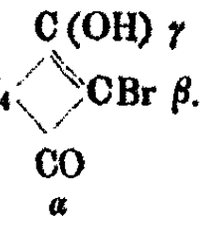
2) Diese Berichte XX, 1265.

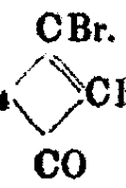
3) Diese Berichte XXI, 500.

4) Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass es sich hier um eine Bildung polymerer Producte handelt: auch die Muttersubstanz dieser Verbindung, das Dichlorketoinden, $\dot{C}_6H_4-CCl=CCl-\dot{C}O$, geht, wenn es in Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, leicht in hochschmelzende Verbindungen über.
Th. Zincke.

5) Zincke und Frölich, diese Berichte XX, 1265.

In Alkalien, sowie in Baryt löst sie sich mit braunrother Farbe; die Lösung in kohlensaurem Natron giebt mit Halogen Trihalogenderivate der Acetophenoncarbonsäure, die Lösung in Alkali dagegen unter denselben Bedingungen Phtalsäure und Trihalogenmethan.

β-Bromketoxyinden, C_6H_4 

Diese Verbindung, welche von W. Roser und Haselhoff aus dem Dibromketoinden, C_6H_4 

dargestellt wurde, bildet sich beim Lösen des Dibromdiketons, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CBr_2$ und der zugehörigen Dibromoxysäure in Alkali. Zur Darstellung benutzt man die letztere Säure und verfährt wie bei der Chlorverbindung, nur kann nicht aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden, man muss durch Umlösen in kohlensaurem Natron reinigen.

Die Verbindung ist wenig charakteristisch und verändert sich leicht; wir erhielten sie beim Umkrystallisiren aus Benzolbenzin in kleinen etwas gefärbten Nädelchen, niemals in Blättern; der Schmelzpunkt derselben lag bei 118°.

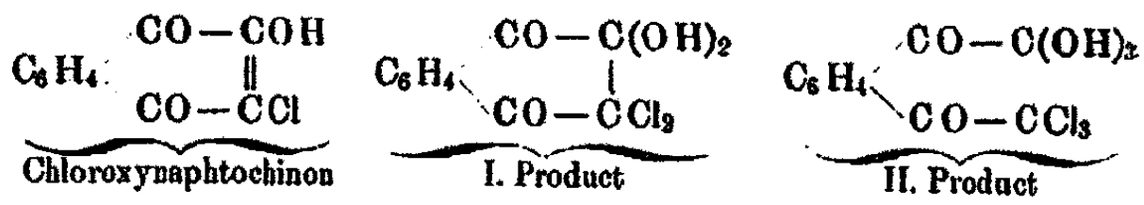
Gegen Alkali und Halogen verhält sie sich ebenso wie die Chlorverbindung; in essigsaurer Lösung lässt sie sich leicht in Dihalogendiketon überführen und können selbst kleine Mengen auf diese Weise mit Sicherheit erkannt werden; ein Anilid konnte nicht erhalten werden.

442. Th. Zincke und C. Gerland: Ueberführung von Hydrinden- und Indenderivaten in substituirte Acetophenoncarbonsäuren.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Als wir zuerst auf die Einwirkung von unterchloriger und unterbromiger Säure auf die Halogenoxynaphtochinone hinwiesen [1]), wurde hervorgehoben, dass die Bildung der Diketone $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CX_2$ vielleicht unter Bildung von Zwischenproducten $C_6H_4<^{CO-CX_3}_{CO-COOH}$ vor sich gehe. Wir hatten nämlich bei mehreren Versuchen das Auftreten kleiner Mengen einer Säure bemerkt, welche sich in Natronlauge unter Abspaltung von Bromoform resp. Chloroform auflöste und vermutheten, dass durch zweimalige Addition von Halogenoxyl und Austritt von Wasser eine derartige Säure sich bilden könne:



Durch Abspaltung von HClO hätte dann aus der Säure das Diketon $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl_2$ entstehen können.

Bei der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes stellte es sich bald heraus, dass die Säuren, welche CHX_3 lieferten, aus den Diketonen $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CX_2$ entstanden waren; dieselben konnten demnach nur Acetophenoncarbonsäuren sein und stimmten die von uns bei dem Chlor und dem Bromderivat beobachteten Eigenschaften in der That mit den Angaben von Gabriel und Michael über die Trichlor- und die Tribromacetophenon-*o*-carbonsäure überein.

Ausser diesen beiden Verbindungen haben wir dann noch die gemischten Säuren

$$C_6H_4<^{CO-CClBr_2}_{COOH} \quad \text{und} \quad C_6H_4<^{CO-CCl_2Br}_{COOH}$$

sowie die Dichlorverbindung $C_6H_4<^{CO-CHCl_2}_{COOH}$ dargestellt. Die letztere ist am leichtesten zu erhalten, sie bildet sich in glatter

[1]) Diese Berichte XX, 3227.

Reaction beim Lösen des Dichlordiketons $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl_2$ in alkoholischem Kali, wobei in der oft besprochenen Weise Spaltung der Kette stattfindet.

Zur Darstellung der Säuren: $C_6H_4<^{CO-CX_3}_{COOH}$ löst man die Dihalogendiketone $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CX_2$ in heissem Alkohol, setzt etwa das doppelte Volum einer 10procentigen Sodalösung zu und lässt die braunrothe trübe Flüssigkeit bis zum Klarwerden stehen; dieselbe darf auf Zusatz von Wasser sich nicht trüben, widrigenfalls eine neue Menge von Sodalösung zugesetzt werden muss; es ist überhaupt gut, einen Ueberschuss von Natriumcarbonat in der Lösung zu haben und kann man deshalb unter allen Umständen noch etwas concentrirte Sodalösung hinzufügen. In die klare Lösung wird Chlor eingeleitet oder tropfenweise unter gutem Umschütteln Brom hinzugefügt, bis Entwicklung von Kohlensäure stattfindet, hierbei tritt Trübung ein und scheidet sich etwas regenerirtes Diketon ab, zuweilen mit anderen Verbindungen gemischt; man filtrirt ab und säuert mit Salzsäure stark an. Die beim Stehen abgeschiedene Säure wird aus verdünnter Essigsäure oder aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt.

Die Trichlor- und die Dichlorbromacetophenoncarbonsäure kann man auch sehr leicht aus dem Dichlorderivat $C_6H_4<^{CO-CHCl_2}_{COOH}$ darstellen, man löst dasselbe in überschüssigem kohlensaurem Natron und fügt in ausreichender Menge das betreffende Halogen hinzu, beim Ansäuern scheidet sich dann das Trihalogenderivat ab; diese Bildungsweise ist keine einfache Substitution, sondern muss wohl durch die Gleichung

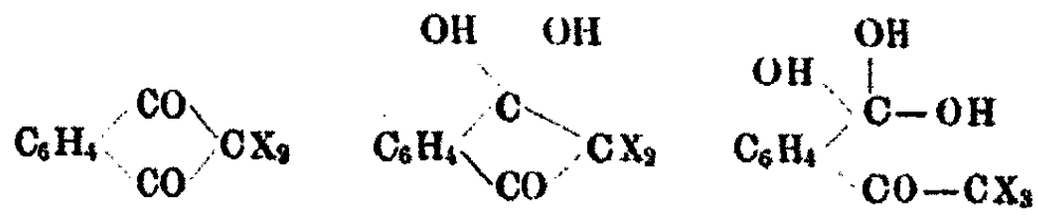
$$C_6H_4<^{CO-CHCl_2}_{COOH} + ClOH = C_6H_4<^{CO-CCl_3}_{COOH} + H_2O$$

ausgedrückt werden.

Für die Erklärung des Vorganges bei der Bildung der Trihalogenacetophenonsäuren aus den Diketonen erscheint sie uns wichtig, wahrscheinlich gehen dieselben durch kohlensaures Natron theilweise in Dihalogenacetophenonsäuren $C_6H_4<^{CO-CHX_2}_{COOH}$ über — bei dem Dichlordiketon konnten wir die Bildung der betreffenden Säure nachweisen — und letztere geben dann in obiger Weise die Trihalogenderivate.

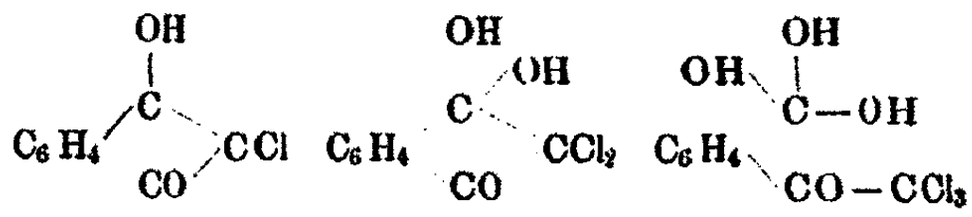
Die Sodalösung enthält aber noch andere Producte, so wahrscheinlich Halogenoxyketon, doch kann auch dieses in die Trihalogenacetophenonsäuren übergehen; möglich ist es aber auch, dass ein Theil der Diketonderivate sich in Form von Hydraten

löst und dass diese direct durch Aufnahme von Halogenoxyl in die Acetophenoncarbonsäuren übergehen:



die Trihydroxydgruppe spaltet sich dann sofort in COOH und H_2O.

Aus den Ketoxyindenen: $C_6H_4 < \begin{matrix} C(OH) \\ CO \end{matrix} > CX$ erhält man die Trihalogenacetophenoncarbonsäuren, wenn dieselbe in kohlensaurem Natron gelöst, mit Halogen behandelt werden, hierbei scheidet sich stets Dihalogendiketon aus und kann die ganze Reaction auf der vorherigen Bildung dieser Verbindungen beruhen, welche wie schon auseinandergesetzt wurde, durch das kohlensaure Natron in Dihalogenacetophenoncarbonsäuren $C_6H_4 < \begin{matrix} CO-CHX_2 \\ COOH \end{matrix}$ und weiter durch das Halogenoxyl in die Trihalogenderivate übergehen können. Vielleicht findet aber auch hier die Bildung dieser letzteren Derivate durch 2malige Addition von Halogenoxyl und schliessliche Abspaltung von Wasser statt, z. B.:



Lässt man aber die Einwirkung der Halogenoxyle in einer Lösung von Aetznatron vor sich gehen, so findet weiter gehende Zersetzung statt; es bildet sich jetzt Phtalsäure und Trihalogenmethan, CHX_3, eine Reaction, welche jedenfalls durch die Einwirkung von Alkali auf die zuerst entstehenden Säuren $C_6H_4 < \begin{matrix} CO-CX_3 \\ COOH \end{matrix}$ hervorgebracht wird.

Dieselbe Umsetzung tritt ein, wenn die Dichloracetophenoncarbonsäure anstatt mit freier unterchloriger oder unterbromiger Säure mit einem Alkalisalz derselben behandelt wird.

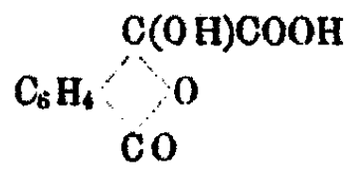
$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO-CHCl_2 \\ COOH \end{matrix} + NaClO = C_6H_4 < \begin{matrix} COONa \\ COOH \end{matrix} + CHCl_3$$

Dichloracetophenon-*o*-carbonsäure, $C_6H_4<^{CO-CHCl_2}_{COOH}$.

Man übergiesst Dichlorketon: $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CCl_2$ mit Aethylalkohol oder noch besser mit Methylalkohol und setzt in kleinen Mengen ganz concentrirte, vorher mit etwas Alkohol verdünnte Kalilauge zu, bis alles gelöst ist und auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt. Dann säuert man mit Salzsäure an und verdünnt mit Wasser. Die Säure scheidet sich meistens ölig aus, erstarrt aber bald zu dicken harten Krystallen, durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird sie gereinigt.

Farblose, glänzende, monokline Prismen, welche bei 124° schmelzen, in Alkohol und in Eisessig leicht löslich, weniger leicht in Benzol, schwerlöslich in Benzin.

In kohlensaurem Natron löst sich die Säure ohne Zersetzung, von Aetznatron wird sie zersetzt, doch können wir über die Natur der entstehenden Producte nichts angeben. Die Lactonsäure:



deren Bildung wir erwarteten, scheint nicht zu entstehen.

Die Analyse der Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	46.35	46.05 pCt.
H	2.57	2.58 »
Cl	30.47	30.48 »

Der Methyläther, $C_6H_4<^{CO-CHCl_2}_{COOCH_3}$, durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure erhalten, krystallisirt in gut ausgebildeten farblosen, monoklinen Krystallen; er ist in Alkohol und Essigsäure leicht löslich, in Aether weniger löslich.

	Berechnet	Gefunden
Cl	28.74	28.46 pCt.

Trichloracetophenon-*o*-carbonsäure, $C_6H_4<^{CO-CCl_3}_{COOH}$.

Wir haben diese Säure zuerst beim Chloriren von Chloroxynaphtochinon in Sodalösung erhalten; sie bildet sich hier aber nur in geringer Menge und auch nur dann, wenn ein grosser Ueberschuss von Soda angewendet wurde. Ihre Bildung erfolgt natürlich aus vorher entstandenem Dichlordiketon; aus diesem oder auch aus der Dichloracetophenoncarbonsäure wird sie in der oben angegebenen Weise hergestellt.

Die Säure bildet aus verdünntem Eisessig oder verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt dicke, glänzende Nadeln, welche bei 142° schmelzen, während Gabriel und Michael 144° angeben.

	Berechnet	Gefunden
Cl	39.81	39.54 pCt.

In kohlensaurem Natron löst sie sich ohne Veränderung, von Natronlauge wird sie in Phtalsäure und Chloroform zersetzt; sie löst sich unter Bildung milchiger Streifen auf.

Dichlorbromacetophenon-*o*-carbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-CCl_2Br\\COOH\end{matrix}.$$

Aus dem Dichlorsubstitutionsproduct durch Einwirkung von unterbromiger Säure dargestellt. Gleicht im Habitus durchaus dem Trichlorderivat, zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, schmilzt bei 150° und wird von kohlensaurem Natron nicht zersetzt, während sie von Natronlauge sofort gespalten wird, beim Lösen entstehen ölige Streifen von $CHCl_2Br$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.75	22.58 pCt.
Br	25.64	25.45 »

0.1967 g Halogensilber lieferten 0.1783 g Chlorsilber, während sich für Ag_3BrCl_2 0.1778 g berechnen.

Chlordibromacetophenon-*o*-carbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-CClBr_2\\COOH\end{matrix}.$$

Wurde sowohl aus dem Chlorbromdiketon durch Einwirkung von unterbromiger Säure als auch aus dem Dibromdiketon durch Einwirkung von unterchloriger Säure dargestellt. Abgesehen vom Schmelzpunkt, welcher bei 153° liegt, zeigt dieses Derivat keine Verschiedenheit von den übrigen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	9.96	10.13 pCt.
Br	44.88	45.68 »

Tribromacetophenon-*o*-carbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CBr_3\\COOH\end{matrix}$.

Für diese Säure geben Gabriel und Michael den Schmelzpunkt 159.5—160° an und erwähnen, dass vorheriges Erweichen stattfände. Es beruht dieses letztere wahrscheinlich auf einem Wassergehalt; eine aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirte Säure, welche dicke, stark

glänzende Nadeln bildete und bei 159 — 160° schmolz, gab bei der Analyse Zahlen, welche für 1 Molekül Wasser sprechen.

Ber. für $C_9H_5Cl_3O_3, H_2O$		Gefunden
Br	57.28	57 54 pCt.

Beim Erhitzen auf 120° wurden die Krystalle trübe, verloren an Gewicht und gaben jetzt 59.87 pCt. Brom, während sich 59.85 pCt. berechnen.

In dem Verhalten schliesst sich die Tribromsäure an die übrigen Säuren an.

Die oben geschilderten Beobachtungen — Bildung von Trihalogenderivaten der Acetophenoncarbonsäure aus den Dihalogendiketonen und Ketoxyindenen, sowie das Verhalten dieser Derivate gegen Alkali — gestatten nun auch eine ausreichende Erklärung für das eigenthümliche Verhalten des Dibrom- und des Chlorbromdiketons gegen Alkali zu geben. Diese lösen sich, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, unter Bildung von Methanderivaten CHX_3 — $CHBr_3$ resp. $CHClBr_2$ — in Alkali auf, wobei neben Phtalsäure noch $C_6H_4\begin{matrix}C(OH)\\CO\end{matrix}>CX$ entsteht, während bei dem Dichlordiketon keine dieser Verbindungen sich bildet.

Das Auftreten von Oxyketon darf daher wohl in Zusammenhang mit dem des Halogenmethans gebracht werden und ist es sehr wahrscheinlich, dass die Bildung des Oxyketons unter Zuhülfenahme von Wasser durch Abspaltung von unterbromiger Säure erfolgt, z. B.:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CClBr + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)_2\\CO\end{matrix}>CClBr$$

$$= C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\CO\end{matrix}>CCl + HOBr.$$

Dass unter gleichen Verhältnissen aus dem Dichlordiketon kein Halogenoxyl sich abspaltet, wird dann darauf beruhen, dass aus derartigen Ketohydraten die Abspaltung von ClOH ungleich schwieriger erfolgt als die Abspaltung von BrOH[1]), wie dieses auch unsere Versuche mit den Dihalogentriketohydraten zeigen.

---

[1]) Die Abspaltung von Halogenoxyl aus den beiden Diketonen unter dem Einfluss von Wasser kann bei Gegenwart von Alkali nicht nachgewiesen werden, wohl aber bei Abwesenheit desselben; beim Erwärmen der Diketone

Die unterbromige Säure kann dann in der oben beschriebenen Weise auf unverändertes Hydrat: $C_6H_4\begin{matrix}C(OH)_2\\ \diagdown\ \diagdown\\ CO\end{matrix}CClBr$ reagiren, damit eine Trihalogenacetophenoncarbonsäure bildend, welche aber sofort unter dem Einfluss von Alkali in $CHClBr_2$ und Phtalsäure sich spaltet; vielleicht findet auch gleichzeitig Bildung der Säure $C_6H_4<\begin{matrix}CO-CHClBr\\ COOH\end{matrix}$ statt, welche dann durch das unterbromigsaure Natron in Phtalsäure und $CHClBr$ zersetzt wird.

Mag der Mechanismus dieser Reaction nun auch sein wie er will, daran wird wohl festgehalten werden dürfen, dass die Bildung von Bromoform resp. Chlorbromoform $CHClBr_2$ beim Lösen von Chlorbrom und Dibromdiketon in Alkali auf der vorherigen Bildung von Trihalogenacetophenoncarbonsäure beruht.

443. Zygm. Bankiewicz: Ueber die Reductionsproducte des *v*-*s*-Dinitroparacettoluids und ihre Umwandlung.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Indem ich auf Vorschlag des Hrn. Dr. St. Niementowski die Versuche, Orsellinsäure synthetisch darzustellen, aufgenommen habe, bin ich zu folgenden Resultaten gekommen, welche ich der Gesellschaft mitzutheilen mir erlaube.

Reduction des *m*-Dinitro-*p*-acettoluids mit alkoholischem Schwefelammonium.

Das Paraacettoluid, erhalten durch Kochen (12 Stunden lang) des Paratoluidins (200 Theile) mit Eisessig (180 Theile), wurde nach dem von Beilstein und Kuhlberg[1]) angegebenen Verfahren nitrirt.

Nitroäthenyldiamidotoluol. Zu dem geringen Ueberschusse von alkoholischem Schwefelammonium setzt man portionsweise das

---

mit Jodkaliumlösung wird in geringer Menge Jod frei gemacht. Erheblich ist die Abscheidung von Jod, sobald etwas Salzsäure zugesetzt wird, was vielleicht auf einer Addition von Salzsäure und Abspaltung von Chlor beruht, da von einer oxydirenden Wirkung der Diketone nicht die Rede sein kann.

Th. Zincke.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 341.

Dinitroacettoluid zu; wenn sich die Reaction eingestellt hat, kocht man noch eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler, um das Entweichen des Ammoniumsulfhydrats zu verhindern, dampft dann Alkohol und Ammoniak ab, zieht mit verdünnter Salzsäure aus und neutralisirt mit Ammoniak.

Die ausgeschiedenen Nadeln sind nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein, sie schmelzen ohne Zersetzung bei 246° C. Ueber 100° sublimiren sie.

Exsiccatortrockne Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0.1769 g Substanz gaben 0.3668 g Kohlensäure und 0.0866 g Wasser.
II. 0.2325 g Substanz gaben 0.4745 g Kohlensäure und 0.1193 g Wasser.
III. 0.1009 g Substanz gaben 19 ccm feuchten Stickstoff bei 10.5° Temp. und 715 mm Barometerstand.
IV. 0.0990 g Substanz gaben 19 ccm feuchten Stickstoff bei 15° Temp. und 716.5 mm Barometerstand.

	Gefunden				Berechnet für $CH_3C_6H_2NO_2 \begin{matrix} N \\ \| \\ NHCCH_3 \end{matrix}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	56 50	56.0	—	—	56.54 pCt.
H	5.4	5.7	—	—	4.74 »
N	—	—	21.18	21.19	21.98 »

Ein Nitroäthenyldiamidotoluol ist auch von Ladenburg[1]) dargestellt und von Niementowski[2]) beschrieben worden. Sie bekamen es durch Nitriren des Aethenyldiamidotoluols von Hobrecker; da sich die beiden durch Schmelzpunkte und Krystallform unterscheiden, was auf der anderen Stellung der Nitrogruppe beruhen wird, so erlaube ich mir dasselbe näher zu beschreiben.

Das Nitroäthenyldiamidotoluol krystallisirt aus verdünntem Weingeist in zu Kugeln vereinigten, mikroskopisch feinen Nadeln; aus heissem Wasser ebenfalls in Nadeln. In concentrirtem Alkohol ist es ausserordentlich leicht löslich, schwierig in Aether und sehr wenig in kaltem Wasser sowie in Sodalösung. Es löst sich sehr leicht in Säuren und bildet Salze.

Salzsaures Salz. Aus heisser concentrirter salzsaurer Lösung krystallisirt es nicht; es erstarrt nur zu einer durchsichtigen farblosen Gallerte. Aus concentrirter wässriger Lösung krystallisirt es in grossen gut ausgebildeten Prismen. In kaltem Alkohol ist es leicht löslich. Zur Analyse wurde das Salz über Aetzkalk getrocknet, bei 100° sublimirt es ohne zu schmelzen.

0.112 g Substanz gaben 0.0685 g Chlorsilber.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 677.
[2]) Diese Berichte XIX, 723.

	Gefunden	Berechnet für $\left(CH_3C_6H_2NO_2 \begin{matrix} N \\ \| \\ NHCCH_3 \end{matrix}\right) HCl$
HCl	15.66	16.04 pCt.

Schwefelsaures Salz ist in Alkohol sowie in einer Mischung von Alkohol und Aether ausserordentlich leicht löslich, bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung schiesst es in sehr langen, farblosen, verzweigten Nadeln an.

Salpetersaures Salz. Beim Versetzen einer concentrirten, wässerigen Lösung von Nitroäthenyldiamidotoluol mit Salpetersäure fällt das salpetersaure Salz in weissen Nadeln heraus. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in heissem; aus wässriger Lösung krystallisirt dasselbe in grossen durchsichtigen, gelblich gefärbten Tafeln vom Schmelzpunkt 207° mit Zersetzung.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bekommt man aus Nitroäthenyldiamidotoluol das Aethenyltriamidotoluol, welches sich in prachtvollen charakteristischen Krystallen ausscheidet. Die Krystallformation, Schmelzpunkt bei 100°, sowie die übrigen Eigenschaften stimmen vollkommen mit der von Niementowski[1]) durch Reduction des Dinitroacettoluids dargestellten Base überein.

Nitrooxyäthenyldiamidotoluol.

Reducirt man das Dinitroacettoluid mit einer nicht zur völligen Reduction hinreichenden Menge des alkoholischen Schwefelammoniums, so bekommt man nach sorgfältiger Kühlung durch Brunnenwasser eine Mischung von drei Substanzen.

Zum Zwecke der partiellen Trennung versetzt man das Reductionsproduct mit Sodalösung. Das gebildete Nitroäthenyldiamidotoluol und die Hydrazoverbindung lösen sich nicht auf.

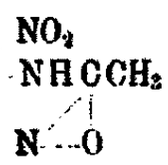
Die Sodalösung wird mit Essigsäure neutralisirt; dabei scheidet sich ein braunrother Niederschlag ab, der aus 3 Substanzen besteht: einer, die in heissem Alkohol ausserordentlich schwer löslich ist, vom Schmelzpunkt 236°; sodann aus einer zweiten, die in heissem Alkohol leichter löslich ist und in braunen Nadeln krystallisirt, Schmelzpunkt 242—244°; endlich aus einer dritten Substanz, die beim Kochen des Reductionsproductes mit Wasser oder mit verdünnten Säuren entsteht und beim Erkalten resp. Neutralisiren in prachtvollen, grünen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Die ersten zwei Substanzen bieten wenig Interesse; es sind Azoxy- und Azoverbindungen. Interessanter ist die durch Zersetzung des Azodinitroacettoluids gewonnene grüne Substanz, die ich als Nitrooxyäthenyldiamidotoluol bezeichnet habe. Zur Analyse wurde dasselbe aus Wasser krystallisirt; es ist wasserhaltig.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 721.

I. 0.2764 g Substanz verlor bei 115° C. getrocknet 0.0214 g Wasser.
II. 0.3188 g Substanz verlor bei 115° C. getrocknet 0.0260 g Wasser.
III. 0.2123 g Substanz gab 0.4080 g Kohlensäure und 0.0865 g Wasser.
IV. 0.1393 g Substanz gab 0.2687 g Kohlensäure und 0.0588 g Wasser.
V. 0.0882 g Substanz gab 16 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 731 mm Barometerstand.
VI. 0.1274 g Substanz gab 23 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 736 mm Barometerstand.

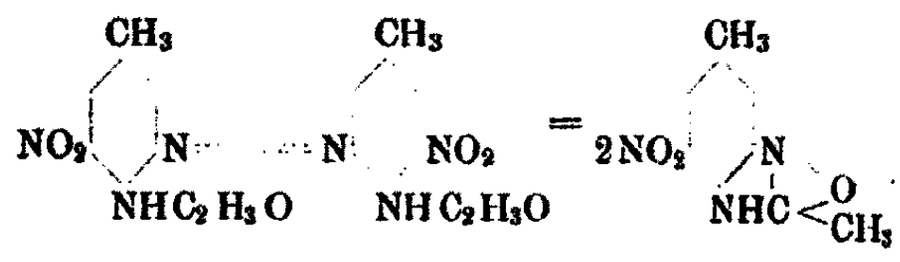
	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
H_2O	7.7	8.1	—	—	—	—	pCt.
C	—	—	52.41	52.60	—	—	»
H	—	—	4.5	4.6	—	—	»
N	—	—	—	—	20.47	20.5	»

Berechnet für $CH_3C_6H_2$ 

C	52.17 pCt.
H	4.34 »
N	20.28 »

Das Nitrooxyäthenyldiamidotoluol schmilzt ganz rein bei 255 bis 256° ohne Zersetzung, es ist leicht löslich in heissem Wasser oder in verdünntem Weingeist, sehr schwer in absolutem Alkohol, ebenso in Aether und Benzol. In Sodalösung löst es sich mit rother Farbe auf, und beim Neutralisiren fällt es krystallinisch heraus, auch ist es in concentrirtem Ammoniak löslich. Die wässerige Lösung des Körpers hat einen scharf bitteren Geschmack und ist ein guter Nährstoff für die Pilze.

Die Bildung aus Azoverbindung bei langem Kochen mit verdünnten Säuren lässt sich nach der Gleichung erklären:



Die analytischen Zahlen des Nitrooxyäthenyldiamidotoluols liegen so nahe dem Nitroamidoacettoluid, dass ich es anfangs für solches gehalten habe. Aber auch bis 200° mit concentrirter Salzsäure im Rohr erhitzt, bleibt die Verbindung unverändert, ebenso lässt sie sich nicht mit alkoholischem Kali verseifen. Man hat es auch zu diazotiren versucht, dabei bilden sich Nitrosoverbindungen, die die Liebermannsche Reaction ganz deutlich zeigen. Beim langsamen Verdunsten kry-

stallisiren sie in prachtvollen ausgebildeten Tafeln, die aber beim Umkrystallisiren leicht zersetzlich sind.

In Säuren löst es sich und bildet Salze; charakteristisch ist das salzsaure Salz, das bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung in grossen Krystallen erhalten wurde.

Hr. Prof. Dr. J. Niedźwiedzki hat die Güte gehabt, die Krystalle zu messen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche. Er theilt mir folgendes mit:

Die tafelartigen braunen Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an. Achsenverhältniss $a:b:c = 0.91352:1:2.30154$. Combination: $0P.P.\frac{1}{2}\bar{P}\infty$. Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach $\infty\bar{P}\infty$.

Reduction des Nitrooxyäthenyldiamidotoluols mit Zinn und Salzsäure.

Oxyäthenyltriamidotoluol. Das Nitrooxyäthenyldiamidotoluol, sowie Azoxy- und Azoverbindungen gehen bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Diamidoacettoluid über, welches sich ausserordentlich leicht zu Oxyäthenyltriamidotoluol oxydirt. Niementowski[1]) beschreibt das Diamidoacettoluid; aber auch seine analytischen Zahlen liegen näher dem Oxyäthenyltriamidotoluid. Die Eigenschaften des von Niementowski und mir dargestellten Körpers stimmen ganz gut überein.

Aus dem Filtrate nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff fällt man die Base mit Ammoniak aus; sie scheidet sich weisskrystallinisch aus. Sie wurde durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist gereinigt. Sie schmilzt rein bei 258—260° unter Zersetzung. Beim Trocknen bis 105° oxydirt sie sich, worauf der Schmelzpunkt bis 266° steigt.

I. 0.1977 g Substanz verlor bei 105° getrocknet 0.0182 g aq.

II. 0.1015 g trockne Substanz gaben 0.2286 g Kohlensäure und 0.0725 g Wasser.

III. 0.1461 g trockne Substanz gab 30.8 ccm feuchten Stickstoff bei 734 mm Barometerstand.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	
H_2O	9.20	—	—	pCt.
C	—	61.42	—	»
H	—	7.8	—	»
N	—	—	23.91	»

[1]) Diese Berichte XIX, 717.

Berechnet

für $CH_3C_6H_2\begin{cases}NH_2\\NHC.CH_3+H_2O\\N—O\end{cases}$ für $CH_3C_6H_2\begin{cases}NH_2\\NHCO.CH_3+H_2O\\NH_2\end{cases}$

H_2O 9.28 9.13 pCt.

Berechnet für trocknes

	$C_9H_{11}N_3O$	$C_9H_{13}N_3O$
C	61.01	60.33 pCt.
H	6.21	7.26 »
N	23.73	23.46 »

Durch 6-stündiges Kochen desselben mit Zinn und concentrirter Salzsäure entsteht kein Aethenyltriamidotoluol; auch gegen Zinkstaub in kochender ammoniakalischer Lösung ist es beständig. Durch Behandeln mit salpetrigsauren Dämpfen in wenig Wasser entsteht ein rother Farbstoff, der nach dem Aufkochen der Lösung sich als kirschrothes, amorphes Pulver ausscheidet; in trockenem Zustande zeigt er einen lebhaften grünen Glanz. Es löst sich in Alkohol und Wasser leicht, dagegen ist er unlöslich in Aether und scheidet sich immer amorph aus.

Wegen der erwähnten Eigenschaften und der analytischen Zahlen des Nitrooxyäthenyldiamidotoluols und Oxyäthenyltriamidotoluols habe ich sie zu den Körpern von der Structur, welche Niementowski[1]) beschreibt, gerechnet.

Dinitrodiäthenyltetramidoditolyl.

Das bei der Reduction des Dinitroacettoluids mit alkoholischem Schwefelammonium restirende Hydrazodinitroacettoluid benutzte ich, um nach der Art der bekannten benzidinartigen Umlagerungen zu den entsprechenden symmetrischen Anhydrobasen der Ditolylreihe zu gelangen, nach der folgenden Gleichung:

$$CH_3C_6H_2\begin{cases}NO_2\\NH\\NHC_2H_3O\end{cases}NH—HN\,C_6H_2\begin{cases}NO_2\\CH_3\\NHC_2H_3O\end{cases} =$$

$$H_3C_2NH.C_6H.\begin{cases}N\\CH_3\\NO_2\end{cases} — CH_3C_6H\begin{cases}N\\NHC_2H_3\\NO_2\end{cases} + 2H_2O.$$

Das Dinitrodiäthenyltetramidoditolyl erhält man, indem man den Rückstand von der Sodalösung, welcher Hydrazoverbindung enthält,

[1]) Diese Berichte XX, 1880.

mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die Umlagerung, sowie das Ausscheiden von Wasser, vollzieht sich mit grosser Leichtigkeit.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt, sie schmilzt bei 242° ohne Zersetzung, bei 100° verflüchtigt sie sich ohne zu schmelzen.

I. 0.2668 g Substanz gab 0.5543 g Kohlensäure und 0.1198 g aq.

II. 0.1886 g Substanz gab 38 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° C. und 726 mm Barometerstand.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $CH_3CNH(NO_2)C_6HCH_3-CH_3C_6H(NO_2)NHCCH_3$ (N)
C	56.69	—	56.84 pCt.
H	4.98	—	4.22 »
N	—	22.26	22.10 »

Dinitrodiäthenyltetramidoditolyl ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich, bei langsamem Erkalten krystallisirt es in prächtig ausgebildeten langen Prismen. In heissem Wasser ist es schwieriger löslich und bildet übersättigte Lösungen, die nach längerem Stehen zu grossen Kugeln, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen, erstarren. Auch in Methylalkohol löst sich die Verbindung mit Leichtigkeit auf. In Aether ist sie schwer löslich, auch in Sodalösung. Von der analogen Verbindung der Tolylreihe unterscheidet es sich nicht auf das Schärfste; der Schmelzpunkt variirt nur um 4°. Die Trennung beider Anhydrobasen ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, theilweise gelingt es mit Alkohol, da das Nitroäthenyldiamidotoluol in kaltem Alkohol leichter löslich ist als das Dinitrodiäthenyltetramidoditolyl, am besten gelingt es noch vermittelst der Salze. Sämmtliche Salze unterscheiden sich durch geringere Löslichkeit von der Tolylanhydrobase.

Schwefelsaures Salz. Krystallisirt aus Alkohol in kugeligen concentrischen Nadeln, es ist farblos und in Alkohol schwer löslich, leicht in Wasser.

Salzsaures Salz. Aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt es nach dem Erkalten in farblosen, zu Sternen vereinigten, platten schiefabgeschnittenen Nadeln fast vollständig aus. Bei 100° C. sublimirt das Salz. Zur Analyse hat man es über Schwefelsäure und festem Aetzkali getrocknet.

0.158 g Substanz gab 0.097 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $(C_{18}H_{16}N_6O_4).2HCl$
HCl	15.78	16.11 pCt.

Salpetersaures Salz scheidet sich aus heisser wässriger Lösung in zolllangen, dicken, etwas gelblich gefärbten Nadeln aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 213—214°.

0.1205 g Substanz gab 24 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 734 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $(C_{18}H_{18}N_6O_4) . 2 NO_3H$
N	22.50	22.13 pCt.

Reduction mit Zinn und Salzsäure.

Diacethexamidoditolyl. Reducirt man das Dinitrodiäthenyltetramidoditolyl mit Zinn und Salzsäure, so resultirt eine Base, die sich von den, bei derselben Operation entstandenen und vorher beschriebenen, auf das Schärfste unterscheidet.

Nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff fällt man mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung eine rein weisse Base, die sich zuerst als weichklumpige Masse abscheidet, aber alsbald krystallinisch wird. Es wird rasch filtrirt und gewaschen, dann möglichst schnell getrocknet; verfährt man in der Weise, so bekommt man die Base fast farblos.

Zur Analyse habe ich sie aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sie schmilzt bei 196° ohne Zersetzung.

Die Base krystallisirt wasserhaltig, aber jeder Versuch, das Wasser zu bestimmen, endete mit dem Verluste der Substanz, denn sie verflüchtigt sich einige Grade über 100°; bei niedriger Temperatur konnte man überhaupt das Wasser nicht bestimmen. Erst mit Hülfe der Salze war es möglich, den Wassergehalt der Substanz zu berechnen.

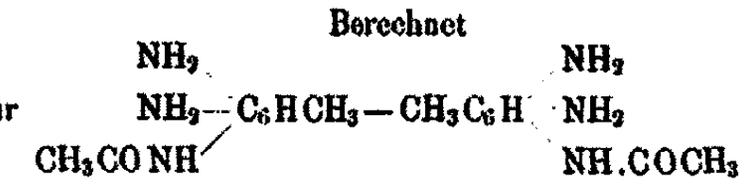
I. 0.1205 g Substanz gab 0.2307 g Kohlensäure, das $CaCl_2$-Röhrchen verunglückt.

II. 0.1690 g Substanz gab 0.3247 g Kohlensäure und 0.0930 g Wasser.

III. 0.1038 g Substanz gab 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 11° C. und 728 mm Barometerstand.

	Gefunden I.	II.	III.
C	52.22	52.23	— pCt.
H	—	6.12	— »
N	—	—	20.08 »

Berechnet

für


+ 5 aq

C	52.68 pCt.
H	7.03 »
N	20.48 »

Das Diacethexamidoditolyl ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol ausserordentlich leicht löslich. In der heissen weingeistigen Lösung

oxydirt es sich sehr leicht, indem es in schwach schmutzig violetten Nadeln oder in verästeiten platten Nadeln krystallisirt. In Aether und Benzol ist es ziemlich leicht löslich.

Salzsaures Salz krystallisirt in concentrisch gruppirten oder losen, weissen Nadeln. In Wasser ausserordentlich leicht löslich, weniger in concentrirter Salzsäure. Zur Analyse wurde das Salz über Schwefelsäure und festem Aetzkali getrocknet; es ist wasserhaltig.

I. 0.0670 g Substanz verlor bei 105° getrocknet 0.010 g Wasser.

II. 0.0507 g getrocknete Substanz gab 0.0349 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $[CH_3.C_6H(NH_2)_2.NHC_2H_3O]_2.2HCl + 2H_2O$
H_2O	14.92	14.4 pCt.
HCl	17.50	17.1 »

Pikrinsaures Salz. Setzt man zu der alkoholischen Lösung der Base eine Lösung von Pikrinsäure, so fällt ein oranger Niederschlag. derselbe lässt sich aus 80 procentigem Weingeist sehr schön umkrystallisiren und krystallisirt in glänzenden granatrothen Nadeln.

I. 0.1795 g Substanz, lufttrocken, gab 31.8 ccm feuchten Stickstoff bei 10° C. und 724 mm Barometerstand.

II. 0.1235 g Substanz bei 100° getrocknet 0.1977 g Kohlensäure und 0.049 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	43.73	—	pCt.
H	4.30	—	»
N	—	20.23	»

Ber. für $[CH_3C_6H(NH_2)_2NHC_2H_3O]_2[C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$

C	44.22 pCt.
H	3.6 »
N	20.63 »

Salpetersaures Salz: Krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in röthlichen Nadeln, bei öfterem Umkrystallisiren zersetzt es sich zum Theil.

Wie man aus den Analysen schliessen kann, bindet auch diese Base in ihren Salzen nur 2 Moleküle Säure. Wegen der 2 Moleküle Wasser, welche sich aus den Salzen auch bei 115° nicht austreiben lassen, habe ich angenommen, dass bei der Reduction des Dinitrodiäthenyltetramidoditolyls die Anhydroringe gespalten werden.

Der grösseren Uebersicht halber will ich die Eigenschaften der Tolyl- und Ditolylanhydrobasen kurz zusammenfassen.

Das Nitroäthenyldiamidotoluol: Schmelzpunkt 246° sehr leicht löslich in Alkohol.

Krystallform, aus Weingeist kuglig concentrirte mikroskopische Nadeln.

Salzsaures Salz, aus heisser concentrirter Salzsäure beim Erkalten Gallerte, aus verdünnter Lösung keine Krystallisation.

Schwefelsaures Salz, Nadeln, löslich in Alkohol und in einer Mischung von Alkohol und Aether.

Salpetersaures Salz, gut ausgebildete Tafeln, ziemlich löslich in Wasser. Schmelzpunkt 207°.

Dinitrodiäthenyltetramidoditolyl: Schmelzpunkt 242°, geringere Löslichkeit in Alkohol. Krystallform, gut ausgebildete Nadeln oder Prismen.

Salzsaures Salz, aus heisser concentrirter Salzsäure platte Nadeln, schwer löslich in dem Lösungsmittel.

Schwefelsaures Salz, Nadeln, unlöslich in kaltem Alkohol.

Salpetersaures Salz, gut ausgebildete Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Schmelzpunkt 213—214°.

Diamidoacettoluid: Schmelzpunkt 258—260° mit Zersetzung. Nadeln mit 2 Molekülen Wasser, an der Luft oxydirt es sich. In kaltem Alkohol unlöslich.

Diacethexamidoditolyl: Schmelzpunkt 196° ohne Zersetzung. Nadeln mit 3 Molekülen Wasser. An der Luft beständig. In kaltem Alkohol unlöslich.

Da das kostspielige Ausgangsmaterial, das Dinitroacettoluid, das Darstellen von grösseren Mengen der gewonnenen Körper nicht gestattete, habe ich bei dem Metanitroacettoluid dieselben Reactionen durchzuführen versucht. Doch bin ich bis zu dieser Zeit zu keinem positiven Resultate gelangt.

Entweder entsteht nach dem Behandeln des Reductionsproductes mit Salzsäure das Boesneck'sche Amidoacettoluid oder eine grüne Schmiere. Die Versuche werden weiter fortgeführt.

Die Arbeit ist angefangen im Universitätslaboratorium in München und geendet im Laboratorium für allgemeine Chemie in Lemberg.

Lwów, Anfang Juni 1888.

444. Th. Poleck und Carl Goercki: Ueber neue Sulfochloride des Quecksilbers.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

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

Durch Millon und Roucher[1]) sind sechs Quecksilberoxychloride bekannt geworden, von denen drei, das Di-, Tri- und Tetraoxychlorid im pharmaceutischen Institut zu Breslau durch K. Thümmel in ihrem gegenseitigen Verhalten eingehend studirt worden sind[2]).

Es lag nahe, die Existenz analoger Sulfochloride des Quecksilbers anzunehmen. Da von diesen bis jetzt nur das dem Dioxychlorid, $2\,HgO\,.\,HgCl_2$, entsprechende Disulfochlorid, $2\,HgSHgCl_2$, durch eine Arbeit von H. Rose aus dem Jahre 1828[3]) bekannt war, so war es eine lohnende Aufgabe, die anderen den Oxychloriden entsprechenden Sulfochloride des Quecksilbers aufzusuchen. Hr. Goercki wurde zur Lösung dieser Aufgabe veranlasst und wird demnächst die von ihm erhaltenen Resultate in seiner Dissertation mit allen analytischen Daten veröffentlichen. Inzwischen senden wir diese vorläufige Mittheilung voraus.

H. Rose ging in seiner Arbeit von der bekannten Thatsache aus, dass Quecksilberchlorid sowohl, wie Quecksilberoxydsalze durch unzureichende Mengen von Schwefelwasserstoff zunächst weiss gefällt und erst durch einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff vollständig in schwarzes Schwefelquecksilber verwandelt werden.

Rose drückte auf Grund seiner Analysen die Zusammensetzung der weissen Verbindung durch die Formel $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ aus. Er erhielt denselben Körper durch Kochen von frisch gefälltem und noch feuchtem Quecksilbersulfid mit einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid. Der gut ausgewaschene weisse Niederschlag besass dieselbe Zusammensetzung. Weitere Versuche zur Darstellung anderer Sulfochloride des Quecksilbers wurden von H. Rose nicht angestellt und auch von anderen Chemikern nicht veröffentlicht[4]).

Diese Thatsachen und die Zusammensetzung der weissen Verbindung wurden durch unsere Untersuchung bestätigt und gleichzeitig gezeigt, dass, wenn gleiche Molekeln Quecksilberchlorid- und Sulfid

[1]) Journal für prakt. Chemie 49, 363.

[2]) Archiv der Pharm. 228, 918.

[3]) Poggendorff, Annalen der Physik 13, 59.

[4]) R. Schneider erhielt dieselbe Verbindung $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ durch Zusammenschmelzen von Quecksilbersulfid mit einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid im zugeschmolzenen Glasrohr bei 350° als schmutzig weisses, deutlich krystallinisches Pulver. Poggendorff, Ann. 95, 167.

auf einander wirken, die Hälfte des ersteren unverbunden in der Lösung bleibt, dass also die Verbindung $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ für das Quecksilbersulfid die untere Grenze darstellt, während bei dem Verhältniss von $3\,HgS$, $4\,HgS$ und $5\,HgS$ und darüber auf $1\,HgCl_2$ das letztere vollständig aus der Lösung verschwindet. Da hier in allen Fällen in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure unlösliche Verbindungen vorliegen, deren Lösung erst in heissem Königswasser erfolgt, so war zunächst der Einwurf berechtigt, dass es sich hier nicht um einheitliche Verbindungen, sondern um Gemische von $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ mit schwarzem Quecksilbersulfid handele.

Die Versuche, durch vorsichtiges weiteres Einleiten von Schwefelwasserstoff die zuerst entstandene weisse Verbindung in andere Sulfochloride überzuführen, gaben kein entscheidendes Resultat, weil bei der nun eintretenden dunkleren Färbung der Niederschläge eine sichtbare Grenze zwischen der neu entstandenen Verbindung und einem bereits vorhandenen Ueberschuss von Quecksilbersulfid nicht mehr erkannt werden konnte.

Es wurden nun neue Wege zur Darstellung der Sulfochloride eingeschlagen und zunächst die Einwirkung des Chlors auf frisch gefälltes Quecksilbersulfid in Angriff genommen. Letzteres wurde mit Wasser in einen Kolben gebracht und unter beständigem Umschütteln Chlor eingeleitet. Der schwarze Niederschlag schien sich zuerst nicht zu verändern, nach einiger Zeit wurde er heller unter Auftreten einiger Schwefelflocken, bis endlich eine hellgelbe Farbe auftrat, welche beständig blieb. Gleichzeitig aber begann auch bei dem weiteren Einleiten des Chlors das bis dahin unveränderte Volumen des Niederschlags zu schwinden, bis endlich nach vier Stunden die Flüssigkeit bis auf wenige Schwefelflocken klar wurde.

Um die Zusammensetzung des gelben Körpers kennen zu lernen, wurde der Versuch in dem Augenblick unterbrochen, in welchem die hellgelbe Farbe des Niederschlags eingetreten und sein Volumen zu schwinden begann. Nach sorgfältigem Auswaschen, Trocknen und Behandeln desselben mit Schwefelkohlenstoff wurden im Mittel von zwei Analysen 81.5 pCt. Quecksilber, 9.91 pCt. Chlor und 8.76 pCt. Schwefel gefunden, woraus sich die Formel $2\,HgS\,.\,HgCl_2$, die Formel der Rose'schen Verbindung berechnet.

Da bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefelquecksilber zunächst Schwefel abgeschieden wird, welcher sich zum Theil zu Schwefelsäure oxydirt, und Quecksilber in der Lösung erst auftritt, wenn das Volumen des hellgelben Niederschlags zu schwinden beginnt, so vollzieht sich dieser Process jedenfalls in der Weise, dass zunächst alles Sulfid in die Verbindung $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ übergeführt wird und dann erst beim weiteren Zuleiten von Chlor ihre vollständige Lösung zu Quecksilberchlorid stattfindet.

Bei der Einwirkung von Natriumcarbonat auf Quecksilberchlorid entstehen Oxychloride des Quecksilbers, es war daher zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Natriumsulfocarbonat sich in analoger Weise Sulfochloride bilden würden.

Bei dem Vermischen ziemlich concentrirter Lösungen beider Salze entstand sofort unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelquecksilber nach der Gleichung

$$HgCl_2 + Na_2CS_3 + 2\,H_2O = HgS + 2\,NaCl + CO_2 + 2\,H_2S,$$

wobei Schwefelabscheidung nicht stattfindet, wenn das Natriumsulfocarbonat rein ist.

Unter vielfach abgeänderten Verhältnissen wurde stets nur schwarzes Quecksilbersulfid erhalten, während allerdings bei einem sehr grossen Ueberschuss von Quecksilberchlorid auch hier der gelbe Körper entstand. 30—40 g fein zerriebenes Quecksilberchlorid wurden mit einer kleinen Menge Natriumsulfocarbonat-Lösung übergossen. Es entsand sofort ein zäher weisser Brei, welcher, nach mehrtägiger Einwirkung, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen wurde und bei der Analyse

81.23 pCt. Quecksilber, 10.01 pCt. Chlor und 8.49 pCt. Schwefel

gab, woraus sich die Formel $2\,HgS\,.\,HgCl_2$, also jene der Rose'schen Verbindung berechnet.

Man bedient sich bekanntlich des Natriumthiosulfats zur Ausfällung schwerer Metalle in salzsaurer Lösung als Schwefelmetalle. Lässt man den Zusatz von Salzsäure fort, so entsteht in nicht allzu concentrirten Lösungen von Quecksilberchlorid durch Natriumthiosulfat zunächst gar kein Niederschlag, nach einigen Minuten tritt eine Trübung, noch später ein Niederschlag ein, welcher je nach den aufeinander wirkenden Mengen weiss bis hellgelb, auch braun war. Es waren dies offenbar dieselben Uebergangsproducte, wie sie beim successiven Ausfällen einer Quecksilberchloridlösung durch Schwefelwasserstoff entstehen. Will man das Quecksilberchlorid vollständig als Quecksilbersulfid ausfällen, so gelingt dies nur durch einen sehr grossen Ueberschuss des Thiosulfats und durch gleichzeitiges Erwärmen. Der Process vollzieht sich in nachstehender Weise:

$$Na_2S_2O_3 + HgCl_2 + H_2O = 2\,NaCl + HgS + H_2SO_4.$$

Schwefelsäure konnte stets im Filtrat nachgewiesen werden, und sie ist es, welche ihrerseits wieder Natriumthiosulfat in bekannter Weise zersetzt und damit der Fällung vielen freien Schwefel zuführt. Bei der gegenseitigen Einwirkung von gleichen Molekeln Quecksilberchlorid und Natriumthiosulfat in wässriger Lösung und in der Kälte wurden bald zwei Schichten von Niederschlägen, eine hellere und eine dunklere, beobachtet. Nach einigen Tagen setzte sich ein brauner Niederschlag ab, dessen Analyse im Mittel 84.45 pCt. Quecksilber, 2.04 pCt.

Chlor und 14.17 pCt. Schwefel führte. Es war offenbar ein Gemenge von Sulfochlorid, ausgeschiedenem Schwefel und wahrscheinlich auch freiem Sulfid. Liess man eine Lösung von einer Molekel des Thiosulfats auf zwei Molekeln Quecksilberchlorid einwirken, so fiel allmählich ein hellgelber Körper aus, welcher keinen freien Schwefel enthielt und dessen Analyse wieder zu der Formel $2HgS . HgCl_2$ führte.

Auf diese Weise war es weder durch Behandlung des Quecksilbersulfids mit Chlor noch seines Chlorids mit Natriumsulfocarbonat und mit Natriumthiosulfat gelungen, ein anderes Sulfochlorid zu isoliren, als das bereits von H. Rose untersuchte $2 HgS . HgCl_2$.

Da in einigen vorläufigen Versuchen eine eigenthümliche Einwirkung des Jodkaliums auf die Verbindung $2 HgS . HgCl_2$ beobachtet worden war, so wurden die Versuche der Einwirkung des frisch gefällten Quecksilbersulfids auf Quecksilberchlorid wieder aufgenommen.

Wie bereits erwähnt, wird die ganze Menge Quecksilberchlorid in Sulfochlorid übergeführt, wenn mindestens zwei Molekeln Quecksilbersulfid auf eine Molekel Quecksilberchlorid vorhanden sind, bei geringeren Mengen Quecksilbersulfid bleibt Quecksilberchlorid in Lösung. Es wurden nun in verschiedenen Versuchen 2, 3, 4 und 5 Molekeln Quecksilberchlorid durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt, gut ausgewaschen und je mit einer Molekel Quecksilberchlorid in Kolben mit Rückflusskühler längere Zeit erhitzt.

Die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge waren im ersten Fall hellgelb, im zweiten schwarzbraun, im dritten und vierten von der Farbe des Quecksilbersulfids. Im Filtrat liess sich in keinem Falle Chlor oder Quecksilber nachweisen, es befand sich daher alles Quecksilberchlorid im Niederschlage. Die Analyse desselben führte, wie vorauszusehen war, zu den Formeln $2 HgS . HgCl_2$; $3 HgS . HgCl_2$; $4 HgS . HgCl_2$. Sämmtliche Verbindungen zeigten ein analoges Verhalten. Sie waren in kaltem und in heissem Wasser bei stundenlanger Einwirkung völlig unlöslich, ja selbst beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr bis auf 200° blieben alle Sulfochloride unverändert, es konnte im letzteren Fall keine Spur Chlor oder Quecksilber im Filtrat nachgewiesen werden. Sie waren ferner sämmtlich unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure und lösten sich nur in heissem Königswasser. Beim Erhitzen im Rohr gaben sie Quecksilberchlorid und Sulfid.

Durch Behandeln dieser Chlorosulfide mit concentrirter Chlornatriumlösung bei gewöhnlicher Temperatur und in der Siedhitze wurde nicht die geringste Einwirkung beobachtet. Wurde dagegen das hellgelbe Sulfochlorid mit einer concentrirten Chlornatriumlösung im zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde auf 190° erhitzt, so nahm es eine tiefschwarze Farbe an und im Filtrat war Quecksilberchlorid nachzuweisen. Dieser Vorgang wurde durch die Analyse des Rück-

standes, welcher reines Quecksilbersulfid war, ferner durch die Bestimmung des Quecksilbers im Filtrat klar gelegt. In derselben Weise verhielten sich alle übrigen Sulfochloride.

Diese charakteristische Reaction für die Sulfochloride genügte jedoch noch nicht zur Entscheidung der Frage, ob die oben erwähnten Sulfochloride einheitliche Verbindungen oder nur Gemenge der Verbindung $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ mit Schwefelquecksilber sind. Diese Entscheidung brachte dagegen das Verhalten der Sulfochloride gegen Jodkalium.

Wenn diese Sulfochloride mit Jodkaliumlösung übergossen oder bis zum Kochen erhitzt wurden, so nahmen alle eine andere Farbe an und zwar zeigten sie stets braune und rothe Farbentöne. Obwohl es hiernach wahrscheinlich war, dass zunächst Jodosulfide entstanden, so konnte doch auf diese Weise nie ein gleichförmig gefärbter Körper erhalten werden. Als jedoch das weisse $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ mit einer Lösung von Jodkalium im Glasrohr eingeschmolzen und auf 170° erhitzt wurde, entstand ein feurig rother Körper, welcher durch die Analyse als rothes Quecksilbersulfid festgestellt wurde, während in der Lösung sich Kaliumquecksilberjodid und Chlorkalium befand. Der ganze Vorgang wurde in seinen einzelnen Momenten durch die Analyse zweifellos festgestellt.

Der rothe Rückstand gab 85.60 pCt. Quecksilber und 14.15 pCt. Schwefel, was genau der Zusammensetzung des Zinnobers entspricht. In dem Filtrat wurden die diesem Vorgange

$$2\,HgS\,.\,HgCl_2 + 4\,KJ = 2\,HgS + HgJ_2\,2\,KJ + 2\,KCl$$

entsprechenden Quecksilber- und Chlormengen gefunden. Der Process verläuft daher quantitativ nach vorstehender Gleichung.

Es ist sehr merkwürdig, dass bei dieser Reaction rothes Quecksilbersulfid entsteht, während bei der analogen Reaction mit Chlornatrium amorphes schwarzes Quecksilbersulfid abgeschieden wird. Durch wiederholte Controll-Versuche wurde festgestellt, dass frisch gefälltes Quecksilbersulfid weder mit Wasser allein, noch mit concentrirter Jodkaliumlösung im geschmolzenen Rohr bis auf 130° erhitzt irgend welche Veränderung in der Farbe erfährt, während die in demselben Ofen gleichzeitig auf dieselbe Temperatur erhitzten Sulfochloride sämmtlich feurig roth wurden. Lässt man nach dem Erkalten den Inhalt des Rohres längere Zeit stehen, so scheint die Lösung von Kaliumquecksilberjodid auf das rothe Quecksilbersulfid zurückzuwirken, die Farbe des letzteren wird matter und die Lösung des ersteren verliert etwas an ihrer grünlichgelben Färbung. Es wurde daher für die Analyse stets das noch warme Rohr angebrochen und sein Inhalt sofort durch Filtration getrennt.

Dasselbe Verhalten zeigen nun alle von Goercki dargestellten Sulfochloride des Quecksilbers, es ist daher für diese charakteristisch

und deshalb von besonderem Interesse und Werth, weil es die Frage exact entscheidet, dass die Sulfochloride $3\,HgS\,.\,HgCl_2$, $4\,HgS\,.\,HgCl_2$ und $5\,HgS\,.\,HgCl_2$ in der That einheitliche Verbindungen und keine mechanischen Gemische von Quecksilbersulfid und der Verbindung $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ sind. Denn bei der Behandlung mit Jodkalium bei 130° scheiden sie sämmtlich rothes Quecksilbersulfid ab, während im Ueberschuss darin enthaltenes oder absichtlich zugesetztes schwarzes Quecksilbersulfid in diesem Falle seine schwarze Farbe unverändert beibehält und dadurch in dem aus der chemischen Verbindung mit Quecksilberchlorid abgeschiedenen rothen Quecksilbersulfid schon mit blossem Auge sehr gut unterschieden werden kann.

So charakterisirte sich auch die früher erwähnte, durch Natriumthiosulfat und Quecksilberchlorid erhaltene braune Verbindung, welche 84.45 pCt. Quecksilber, 2.04 pCt. Chlor und 14.17 pCt. Schwefel enthielt, dadurch als ein Gemisch, dass sie in dem bei der Behandlung mit Jodkalium abgeschiedenen rothen Quecksilbersulfid das unverbundene schwarze Sulfid deutlich erkennen liess.

Da schwarzes Quecksilbersulfid sich sowohl gegen Wasser, wie gegen Jodkaliumlösung bei 130° völlig indifferent verhält, so kann bei den Sulfochloriden nur die chemische Action eine Erklärung für die Umwandlung des amorphen Sulfids in das krystallinische rothe geben, welche in demselben Moment sich vollzieht, wo das Jodkalium und Quecksilberchlorid sich in Kaliumquecksilberjodid und in Chlorkalium umsetzen und damit das Quecksilbersulfid aus der Verbindung abscheiden, welches nun im Act der Abscheidung in die rothe Modification übergeht.

Alle Sulfochloride werden durch Kaliumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher jedoch bei 100° zersetzt. Sie nehmen, auch die weisse Verbindung, eine tiefschwarze Farbe an und das ganze Chlor der Verbindung findet sich in der Lösung. Salzsäure entzieht dem schwarzen Körper Quecksilberoxyd. Es entsteht nun die Frage, ob das Kaliumhydroxyd die Verbindung vollständig zersetzt, so dass der schwarze Körper als ein Gemisch von Quecksilbersulfid und -oxyd anzusehen ist, oder ob nur Chlor gegen Sauerstoff ausgewechselt wird und wir hier entsprechende Oxysulfide, $n\,HgS\,.\,HgO$, zu sehen haben, wofür die tiefschwarze Farbe dieser Zersetzungsproducte und auch die Analogie mit den Oxysulfiden des Kupfers zu sprechen scheint.

Der Umstand, dass es H. Rose nicht gelang, durch Digestion von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und -sulfid ein Oxylsulfid zu erhalten, ist nicht zu vergleichen mit der Entstehung des letzteren in statu nascendi aus den Sulfochloriden. Immerhin aber ist dieser Beweis noch nicht vollständig geführt und wir behalten uns daher die weitere Untersuchung der Oxysulfide des Quecksilbers vor.

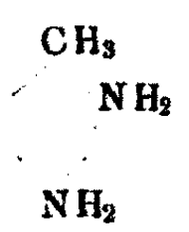
445. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der Eurhodine.

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

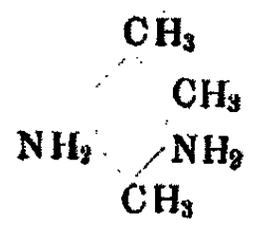
Als »Eurhodine« habe ich bisher diejenigen Farbstoffe bezeichnet, welche sich von den Azinen durch Eintritt einer Amidogruppe in das Molekül derselben herleiten, während man als »Saffranine« bisher diejenigen Farbstoffe zu bezeichnen pflegte, welche jetzt als Diamidoderivate verschiedener Azoniumbasen erkannt worden sind. Ich möchte mir nun den Vorschlag erlauben, diese beiden Bezeichnungen so zu erweitern, dass sich die erste auf alle, also auch die Polyamidoderivate der Azine bezieht, während die zweite alle Amidoderivate der Azoniumbasen umschliesst. Erst mit dieser Erweiterung werden diese Namen zu Bezeichnungen natürlicher Familien, in welche alle die inzwischen bekannt gewordenen zugehörigen Farbstoffe Aufnahme finden können. Es würde sich dann das Toluylenroth mit seinen Verwandten der Klasse der Eurhodine einfügen lassen, während die neuerdings untersuchten Monoamidoderivate verschiedener Azoniumbasen den Saffraninen zugezählt werden können, zu denen sie genetisch gehören.

Eine sehr bemerkenswerthe Thatsache ist sowohl für die Eurhodine, als auch für die Saffranine der innige Zusammenhang, in welchem dieselben mit den Indaminen stehen. Bei manchen Bildungsweisen dieser Farbstoffe ist die Indaminbildung eine ganz regelmässige intermediäre Phase des Processes. So wird z. B. das Toluylenroth mit seinen Verwandten regelmässig erst durch Zersetzung eines intermediär gebildeten Indamins, im vorliegenden Falle des Toluylenblaus, gebildet, während bei der Saffraninbildung das intermediäre Auftreten von Indaminen ebenfalls zur Genüge bekannt ist.

Es schien mir nun nicht uninteressant, die Frage zu entscheiden, ob bei diesen Processen die intermediäre Bildung eines Indamins unbedingt nothwendig sei, oder ob dieselbe bei passend gewählten Verhältnissen übergangen werden könnte. Die Entscheidung dieser Frage ist leicht, denn die Indaminbildung ist an das Vorhandensein freier Punkte in Parastellung zu den Amidogruppen der benutzten Amine gebunden, sie kann also nicht eintreten, wenn diese Parastellungen besetzt sind. Zur Entstehung von Azinen oder Azoniumbasen ist dagegen nur das Vorhandensein freier Orthostellungen neben den angegriffenen Amidogruppen erforderlich. Im Toluylendiamin ist sowohl eine Para- als auch eine Orthostellung zu einer der beiden Amidogruppen desselben frei:

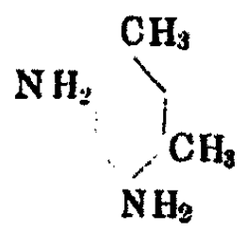


während für die andere blos eine freie Orthostellung gegeben ist. Diese Base giebt daher in ausgezeichneter Weise sowohl die Indamin- als auch die Eurhodinreaction und das Gleiche ist der Fall mit dem Pseudocumylendiamin



in welchem für die eine Amidogruppe nur eine Para-, für die andere nur eine Orthostellung frei ist. Es fragte sich nun, ob ein Metadiamin, bei welchem nur die Orthostellungen für beide Amidogruppen frei wären, direct das zugehörige Eurhodin liefern würde, ohne die intermediäre Entstehung eines Indamins.

Von den verschiedenen Metadiaminen, welche die gestellte Anforderung erfüllen, erschien nur das Metaxylendiamin, welches Fittig, Ahrens und Mattheides[1]) durch Reduction des Binitrometaxylols erhalten haben, das zugänglichste zu sein. Dieses Xylendiamin besitzt unzweifelhaft die Stellung:



es sind also die zu beiden Amidogruppen gehörigen Parastellungen besetzt. Die Bildung eines Indamins aus diesem Körper ist daher a priori ausgeschlossen, dagegen war die Entstehung eines Eurhodins sehr wohl denkbar, wenn man z. B. Nitrosodimethylanilin auf diese Base einwirken liess. Es musste sich dann ein Diamidoazin von der Formel

bilden. Der Versuch hat gegen diese Voraussetzung entschieden.

Zur Darstellung dieses Diamins bin ich nicht, wie die genannten Forscher, von dem Binitroxylol ausgegangen, sondern ich habe das von ihnen ebenfalls schon beschriebene Metanitrometaxylidin vom Schmelzpunkt 123° benutzt, welches sehr leicht nach der schönen Methode von Nölting und Collin[2]) erhalten wird, wenn man reines

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 18.
[2]) Diese Berichte XVII, 265.

Metaxylidin, in 10 Gewichtstheilen Schwefelsäure gelöst, unter Eiskühlung mit der theoretischen Menge von Salpetersäure nitrirt. Das Nitroxylidin wird so ganz glatt und mit theoretischer Ausbeute erhalten. Es bildet dicke orangerothe Nadeln, welche schon nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol genau bei 123° schmelzen. Mit Zinn und Salzsäure in üblicher Weise reducirt, liefern sie das zugehörige Diamin, welches insofern von den Angaben seiner Entdecker abweicht, als es keineswegs die ihm von diesen zugeschriebene Zersetzlichkeit besitzt. Das Chlorhydrat desselben bildet schöne weisse Nadeln, welche beliebig oft in Wasser gelöst und zur Trockniss verdampft werden können, ohne sich zu schwärzen oder zu zersetzen.

Dieses Chlorhydrat wurde nun mit einem Molekül trockenen Natriumacetats und einem Molekül freien Nitrosodimethylanilins verrieben und die Mischung mit Eisessig übergossen und zum Sieden erhitzt. Es waren so die denkbar günstigsten Bedingungen der Eurhodinbildung — je 1 Aequivalent Diamin, Nitrosobase und Salzsäure — gegeben. In der That fand eine heftige Reaction statt, der Nitrosokörper wurde verzehrt und es entstand eine in Wasser lösliche Schmelze. Aber in der erhaltenen Lösung wurde der erhoffte Eurhodinkörper vergeblich gesucht. Die Lösung war grünlich grau, sie enthielt keinen Farbstoff. Mit Alkali übersättigt und mit Aether geschüttelt, gab sie an diesen keinen fluorescirenden Körper ab: es gelang mir überhaupt nicht, aus dieser Lösung einen wohldefinirten Körper abzuscheiden.

Nicht besser waren die Erfolge, als ich Chlorchinondiimid auf die essigsaure Lösung des Diamins einwirken liess. Auch hier war eine Farbstoffbildung nicht zu constatiren, die Schmelze hatte ein ganz unerquickliches Aussehen.

Das Metaxylendiamin hat somit mit der Fähigkeit der Indaminbildung auch die der Eurhodinbildung eingebüsst. Der Zusammenhang beider Reactionen ist also ein noch innigerer als man von vornherein erwarten durfte.

Dieses negative Resultat ist insofern nicht ohne Interesse, als durch dasselbe die Zahl der nach dieser Methode herstellbaren Eurhodinfarbstoffe ganz wesentlich eingeschränkt wird. Es zeigt uns ferner, dass es Metadiamine giebt, bei welchen die bisher als typisch angesehene Eurhodinreaction (»Neutralfarbenbildung«) ihre Dienste versagt.

Es schien mir von Interesse, zu untersuchen, in wie weit die anderen zum Nachweis von Metadiaminen verwendeten Reactionen hier ihre Dienste thun. Versetzt man eine Lösung von Metaxylendiamin mit Natriumnitrit, so färbt sie sich zwar gelb, aber die für die Metadiamine so charakteristische Bildung von Vesuvin bleibt aus. Versetzt man die Metadiaminlösung mit Diazobenzolsulfosäure und Natriumacetat, so beginnt die Mischung zu schäumen und es scheiden

sich einige bräunliche Flocken aus, welche durchaus nicht die Eigenschaften der gesuchten Chrysoidinsulfosäure haben.

Wir haben hier also ein Metadiamin, bei welchem alle bisher bekannten Reactionen auf solche Körper ausbleiben, und zwar nur deshalb, weil sich diese Reactionen alle auf das Vorhandensein freier Parastellungen gründen.

Dagegen lässt sich dieses Diamin, was sonst mit Metadiaminen nur schwer gelingt, mit grösster Leichtigkeit diazotiren. Ich habe die Diazoverbindung nicht abgeschieden, weil mir die furchtbaren explosiven Eigenschaften der Metatetrazokörper aus eigener Erfahrung bekannt sind. Aber ich habe die wässrige Lösung der erhaltenen Diazoverbindung auf passende Amine und Phenole einwirken lassen. So erhielt ich aus Metatoluylendiamin einen braunen Azofarbstoff, dessen Eigenschaften genau die des typischen Toluylenbrauns waren. Aus der $\alpha_1\alpha_2$-Alphanaphtolsulfosäure (D. R.-P. 26012) wurde ein rother, aus der sogenannten Brönner'schen β-Naphtylaminsulfosäure ein rothbrauner Farbstoff erhalten.

Berlin, Juli 1888. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

446. A. Hantzsch: Spaltungsproducte der Chlor- und Bromanilsäure.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits in der ersten Abhandlung über die Umwandlung des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung in eine Fettsäure[1]) ist in Aussicht gestellt worden, auch andere Benzolderivate durch die Einwirkung von Halogenen in ähnlicher Weise in Körper der aliphatischen Reihe überzuführen.

Sehr geeignet für eine derartige Operation mussten auf den ersten Blick die Anilsäuren erscheinen; die Moleküle derselben sind bereits so reich an Sauerstoff und Halogenen, dass eine weitere Aufnahme von negativen Complexen wohl nur unter gleichzeitigem Zerfall des Benzolringes stattfinden dürfte. Entsprechend dieser Vermuthung sind denn auch bereits Fettkörper, obschon einfacher Art, als Spaltungs-

[1]) Diese Berichte XX, 2780.

producte der Anilsäuren durch Halogene erhalten, und z. B. das Endproduct der Einwirkung von Brom und Wasser auf Bromanilsäure von Schniter und mir[1]) als Hexabromaceton erkannt worden.

Derartige Beobachtungen und Erwägungen haben mich schon vor geraumer Zeit zum Studium der Einwirkung von Halogenen auf Chlor- und Bromanilsäure veranlasst; ja, sie haben sogar den eigentlichen Anstoss zur Bearbeitung dieses Gebietes gegeben, und es ist dem entsprechend diese Arbeit sogar früher begonnen worden, als diejenige über die Spaltung des Phenols. Nur der zufällige Umstand, dass im letzteren Falle ein leichter fassbares Umwandlungsproduct erhalten wurde, als anfänglich im ersteren, war die Veranlassung, die Spaltung des Phenols vor derjenigen der Anilsäuren zu untersuchen. Diese Verhältnisse werden nur deshalb erwähnt, weil inzwischen ähnliche Versuche von zwei verschiedenen Seiten veröffentlicht worden sind. Levy und Jedlička haben durch Behandlung von Chloranilsäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure neben Tetrachloraceton Tetrachlordiacetyl gewonnen[2]); sodann hat vor allem Th. Zincke begonnen, seine in der Reihe des Naphtalins ausgeführten bemerkenswerthen Untersuchungen über Chlorirungsproducte des β-Naphtochinons u. s. w.[3]) auch auf Benzolderivate auszudehnen, und zwar, wie aus einigen Anmerkungen hervorgeht, zunächst auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol, sowie auf das Phloroglucin[4]).

Durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Zincke ist indess eine Collision unserer Gebiete, welche sich bereits bei dem Studium der Halogen-Einwirkungsproducte des Pyrogallols berührten, ausgeschlossen, indem Hr. Zincke vorläufig von der Untersuchung der Anilsäuren in der angedeuteten Richtung abgesehen hat, während ich auf diejenige der anderen genannten Phenole bis auf weiteres verzichten werde.

Die zuerst versuchte directe Spaltung des Chlor- und Bromanils (statt der Anilsäuren) durch Halogene in alkalischer Lösung unter ähnlichen Bedingungen, unter welchen aus Phenol die Fettsäure $C_6H_5Cl_3O_4$ erhalten wird, ergaben hier ein unbefriedigendes Resultat. Es entstanden allerdings in grosser Menge leicht lösliche, farblose Säuren, die ihrem ganzen Verhalten nach der Fettreihe angehörten; dieselben waren indess ölig, konnten weder an sich, noch in Form einfacherer Derivate in wohl definirte Substanzen übergeführt werden, und lieferten bei der Destillation nur entferntere Zersetzungsproducte, die mit den jüngst von Levy beschriebenen zum Theil über-

[1]) Diese Berichte XX, 2040.
[2]) Diese Berichte XXI, 318.
[3]) Diese Berichte XIX, 2493; XX, 2890; XXI, 491 u. a. O.
[4]) Diese Berichte XXI, 495.

einstimmten; sie wurden daher auch mit Rücksicht auf diese oben bereits citirte Notiz nicht weiter untersucht.

Dagegen erhält man aus Chlor- und Bromanilsäure durch die Einwirkung von Halogenen, hauptsächlich in alkalischer Lösung, eine Reihe zum Theil noch in naher Beziehung zu den ursprünglichen Verbindungen stehender Substanzen, welche, anfangs noch alle sechs Kohlenstoffatome enthaltend, durch weiteren Abbau die Umwandlungen des Benzolderivates zu immer einfacheren Körpern, z. B. bis zu Halogenketonen, Schritt für Schritt verfolgen lassen.

Die Uebersichtlichkeit erfordert, dem speciellen Theile eine Entwicklung allgemeinerer Art über die Natur dieser Spaltungsproducte und ihre Beziehungen zu verwandten Körpern vorangehen zu lassen; ebenso ist es zweckmässig, in derselben die Wirkung der beiden Halogene, Chlor und Brom, obwohl sie thatsächlich etwas verschieden ist, vorläufig als identisch zu betrachten; dieselbe ergänzt sich nämlich glücklicherweise derartig, dass die aus der einen Versuchsreihe hervorgehenden Beobachtungen zur Ausfüllung der Lücken in der anderen verwerthet werden können, und umgekehrt. Es wird daher bei Formulirungen im theoretischen Theile, wenn eine derartige Combination nöthig ist, das Halogen durch Symbol X bezeichnet werden.

Die Spaltungsproducte der Anilsäuren mit gleicher Zahl der Kohlenstoffatome stehen allerdings nicht in so naher Beziehung zu der eben so viel Kohlenstoffatome enthaltenden Fettsäure aus Phenol, als anfangs vermuthet wurde. Indessen treffen wir in etwas entfernteren Zersetzungsproducten beider nahe verwandte Körper mit fünf Kohlenstoffatomen, welche entschieden als sauerstoff- und halogenreiche Derivate des Pentamethylens anzusehen sind. Dieselben erinnern hiernach, und auch hinsichtlich ihrer Bildung, an die Krotonsäure und noch mehr an die Leukonsäure, wobei der Hinweis auf Nietzki's allgemein bekannte Untersuchungen fast überflüssig erscheint; sie sind ferner die nächsten und einfachsten Verwandten der von Zincke aus Naphtalinderivaten auf ähnliche Weise erhaltenen Indenkörper. Auf beide Untersuchungsreihen wird daher in folgendem wiederholt Bezug genommen werden.

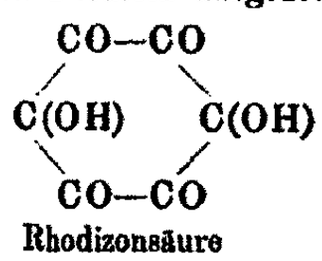
Die primären Umwandlungsproducte der Anilsäuren $C_6{}^{(OH)_2}_{X_2}O_2$ [1]) können aufgefasst werden als

Halogenadditionsproducte der Form $C_6{}^{(OH)_2}_{X_4}O_2$.

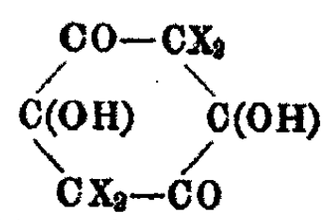
Es sind farblose Substanzen, ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie einerseits durch gelindeste Reduction die Anilsäuren

[1]) X = Cl oder Br (vergl. oben).

regeneriren, andererseits durch Alkalien in Producte saurer Natur verwandelt werden, und alsdann nicht mehr in die Anilsäuren zurückgeführt werden können. Diese Additionsproducte enthalten also zwar noch den geschlossenen Ring der sechs Kohlenstoffatome, aber in einer zur Spaltung äusserst geneigten Form. Diese ausnehmende Zersetzlichkeit, und vor allem die Empfindlichkeit gegen Alkali erinnert sofort an das Verhalten der ebenfalls farblosen Rhodizonsäure, und man wird daher diese Aehnlichkeit wohl auf eine analoge Constitution beider Körper zurückzuführen haben, wie durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:



Rhodizonsäure



Halogenadditionsproducte der Anilsäuren

Die secundären Umwandlungsproducte enthalten ebenfalls noch alle sechs Kohlenstoffatome des Benzols. Es sind ausgesprochene

Säuren der Form $C_6H_3X_3O_5$,

auf deren Constitution etwas näher eingegangen werden muss. Diese Säuren entstehen aus den eben angeführten Additionsproducten unter dem Einflusse des Alkalis, scheinbar einfach durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl:

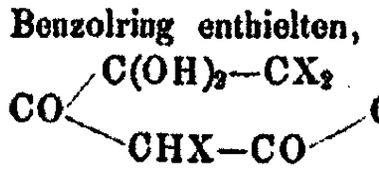
$$C_6H_2X_4O_4 + NaOH = NaX + C_6H_3X_3O_5,$$

und sind bequemer aus den Anilsäuren selbst durch Hypochlorit zu erhalten:

$$C_6H_2X_2O_4 + HOX = C_6H_3X_3O_5,$$

besitzen aber eine von den beiden erwähnten Muttersubstanzen total abweichende Atomgruppirung.

Dass diese ebenfalls farblosen Säuren noch den geschlossenen Benzolring enthielten, also etwa Hexamethylenderivate der Form

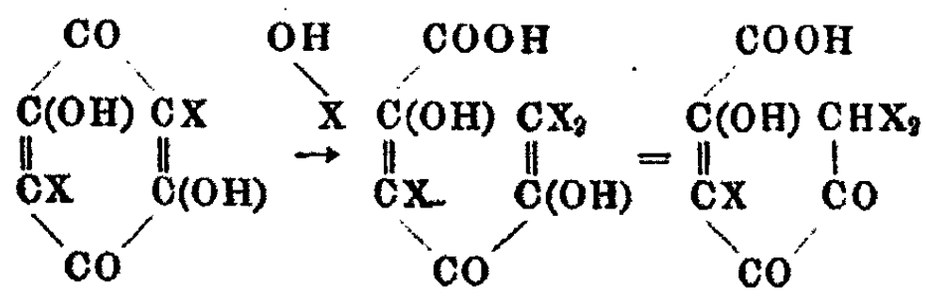


seien, wird gerade dadurch ausgeschlossen, dass sie im Gegensatze zu den Additionsproducten auf keine Weise mehr zu den Anilsäuren reducirt werden können; es ist also durch den Einfluss des Alkalis nicht einfach Halogen durch Hydroxyl ersetzt, sondern gleichzeitig die Bildung der Kohlenstoffatome geändert worden. Die Momente für die Beurtheilung der Constitution ergeben sich im wesentlichen aus folgendem:

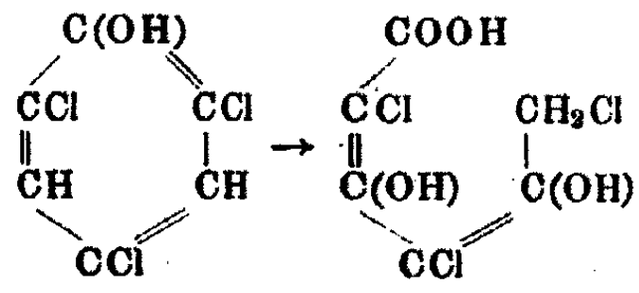
Die Säure $C_6H_3X_3O_5$ enthält jedenfalls ein Carboxyl, denn sie spaltet unter gewissen Bedingungen leicht Kohlendioxyd ab. Sie bildet ferner Salze von der Form $C_6HMe_2X_3O_5$, ist aber trotzdem keine echte

Dicarbonsäure, sondern enthält ein durch Nachbarschaft negativer Complexe säureähnliches alkoholisches Hydroxyl. Dasselbe lässt sich auch durch die Bildung eines Acetylderivates nachweisen. Die Bindungsweise der beiden letzten Sauerstoffatome zu ermitteln, bereitete anfangs einige Schwierigkeiten. Wenn es auch nahe liegen musste, ja mit Rücksicht auf die Constitution der Muttersubstanzen wahrscheinlich war, dass dieselben in der Form von Ketoncarbonylen enthalten seien, so versagt doch die Hydroxylamin- und Phenylhydrazinreaction unter allen Umständen. Allein es sind bekanntlich schon mehrere ähnliche Ausnahmefälle beobachtet worden. Abgesehen von dem Aethylidendibenzoylessigäther, dem Benzylidendiacetessigäther u.s.w., bildet bemerkenswerther Weise auch ein Tetrachlorid aus Amidonaphtol von der Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-CO\\ \\ CCl_2-CCl_2\end{matrix}\right.$ nach Zincke kein Oxim.

Dieser Indifferenz gegenüber fällt um so mehr ins Gewicht, dass sich mit Orthodiamin ein Azin erhalten lässt: ein unzweifelhafter Beweis nicht nur für die Existenz, sondern auch zugleich für die Nachbarschaft zweier Carbonylgruppen. Die Säure ist somit eine benachbarte Diketonoxycarbonsäure. Es wäre nun am einfachsten, in derselben eine offene Kette etwa im Sinne folgender Formel: $COOH.C(OH):CX.CO.CO.CHX_2$ anzunehmen, zumal auch die Spaltung der Anilsäure durch HOX danach sehr einfach folgendermaassen verlaufen würde:



und derjenigen des Phenols, resp. Trichlorphenols in die Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ [1]) ähnlich wäre:



[1]) Diese Säure $COOH-CCl=C(OH)-CCl=C(OH)-CH_2Cl$ habe ich bisher als »Trichlordioxyamenylcarbonsäure« bezeichnet; insofern inconsequent, als nicht das ihr zu Grunde liegende Radical C_5H_7, sondern das wasserstoffreichere Radical C_5H_9 »Amenyl« genannt wird. Ich wandle, dem Vorschlage des Hrn. Hecht, welcher mich hierauf aufmerksam gemacht hat, mit Freuden folgend, den Namen dieser Säure hiermit um in »Trichlordioxy-

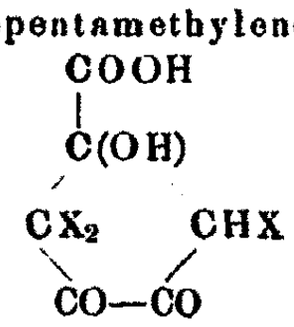
Allein trotz dieser verlockenden Analogie und der sehr bedeutenden äusserlichen Aehnlichkeit der Säure aus Chloranilsäure mit derjenigen aus Trichlorphenol sind beide doch innerlich total verschieden, und verhalten sich gegen Oxydations- und Reductionsmittel, gegen Alkalien und concentrirte Schwefelsäure, ganz anders.

Dass die Säure aus Phenol jedenfalls im Sinne der letzteren Formel eine echte Monocarbonsäure darstellt, wird Hr. C. Hoffmann demnächst gegenüber dem, nach den bisher veröffentlichten Daten allerdings nicht ungerechtfertigten Einwurfe des Hrn. Bamberger[1]), sicher beweisen. Als »offene« Säure lässt sie sich ferner, wie ebenfalls später publicirt werden wird, unter Ringschliessung in Furfuran- und Pyridinderivate überführen.

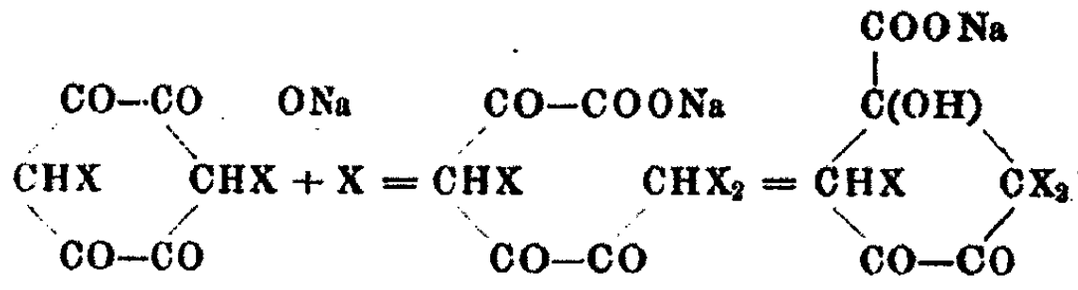
Keine ähnliche Reaction lässt sich mit der hier behandelten Säure aus Chloranilsäure ausführen; und schliesslich werden die letzten Zweifel, ob dieselbe nicht trotzdem die oben entwickelte Constitution besitzen könnte, dadurch beseitigt, dass sie in eine isomere Säure verwandelt werden kann, welcher eine dieser obigen Structurformeln in der That zukommt.

Somit bleibt für die Auffassung der Säure $C_6H_3X_3O_5$ nur noch eine einzige Möglichkeit, welche auch durch die Natur ihrer Oxydationsproducte bewiesen wird. Dieselben sind Derivate eines Triketopentamethylens von der Form $C_5HX_3O_3$; die Säure erscheint hiernach ungezwungen bereits ebenfalls als ein Pentamethylenderivat; sie ist

Trihalogendiketopentamethylenoxycarbonsäure,



Ihre Bildung aus einer Anilsäure durch Aufnahme der Elemente des Hypochlorits — sie entsteht in neutraler Lösung — ist somit am einfachsten folgendermaassen zu formuliren, wobei der Uebersichtlichkeit halber von der Hexamethylenformel der Anilsäure ausgegangen werde:



hexolsäure«; denn dieselbe erscheint in der That am einfachsten als ein derartiges Substitutionsproduct der zur Tetrolsäurereihe gehörigen »Hexolsäure« $C_6H_8O_2 = C_5H_7 . COOH$.

[1]) Diese Berichte XXI, 1900.

d. i. die zuerst unter Sprengung des Benzolringes entstandene Fettsäure geht unter diesen Bedingungen spontan in das isomere Pentamethylenderivat über, den fünfgliedrigen Ring schliessend.

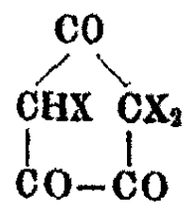
Die Richtigkeit dieser Auffassung wird, wie oben bemerkt, erhärtet durch die Natur der durch Oxydation gebildeten

Tertiären Umwandlungsproducte von der Formel $C_5HX_3O_3$.

Man erhält aus der Säure $C_6H_3X_3O_5$ durch verschiedene Oxydationsmittel entsprechend der Gleichung

$$C_6H_3X_3O_5 + O = CO_2 + H_2O + C_5HX_3O_3$$

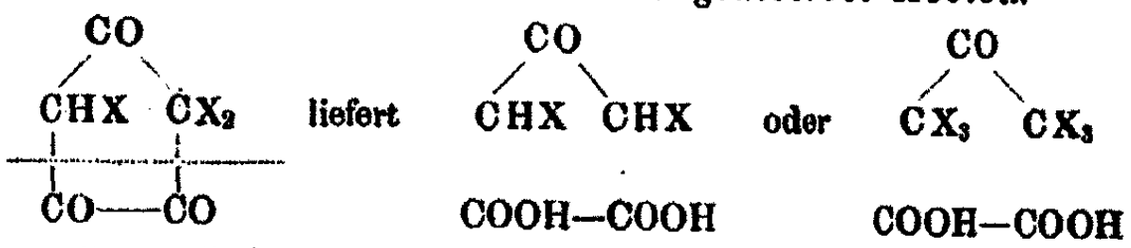
Körper von ausgesprochenem Ketoncharacter, welche mit Hydroxylamin Oxime, mit *o*-Diamine Azine, vor allem aber mit Phenylhydrazin Trihydrazone liefern — sie sind also Triketone mit Nachbarstellung zweier Carbonyle, d. i.

Trihalogentriketopentamethylen, 

Dass dieselben zugleich wohlcharacterisirte einbasische Säuren sind, steht mit dieser Auffassung natürlich auch bei Abwesenheit von Carboxyl in bester Uebereinstimmung. Man wird ferner von diesen sauerstoff- und halogenreichen Pentamethylenderivaten eben so wenig eine besondere Beständigkeit des C_5-Ringes erwarten dürfen, wie bekanntermaassen von den ähnlichen Benzol- resp. Hexamethylenderivaten eine solche des C_6-Ringes.

Gegen concentrirte Schwefelsäure allerdings ziemlich indifferent, werden sie von Alkalien unter Bildung von Oxalsäure total zersetzt; bemerkenswerth ist aber ihre glatte

Spaltung durch Halogen in wässriger Lösung in Oxalsäure und vier- oder sechsfach halogenisirtes Aceton.

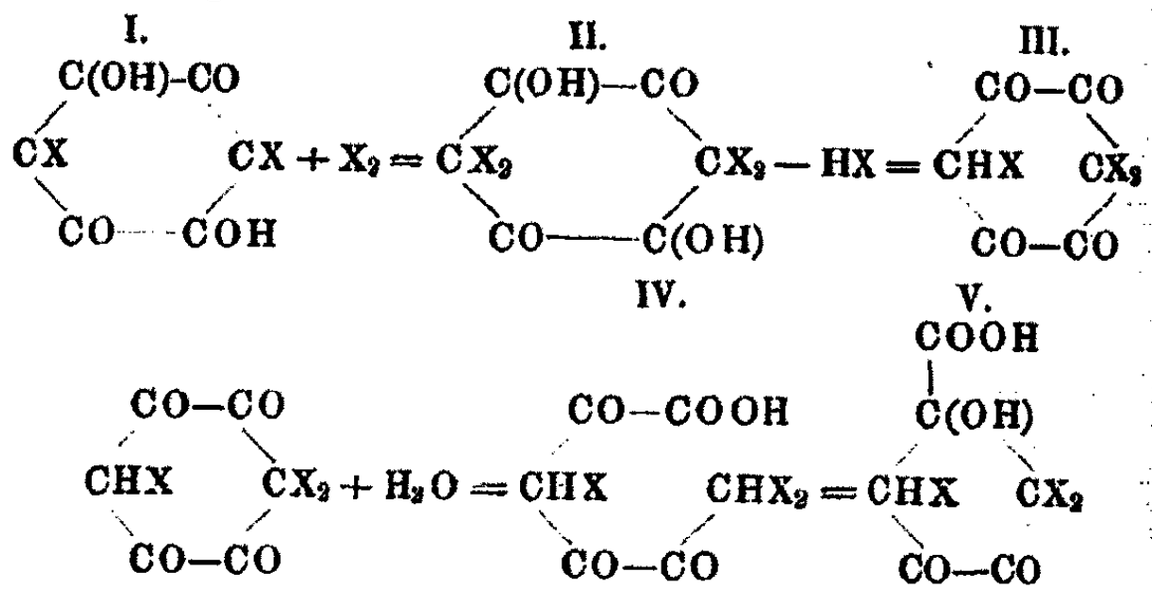


Diese Thatsache ist auch insofern wichtig, als nunmehr die Bildung derartiger Halogenketone aus Anilsäuren und Halogenen erst erklärt werden kann. Wenn Schniter und ich[1]) das von Stenhouse für einen Körper mit sechs Kohlenstoffatomen angesehene Spaltungsproduct der Bromanilsäure als Perbromaceton erkannten, und Levy kürzlich aus Chloranilsäure symmetrisches Tetrachloraceton erhielt[2]),

[1]) loc. cit.
[2]) loc. cit.

so konnten diese Körper aus den Anilsäuren direct nur durch die — aller Analogie entbehrende — Annahme der Umwandlung einer Gruppe CO in CX_2 abgeleitet werden. Erst durch die Auffindung von Pentamethylenderivaten mit der Gruppe CHX—CO—CX_2 wird natürlich diese Schwierigkeit beseitigt; diese letzteren sind eben die nothwendigen Zwischenproducte auf dem Wege der Umwandlung von Anilsäuren in Halogenketone, und das Halogenketon entsteht nie direct aus Anilsäure, sondern stets erst als viertes Umwandlungsproduct aus einem vorübergehend gebildeten Trihalogentriketopentamethylen.

Ueber den Verlauf der Umwandlung der Hexamethylen- in Pentamethylenderivate müssen noch einige allgemeinere Bemerkungen gemacht werden. Der Process selbst ist zwar bereits oben möglichst einfach formulirt worden; thatsächlich verläuft er in etwas anderer, complicirterer Weise. Berücksichtigt man nämlich, dass sich zuerst ein Additionsproduct der Anilsäure bildet, welches nachweislich erst durch Kali in ein Pentamethylenderivat gespalten wird, so durchläuft das Anilsäuremolekül höchst wahrscheinlich unmittelbar nach einander folgende Phasen:



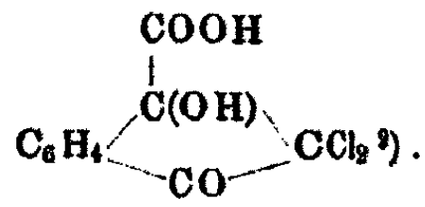
d. i. das aus der Anilsäure (I.) hervorgehende Additionsproduct (II.) verwandelt sich unter dem Einflusse des Alkalis in ein nicht isolirbares Substitutionsproduct vom Hexamethylentypus (III.); dieses wird ebenso augenblicklich durch Alkali an der angreifbarsten Stelle des Hexamethylenringes gespalten: die Gruppen CX_2—CO zerfallen in CX_2H und COOH (IV.), worauf der neue Ring des Pentamethylens endlich geschlossen wird (V.).

Diese Reactionen spielen sich somit fast in demselben Sinne ab, wie dies zuerst von Zincke beim Uebergang von C_{10} = Naphtalinderivaten in C_9 = Indenderivate scharfsinnig gedeutet worden ist[1]).

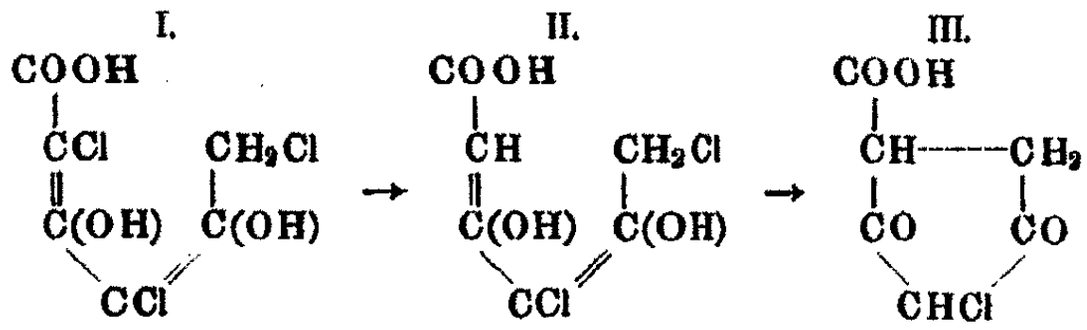
---

[1]) Diese Berichte XX, 3228 u. a. O.

So wird hier wie dort der Ring zwischen den Gruppen CCl_2—CO gesprengt[1]), so ist auch der nächste, obgleich etwas complicirtere Verwandte dieser Säure die von Zincke beschriebene Säure:



Es ist vielleicht auch nicht überflüssig daran zu erinnern, dass die Tendenz zur Bildung des Pentamethylenringes sich nicht nur bei dem hier besprochenen Spaltungsproducte der Anilsäuren, sondern auch bei demjenigen des Phenols in ganz ähnlicher Weise vorfindet[3]). So liefert die aus »Trichlordioxyhexolsäure« (I.) erhältliche, »Dichlordioxyhexolsäure« (II.), durch Alkali sehr leicht »Chlordiketopentamethylencarbonsäure« (III.)

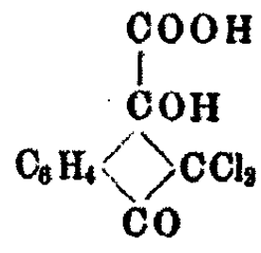


Allerdings differiren diese beiden, im übrigen als Derivate von chlorirten Ketopentamethylenen verwandten Säuren aus Phenol und aus Chloranilsäure in einem Producte doch sehr wesentlich, welcher für die Beurtheilung der Natur des von Zincke vorausgesagten, aber nicht aufgefundenen Verbindungsgliedes zwischen Rhodizon- und Krokonsäure[1]) von gewisser Bedeutung ist.

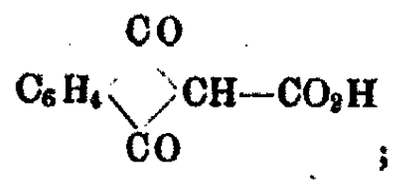
Die hier besprochene Säure aus Chloranil ist auch im freien Zustande ganz beständig; die letzt erwähnte Säure aus Phenol existirt nur in Form von Salzen; sie zerfällt an sich spontan in Kohlendioxyd und Chlordiketopentamethylen. Dieser Unterschied erklärt sich durch die für beide Säuren entwickelten Constitutionsformeln: erstere ist hier eine α-, die letztere eine β-Ketonsäure; somit zeigt sich die in der Fettreihe genugsam bekannte, in der aromatischen Reihe ebenfalls vorhandene, aber meines Wissens noch nicht genug hervorgehobene Zersetzlichkeit der β-Ketonsäuren auch bei diesen Pentamethylenderivaten. Die Unbeständigkeit der Acetessigsäure, der Succinylobernsteinsäure, vor allem der Chinoncarbonsäuren sind wie diejenige der erwähnten β-Ketonsäure des Pentamethylens nur Specialfälle dieser

[1]) Diese Berichte XX, 1266.
[2]) Diese Berichte XXI, 493.
[3]) Diese Berichte XX, 2780.

allgemeinen Regel [1]). Auch alle von Zincke gemachten Beobachtungen stimmen hiermit überein: So z. B. die Beständigkeit der γ-Ketonsäure von der Formel

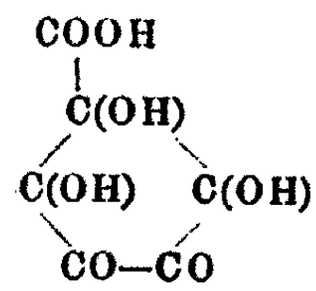


so die Unbeständigkeit der Diketohydrindencarbonsäure von W. Wislicenus [2]):



so das in einer Anmerkung erwähnte Chlorid aus Phloroglucin, welches bereits mit Wasser Kohlensäure entwickelte [3]), da das Phloroglucin bei Spaltung des Ringes überhaupt nur zu β-Ketonsäuren führen kann u. s. w.

Es seien diese letzteren Fälle nur deshalb hervorgehoben, weil man hiernach die Ansicht Zincke's über die Umwandlung der Rhodizonsäure in Krokonsäure, so sehr man derselben im allgemeinen beipflichten wird, doch in einer Hinsicht etwas modificiren dürfte. Wenn nach Zincke die Rhodizonsäure zuerst in eine Carbonsäure mit einem C_5-Ringe übergeht, so wird man für diese Annahme in der Umwandlung der Anilsäuren zu solchen Carbonsäuren gerade eine Stütze erblicken. Wenn aber diese letzteren sehr beständig, die Säure aus Rhodizonsäure dagegen trotz eifrigen Suchens noch immer nicht isolirt worden ist, so wird der Grund hierfür darin zu finden sein, dass diese letztere nicht nach der — übrigens von Zincke nur gelegentlich aufgestellten Formel



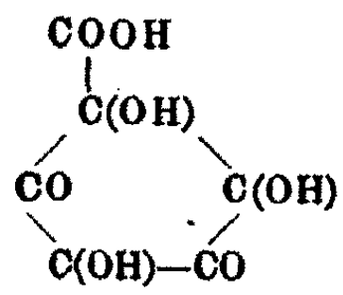
eine γ-Ketonsäure, sondern vielmehr eine β-Ketonsäure ist

---

[1]) Die beständige Säure $C_6O_2H_4(COOH)_2$ verhält sich demnach auch hier chemisch nicht als Chinonhydrodicarbonsäure, sondern als Dioxyterephtalsäure.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 246, 348.

[3]) Diese Berichte XXI, 493.



und als solche spontan in Kohlensäure und Krokonsäurehydrür zerfällt.

Nach den bisherigen Entwickelungen besonders stehen die hier behandelten Triketone des Pentamethylens aus den Anilsäuren in naher Beziehung zur Krokonsäure, und noch mehr zur Leukonsäure, dem Pentaketopentamethylen. Es hat begreiflicherweise an Versuchen nicht gefehlt, diese Verwandtschaft durch Oxydation dieser Substanzen zu Leukon- oder Krokonsäure experimentell nachzuweisen. Allein dieselben sind, jedenfalls wegen der mehrfach beobachteten leichten Spaltung des halogenisirten Pentamethylenringes, in allen Fällen vollständig erfolglos geblieben.

Endlich sei noch vor der speciellen Besprechung der Spaltungsproducte der Verlauf der Chlorirung der Chloranilsäure, der Bromirung der Bromanilsäure und der Unterschied in der Wirkungsweise der beiden Halogene kurz charakterisirt. — Es bilden sich zunächst durch die Einwirkung der freien Halogene auf die Anilsäuren in neutraler Lösung die primären Additionsproducte; jedoch ist nur dasjenige der Bromreihe isolirbar, die Existenz der entsprechenden Chlorverbindung lässt sich nur ganz vorübergehend nachweisen. Umgekehrt ist von den secundär durch Alkali hervorgehenden Oxycarbonsäuren $C_6H_3X_3O_5$ nur diejenige aus Chloranilsäure leicht zu erhalten, am glattesten durch Einwirkung von Natriumhypochlorit auf chloranilsaures Salz. Die Triketone $C_5HX_3O_3$ endlich sind in beiden Reihen bekannt und entstehen durch weitere Einwirkung von Halogenen auf alle die vorher besprochenen Producte.

Wenn schliesslich noch erwähnt wird, dass die aus Chloranilsäure und Hypochlorit zuerst erhaltene Säure durch überschüssiges Hypochlorit unter erst später zu besprechenden Umständen wieder in ein anderes Oxydationsproduct verwandelt wird, so ersieht man, dass bei den betreffenden Processen, so glatt sie auch geleitet werden können, doch die Einhaltung gewisser Bedingungen und die Anwendung reiner Substanzen und genau berechneter Mengen von grösster Wichtigkeit ist, widrigenfalls ein kaum zu trennendes Gemenge der erwähnten Körper erhalten wird.

Es soll daher stets mit genau abgewogenen Mengen, respective mit titrirten Lösungen von Chlor- und Bromwasser, oder Hypochlorit gearbeitet werden. Ebenso darf, wenn es sich nur um die Einwirkung von Unterchlorigsäure handelt, bei der verschiedenen Wirkung der

letzteren und der des freien Halogens nur eine solche Hypochloritlösung verwandt werden, welche durch Behandlung von Chlorkalksolution mit Soda erhalten worden ist: die durch Einleiten von Chlor in Alkali oder Alkalicarbonat dargestellten Lösungen führen leicht zu anderen Producten.

Da die chlorirten Producte mit einer einzigen Ausnahme viel besser charakterisirt sind, als die bromirten, so werden zuerst besprochen die

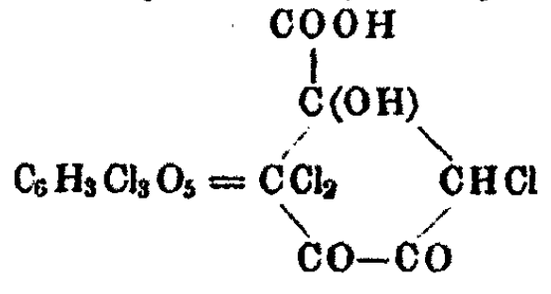
I. Spaltungsproducte der Chloranilsäure.

Allerdings fehlt hier gerade das primäre Additionsproduct $C_6(OH)_2Cl_4O_2$; doch kann wenigstens nachgewiesen werden, dass es sich vorübergehend bildet. Im übrigen wird es durch Chlorwasser noch viel leichter weiter oxydirt, als es selbst durch Chlorirung der Chloranilsäure entsteht.

Während die rothe Lösung des bromanilsauren Kaliums durch Bromwasser fast in demselben Augenblicke in ein lichtes Hellbraun umschlägt, in welchem die gleichen Molekülen entsprechende Menge zugefügt ist, bleibt die Lösung von chloranilsaurem Kalium durch Zufügen derselben Menge titrirten Chlorwassers noch tief roth, und entfärbt sich erst langsam, wenn annähernd das doppelte Volum Chlorwasser hinzugegeben ist. Wird aber alsdann, sowie die Flüssigkeit einen ganz hellen Ton angenommen hat, sofort etwas Natriumbisulfit zugefügt, so tritt die ursprüngliche Rothfärbung, obwohl sehr viel schwächer, wieder auf: dies beweist, unter Berücksichtigung der bei dem Bromderivat viel deutlicher auftretenden Erscheinung, dass auch hier zunächst ein allerdings viel veränderlicheres Additionsproduct gebildet wird; denn nur dieses ist durch Bisulfit zur Anilsäure reducirbar. Allein es lässt sich eben nur als ephemeres Zwischenproduct nachweisen und nicht isoliren; fast die Gesammtmenge ist augenblicklich zu Trichlortriketopentamethylen weiter oxydirt worden; denn der ätherische Extract der angesäuerten Flüssigkeit zeigt alle später zu besprechenden Eigenschaften dieses Triketons.

Sehr leicht zu erhalten und gut charakterisirt ist dagegen die aus gleichen Molekülen von chloranilsaurem Salz und Natriumhypochlorit entstehende

Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,



,

deren Bildung und Constitution bereits eingangs erörtert worden ist.

Fügt man zur wässrigen Lösung von reinem chloranilsaurem Kalium eine titrirte Lösung von chlorfreiem Natriumhypochlorit, so fällt der Augenblick der Entfärbung genau mit demjenigen zusammen, in welchem man 1 Mol. Hypochlorit zu 1 Mol. des organischen Salzes hinzugegeben hat. Alsdann wird mit Salzsäure angesäuert, drei bis vier Mal mit Aether ausgeschüttelt, und der gelbliche Extract mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet. Derselbe erstarrt über Schwefelsäure langsam, aber vollständig zu anfangs durchsichtigen Krystallen, die indess alsbald zu einem weissen, nahezu trockenen Pulver verwittern und alsdann höchstens mit etwas Benzol gewaschen und abgepresst zu werden brauchen, um die reine Säure darzustellen.

Ber. für $C_6H_3Cl_3O_6$		Gefunden				
C	27.53	27.0	—	27.5	—	pCt.
H	1.14	1.3	—	1.3	—	»
Cl	40.72	—	40.0	—	40.7	»

Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure schmilzt bei 171° unter totaler Zersetzung, ist von stark saurer Reaction und eigenartig schrumpfendem Geschmack, geruchlos, und in Aether, Alkohol und Wasser überaus, in Benzol fast gar nicht löslich. Aus Wasser krystallisirt sie, obwohl äusserst langsam, am schönsten in Gestalt glänzender Prismen, ohne Krystallwasser zu binden; dagegen dürfte die ursprüngliche, aus dem ätherischen Extracte anfangs in durchsichtigen Prismen erhaltene Säure Krystalläther enthalten, indem eine fast trockene Probe derselben beim Zerfallen zu einem weissen Pulver noch etwa 10 pCt. an Gewicht verlor.

Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ; kleine Verluste von einigen Procenten sind bei der Schwierigkeit, die Säure aus wässriger Lösung vollständig auszuschütteln, unvermeidlich. Nicht ganz reines chloranilsaures Kali zeigt übrigens nach Zufügen der berechneten Menge Hypochlorit nicht den scharfen Uebergang von hellroth in farblos, sondern einen etwas weniger scharfen, aber, besonders in dünneren Schichten, doch auch deutlich zu erkennenden Uebergang in hellbraun. Da man indes hierbei leicht etwas zu viel Hypochlorit zufügt, giebt man zur Zerstörung der unterchlorigen Säure vor dem Ansäuern zweckmässig etwas Natriumbisulfit hinzu, alsdann erhält man ebenfalls einen farblosen und leichter erstarrenden, sonst bisweilen einen gelben und schwierig krystallisirenden Extract.

Die meisten Salze, einschliesslich des Ammonsalzes, sind leicht löslich und nicht krystallisirbar, durch directe Fällung können nur das Blei- und Quecksilberoxydul-, sowie das zersetzliche Silbersalz erhalten werden.

Das Bleisalz, $C_6HPbCl_3O_4$, bewies durch seine Zusammensetzung, dass die Säure zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoff-

atome enthält. Die durch Bleiacetat in neutraler Lösung entstandene, flockige und voluminöse Fällung löste sich in wenig Essigsäure, um alsbald als dichtes, mikrokrystallinisches Pulver wieder auszufallen.

Ber. für $C_6HPbCl_3O_5$		Gefunden		
C	15.4	14.3	—	pCt.
H	0.2	1.1	—	»
Pb	44.4	—	44.6	»

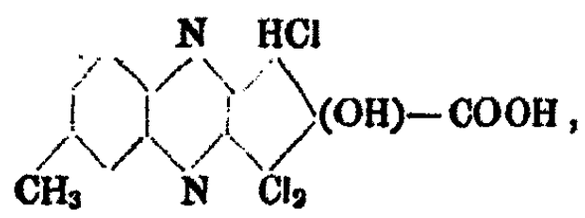
Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung bei gelindem Erwärmen augenblicklich, und zersetzt sich auch beim Stehen mit Silbernitrat in saurer Lösung langsam, rasch beim Erwärmen unter Ausscheidung von Chlorsilber. Auch die beim Erhitzen mit Baryt- oder Kalksalzen in ammoniakalischer Lösung entstehenden voluminösen Niederschläge sind Producte einer tiefer gehenden Zersetzung, da die Lösung massenhaft Chloride enthält. Noch empfindlicher ist die Säure gegen concentrirte Alkalien, die sie unter Erhitzung und Bräunung total zerstören. Setzt man sehr vorsichtig chemisch reines Natron zu, anfangs in kleinen Mengen, später im Ueberschuss, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen ein weisses Pulver ab; dasselbe ist nichts anderes als Natriumoxalat.

Auffallender Weise konnte die Säure durch Salzsäure in Holzgeistlösung nicht ätherificirt werden; Phosphorpentachlorid lieferte ein mit Wasser sich langsam zersetzendes, auch aus trockener Benzollösung nicht krystallisirendes Chlorid.

Wichtig ist die Bildung eines — allerdings auch nicht krystallisirbaren — Acetylderivates; beim vorsichtigen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, nicht mit Acetylchlorid, hinterbleibt es nach Abdunsten des Ueberschusses als eine zähe Masse, welche sich nicht in Wasser oder in Soda, wohl aber in Natron auflöst, und alsdann die ursprüngliche Säure regenerirt.

Die Indifferenz gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin wurde schon im allgemeinen Theile erwähnt; ebenso die trotzdem vorhandene Reactionsfähigkeit mit *o*-Toluylendiamin, welche die Anwesenheit der CO.CO-Gruppe beweist.

Das Azin, jedenfalls von der Formel



bildet sich langsam beim Vermischen von Orthotoluylendiaminchlorhydrat mit der freien Säure, rascher in neutraler Lösung als intensiv gelbe Fällung; es erscheint meist amorph und nur bei ganz allmählicher Ausscheidung in Form winziger Nädelchen, ist so zersetzlich, dass es

sich bereits beim Verweilen an der Luft in feuchtem Zustande verschmiert, und löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser merklich, in Ammoniak augenblicklich mit gelber Farbe auf. Da es sich bei seiner grossen Zersetzlichkeit nicht reinigen liess, gaben die direct analysirten, schwefelsäuretrockenen Fällungen stets über 1 pCt. zu viel Stickstoff. Beim Erwärmen in wässriger Lösung liefert es ein neues, sehr schwer lösliches und sehr hoch schmelzendes, ebenfalls gelbes Azin, welches nicht weiter untersucht wurde.

Gelegentlich wurde auch das Verhalten der Chloranilsäure gegen *o*-Toluylendiamin studirt, weil dieselbe vielleicht als Tetraketoderivat reagiren und ein Diazin liefern konnte; es bildete sich auch eine sehr starke, aus feinen bräunlichen Nädelchen bestehende Fällung; dieselbe war indess trotz ihrer ziemlich grossen Indifferenz gegen Salzsäure nur das Toluylendiaminsalz der Chloranilsäure, indem sie z. B. in Ammoniak gelöst, durch Säuren nur Chloranilsäure ausschied. Dagegen zeigt die oben beschriebene Verbindung durchaus das Verhalten eines echten Azins.

Trichlortriketopentamethylen, $C_5HCl_3O_3 = \begin{array}{c} CO \\ CCl_2 \quad CHCl \\ CO.CO \end{array}$

Dieses die Constitution der eben besprochenen Säure beweisende Oxydationsproduct derselben bildet sich am leichtesten durch Einwirkung freien Chlors oder Broms auf ihre neutrale Lösung, und am bequemsten direct aus chloranilsaurem Kali durch Einwirkung einer chlorhaltigen Hypochloritlösung, wie man sie durch Einleiten von Chlor in Natron oder Sodalösung bis zur Sättigung erhält. Selbst ein ziemlich bedeutender Ueberschuss des Oxydationsmittels wirkt nicht besonders schädlich, wenn man nur die entfärbte Lösung sofort nach dem Zusatz ansäuert und ausäthert. Zweckmässig ist es hierbei jedoch, besonders im letzteren Falle, vor der Salzsäure etwas Natriumbisulfit hinzuzufügen, um der immerhin störenden Wirkung des freien Chlors zu entgehen; ein längeres Stehen der wässrigen Lösung ist unter allen Umständen zu vermeiden.

Bei der Zerfliesslichkeit des freien Triketons erstarrt der ätherische Extract, auch wenn er vorher mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet worden ist, fast nie, sondern hinterlässt ein gelbes, dickes, geruchloses Oel. Zur Reinigung ist erforderlich die vorherige Darstellung des gut krystallisirenden

Ammonsalzes, $C_5(NH_4)Cl_3O_3$

$$\begin{array}{c} CO \\ CCl_2 \quad CCl.NH_4 \\ CO.CO \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} C(ONH_4) \\ CCl_2 \quad CCl \\ CO.CO \end{array}$$

Man versetzt das Oel unter Kühlung vorsichtig mit alkoholischem Ammoniak, wobei die eventuell sich abscheidenden Flocken von Ammoniumoxalat abzufiltriren sind, und lässt an der Luft langsam verdunsten. Hierbei erscheint das Ammonsalz des Triketons allmählich in gut ausgebildeten, schwach gelblich gefärbten Prismen. Es ist von neutraler Reaction, sehr leicht löslich, obschon nicht zerfliesslich, von ekelhaft bitterem Geschmack, und am schärfsten charakterisirt durch seinen bei 207° liegenden Schmelz- resp. Zersetzungsproduct.

Ber. für $C_5Cl_3O_3NH_4$		Gefunden			
C	25.6	26.0	—	—	— pCt.
H	1.7	2.3	—	—	— »
Cl	45.8	—	46.3	46.1	— »
N	6.0	—	—	—	6.9 »

Der vorsichtig angesäuerten Lösung des Salzes entzieht Aether das nunmehr reine

Trichlortriketopentamethylen.

Dasselbe erstarrt langsam über Schwefelsäure zu einer an der Luft rasch wieder zerfliessenden, undeutlich kyrstallinischen Masse, ist farb- und geruchlos, von stark saurer Reaction und Geschmack, und regenerirt mit Ammoniak das obige Ammonsalz. Bei 125° schmilzt es ohne Zersetzung.

Ber. für $C_5HCl_3O_3$		Gefunden
Cl	49.4	49.3 pCt.

Die Salze, sogar einschiesslich derer des Bleis, Silbers und Quecksilbers, sind leicht löslich; beim Stehen des Ammonsalzes mit Silbernitrat scheidet sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur leicht Chlorsilber ab und concentrirte Alkalien zersetzen es unter ganz ähnlichen Erscheinungen, wie die Säure, total in Chlorid und Oxalat.

Der ausgesprochene Ketoncharakter documentirt sich in der leichten Bildung von Oximen und Hydrazonen.

Das Monoxim, $C_5HCl_3O_2(NOH)$, entsteht durch Vermischen des Ammonsalzes mit Hydroxylaminchlorhydrat; wird nach einiger Zeit angesäuert und ausgeäthert, so krystallisirt es beim Verdunsten des Aethers an der Luft langsam in eigenthümlich gestreiften Tafeln mit rhombischem Querschnitt vom Schmelzpunkt 123—125°.

Ber. für $C_5H_2Cl_3O_3N$		Gefunden
N	6.1	5.9 pCt.

Mit überschüssigem Hydroxylamin in alkalischer Lösung entsteht ein nicht erstarrendes Oxim, vielleicht mit drei Oximidogruppen, und mit *o*-Toluylendiamin ein dem der Säure ähnliches, in gelben Nädelchen

langsam sich ausscheidendes Azin. Für die Constitution des Triketons ist vor allem wichtig das

Trihydrazon, $C_5HCl_3(N_2HC_6H_5)_3$.

Scheidet sich beim Vermischen der wässrigen Lösung des Ketons mit essigsaurem Phenylhydrazin in kleinen Mengen sofort fest und krystallinisch, in grösseren Mengen anfangs als zähes, bald aber erstarrendes Oel ab. Mit verdünnter Essigsäure gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, stimmte es hinsichtlich seines Stickstoffgehaltes genau mit dem Trihydrazon überein.

	Ber. für $C_{23}H_{19}N_6Cl_3$	Gefunden
N	17.3	17.3 pCt.

Gegenüber concentrirter Schwefelsäure ist das Trichlortriketopentamethylen selbst beim Erhitzen sehr beständig. Dagegen ist es gegen Oxydationsmittel überaus empfindlich, so dass alle Versuche, es in Krokon- oder Leukonsäure überzuführen, scheiterten. Selbst als es bei 0° mit der berechneten Menge (2 Mol.) Ferridcyankalium in alkalischer Lösung behandelt wurde, wurde nur Oxalsäure als einziges Oxydationsproduct nachgewiesen. Nur Halogene vollziehen eine mehr oder minder glatte

Spaltung des Trichlortriketopentamethylens in Halogenketone und Oxalsäure.

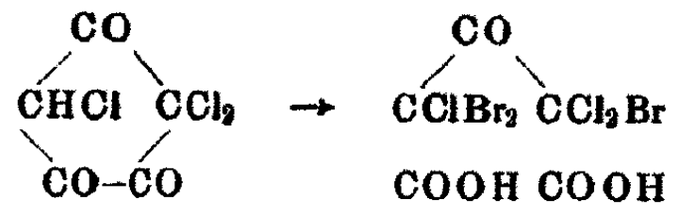
Am leichtesten und zugleich vollständig quantitativ liefert hierbei das Triketon durch Brom in wässriger Lösung

Trichlortribromaceton, $CBr_2Cl.CO.CBrCl_2$.

Man braucht die Lösung des Triketons, oder was bequemer ist, die der ursprünglichen Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure nur mit überschüssigem Brom zu versetzen, um beim Stehen reichliche Mengen eines weissen Niederschlages zu erhalten, welcher aus verdünnter Lösung bereits in schönen Spiessen sich ausscheidet. Derselbe ist unlöslich in Wasser, unter Zersetzung schwierig löslich in Alkohol, leicht in Aether, und daraus sehr leicht krystallisirbar. Der zuerst gefundene Schmelzpunkt 57° bleibt constant. Ein Hydrat bildet dieses Halogenketon nicht.

	Ber. für $C_3Cl_3Br_3O$	Gefunden	
C	9.0	9.1	— pCt.
H	0.0	0.2	— »
Cl	26.7	—	26.4 »
Br	60.2	—	59.4 »

In der wässrigen Flüssigkeit lassen sich grosse Mengen von Oxalsäure nachweisen, gemäss der Spaltung:



welche zugleich die Constitution dieses Trichlortribromacetons bestimmt.

Ganz ähnlich erscheint nunmehr auch das Product aus Chloranilsäure und Brom, welchem Stenhouse[1]) die Formel $C_6HCl_3Br_3O$ ertheilte, als symmetrisches Dichlortetrabromaceton, $C_3Cl_2Br_4O = CClBr_2 . CO . CClBr_2$. Löslichkeitsverhältnisse und Zersetzlichkeit mit Alkohol dieses bei 79.5° schmelzenden Körpers sind dem vorher besprochenen überaus ähnlich, und auch die Analyse von Stenhouse (C = 8.6 pCt., Cl + Br = 89.5 pCt.) stimmt mit der einfacheren Formel (berechnet C = 8.1 pCt., Cl + Br = 88.3 pCt.) genügend überein.

Etwas anders verläuft die Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf die ursprüngliche Oxysäure und das Triketon. Es destillirt alsdann beim Kochen mit den Wasserdämpfen als stechend riechendes Oel

Symmetrisches Tetrachloraceton, $CHCl_2 . CO . CHCl_2$,

welches sich in kaltem Wasser leicht löst, und mit demselben ein in Blättern krystallisirendes Hydrat vom Schmelzpunkt 47—48° bildet. Hierdurch ist es mit dem von Levy[2]) aus Chloranilsäure unter gleichen Bedingungen erhaltenen Tetrachloraceton identificirt; auch dieses aus Chloranilsäure direct erhaltene Product verdankt demnach seine Entstehung der vorherigen Bildung der hier besprochenen Pentamethylenderivate.

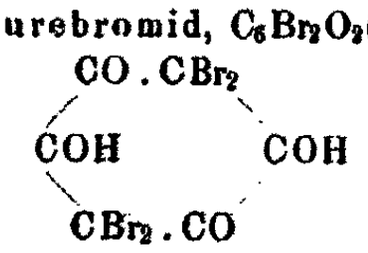
II. Spaltungsproducte der Bromanilsäure.

Anfänglich wurde an eine Verschiedenheit in der Wirkungsweise der beiden Halogene, resp. an die Widerstandsfähigkeit der Bromanilsäure gegen Brom deshalb geglaubt, weil eine kein freies Brom enthaltende, gelbliche Lösung von Brom in Alkali das bromanilsaure Kalium kaum, oder nur ganz langsam, und erst bei sehr grossem Ueberschusse entfärbt. Dieser Gegensatz ist indess jedenfalls darauf zurückzuführen, dass eine alkalische Bromlösung bekanntlich gar kein Hypobromit, sondern nur Bromat enthält. Dagegen wirkt eine durch

[1]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 8, 17.
[2]) Diese Berichte XXI, 318.

freies Brom roth gefärbte Lösung in Alkali ganz ähnlich wie die durch Einleiten überschüssigen Chlors in Alkali erhaltene Flüssigkeit; unter Entfärbung entsteht Trihalogentriketopentamethylen in beiden Fällen. Noch anders und glatter verläuft die Reaction von Brom auf bromanilsaures Kalium in neutraler Lösung; hierbei entsteht das bereits eingangs erwähnte primäre Additionsproduct, welches bezeichnet werden könnte als

Bromanilsäurebromid, $C_6Br_2O_2(OH)_2, Br_2$



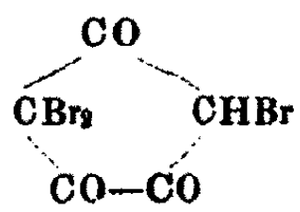
Man versetzt eine wässrige Lösung von bromanilsaurem Salz mit der berechneten Menge titrirten Bromwassers, wobei man, besonders durch Herausnahme von Proben, in dünnen Schichten ganz deutlich erkennen kann, dass fast gleichzeitig mit dem Zusatze des letzten Tropfens Bromwasser die vorher rothe Lösung eine hellbraune Färbung annimmt. Diese Flüssigkeit ist ungemein leicht in Bromanilsäure zurückzuverwandeln; durch vorsichtigen Zusatz von Natriumbisulfit färbt sie sich wieder intensiv roth und scheidet bei genügender Concentration die grösste Menge des ursprünglichen Alkalisalzes wieder ab.

Zur Isolirung des farblosen Umwandlungsproductes wird mit Bromwasserstoff angesäuert, mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet und rasch im Vacuum verdampft. Aber selbst bei möglichster Beschleunigung dieser Processe bildet sich — durch freiwilligen Bromverlust im feuchten Zustande — etwas Bromanilsäure zurück. Man muss daher den trockenen Rückstand mit Chloroform behandeln, welches das Additionsproduct leicht, die Bromanilsäure gar nicht aufnimmt. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt das Bromanilsäurebromid in ursprünglich farblosen, aber äusserst leicht sich röthenden Prismen vom Schmelzpunkt 184—186°. Obgleich die Analyse einen durch die Zersetzlichkeit erklärlichen geringen Verlust an Brom ergab, so erwies sie doch deutlich das Vorhandensein von 4 Bromatomen, wie es dem Additionsproducte zukommt.

	Ber. für $C_6Br_4H_2O_4$	Gefunden
Br	69.9	69.0 pCt.

In Wasser ist dieses eigenthümliche Product sehr leicht und mit stark saurer Reaction löslich, und kann deshalb auch von der regenerirten Bromanilsäure getrennt werden, indem sich diese so lange nicht löst, als noch von jenem vorhanden ist. Trotzdem kann es aus wässriger Lösung nicht durch Verdunsten gewonnen werden;

unter andauernder Abgabe von Brom lässt es schliesslich reine Bromanilsäure zurück. Auch kann es dieser Lösung nur durch Aether, nicht durch Chloroform entzogen werden, vielleicht weil es in derselben als ein Hydrat existirt. Mit *o*-Toluylendiamin entsteht kein Azin, sondern eine schmutzige Fällung, derjenigen ähnlich, welche durch Bromwasser selbst erzeugt wird. Durch überschüssige Alkalien, nicht aber durch Carbonate, wird es in wässriger Lösung augenblicklich unter Sprengung des Benzolringes zersetzt. Dieselbe farblose Lösung, welche mit Leichtigkeit durch Bisulfit Bromanilsäure regenerirt, hat diese Fähigkeit verloren, sobald man nur wenig Alkali vorher hinzugegeben hat. Man sollte dies durch die Umwandlung in Tribromdiketopentamethylenoxycarbonsäure: $C_5HBr_3O_2<^{OH}_{COOH}$ erklären, und in der That hat sich auch nachweislich ein Pentamethylenderivat gebildet. Allein die Isolirung dieser ursprünglichen Säure hat trotz allen Bemühens nie gelingen wollen; man erhält nach dem Ansäuern unter allen Umständen aus dem ätherischen Extract nur ein langsam erstarrendes Oel, welches im wesentlichen aus dem sogleich zu behandelnden Tribromtriketopentamethylen besteht. Ob die Oxysäure durch den Ueberschuss des Alkalis im Entstehungszustande zerstört wird, und auf welche Weise die nothwendig erforderliche Oxydation zum Triketon stattfindet, muss dahingestellt bleiben.

Tribromtriketopentamethylen, 

entsteht aus dem Bromadditionsproduct, und deshalb schliesslich auch am bequemsten aus bromanilsaurem Salze durch weitere Bromirung. Man versetzt am besten die Lösung des bromanilsauren Kaliums mit einer stark rothen Lösung von Brom in Kalilauge bis zur Entfärbung; alsdann wird durch etwas Bisulfit das etwa überschüssige Brom entfernt, und im übrigen wie beim Trichlorderivat angegeben, verfahren.

Das bromirte Keton ist in Wasser etwas schwerer löslich, und leichter krystallisirbar; daher erstarrt der Aetherextract bisweilen freiwillig, obgleich auch hier die Reinigung durch das Ammonsalz zu empfehlen ist. Tribromtriketopentamethylen bildet schöne Tafeln, welche bei 191° unter vollständiger Zersetzung schmelzen; in allen übrigen Eigenschaften und Reactionen gleicht es dem Chlorderivat.

Ber. für $C_5HBr_3O_3$		Gefunden
Br	68.8	68.9 pCt.

Das Ammonsalz, $C_5(NH_4)Br_3O_3$, ist ebenfalls das einzige gut krystallisirende Salz; bildet bei rascher Abscheidung Nadeln, bei langsamer Krystallisation glänzende wasserhaltige Tafeln, die an der Luft rasch verwittern. Der Schmelzpunkt liegt bei 183—184°.

Ber. für $C_5NH_4Br_3O_3$		Gefunden
Br	65.6	65.2 pCt.

Auch die leichte Spaltbarkeit in Halogenketone und Oxalsäure ist vorhanden. Beim Versetzen mit Brom und Wasser entsteht rasch und quantitativ

Hexabromaceton, $CBr_3 . CO . CBr_3$,

welches bei 110° schmolz. Das Tribromtriketopentamethylen ist natürlich die eigentliche Muttersubstanz dieses auch direct aus Bromanilsäure durch viel überschüssiges Brom entstehenden Körpers.

An dieser Stelle sei auch die Vermuthung ausgesprochen, dass die von Benedikt[1]) aus Tribromphloroglucin und concentrirter Salpetersäure erhaltene sogenannte Tribromdinitropropionsäure, $CBr_3 . C(NO_2)_2 . COOH$, wohl ebenfalls zu den substituirten Acetonen zu rechnen sein dürfte. Ein Tribromdinitroaceton, und besonders das Hydrat eines solchen würde sich bezüglich der procentalen Zusammensetzung von einem Körper der ersteren Formel kaum unterscheiden.

Sehr interessant ist das Verhalten des ursprünglichen Spaltungsproductes der Chloranilsäure durch Unterchlorigsäure gegenüber concentrirter Schwefelsäure; die Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure verwandelt sich hierbei in eine isomere Säure von total anderen Eigenschaften; dieselbe ist ihrem ganzen Verhalten nach ein eigentlicher Fettkörper, und zwar eine

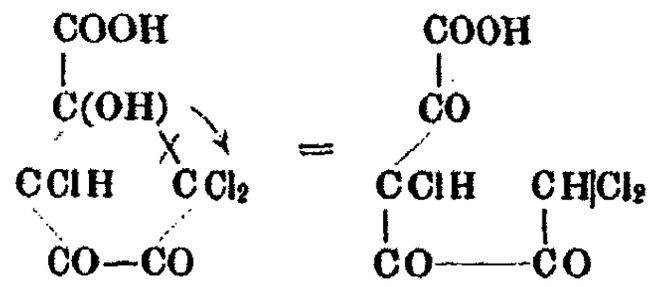
Trichlortriketovaleriansäure
oder Trichlordiacetylglyoxylsäure,

$$COOH—CO—CHCl—CO—CO—CHCl_2.$$

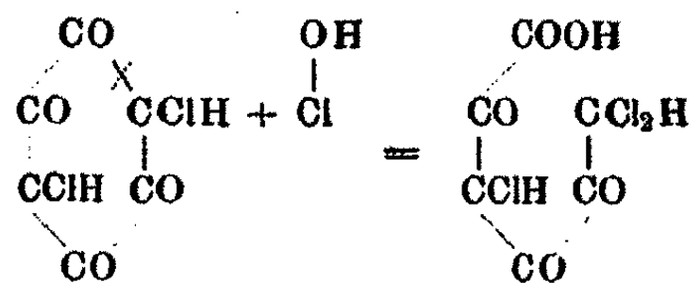
Dieselbe repräsentirt also, nach der Trichlordioxyhexolsäure aus Phenol, das zweite Beispiel der Spaltung eines Benzolderivates in einen Fettkörper von gleicher Zahl der Kohlenstoffatome. Ihre Constitutionsformel lässt sich aus derjenigen der Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure ungezwungen ableiten, wenn man die von vornherein wahrscheinlichste Annahme macht, dass der Pentamethylen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 184, 255.

ring durch Wanderung des Hydroxylwasserstoffs an derselben Stelle gesprengt werde, an welcher er geschlossen worden ist:



Noch einfacher würde sie sich aus der Hexamethylenformel der Chloranilsäure durch Spaltung mittelst unterchloriger Säure ableiten lassen:



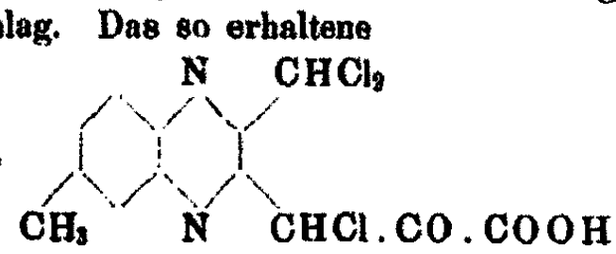
wobei eben nur zu bemerken ist, dass diese letztere Umwandlung nicht direct ausgeführt werden kann, indem statt der offenen Säure die fünfgliedrig-geschlossene isomere auftritt. Der Pentamethylenring wird hier jedesfalls durch die Wirkung des Alkalis geschlossen; dem entspricht gewissermaassen, dass die umgekehrte Reaction, die Oeffnung desselben zu einer normalen Kette, durch den Einfluss der concentrirten Schwefelsäure erfolgt.

Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte gar nicht, langsam und vollständig dagegen in dem mehrfachen Volum beim vorsichtigen Erhitzen, ohne dass etwa Kohlendioxyd oder Salzsäure zu bemerken wäre. Plötzlich erstarrt die bräunliche, noch heisse Lösung zu einem Brei weisslicher Krystallflitter, und in diesem Augenblicke ist die oben formulirte Umlagerung vollzogen. Der Krystallbrei kann direct durch Absaugen auf Thonplatten von der Schwefelsäure befreit werden; besser entzieht man der erkalteten und vorsichtig in Wasser eingetragenen Masse durch Aether die neue Säure als einen gelblichen, sehr langsam erstarrenden Syrup; die abgepressten und mit Benzol gewaschenen, kleinen Kryställchen schmelzen unzersetzt bei 112—114°, und sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, aber trotzdem nicht zerfliesslich.

Die Analyse erwies die Isomerie der neuen mit der ursprünglichen Säure:

Ber. für $C_6H_3Cl_3O_5$		Gefunden		
C	27.5	27.7	—	pCt.
H	1.1	1.4	—	»
Cl	40.7	—	40.5	»

Aehnlichkeiten zwischen den beiden Säuren sind nur in so fern vorhanden, als das Blei-, Quecksilberoxydul- und Silbersalz auch hier schwer löslich ist, als auch diese Säure in methylalkoholischer Lösung durch Salzsäure nicht ätherificirbar ist, und mit Phosphorpentachlorid ein öliges, gegen Wasser nicht sehr empfindliches Chlorid liefert. Im übrigen sind ihre Eigenschaften total andere; sie zeigt alle Reactionen einer echten Ketonsäure, und erzeugt mit Hydroxylamin ein allerdings sehr schwierig krystallisirendes Oxim, sowie mit Phenylhydrazinacetat selbst in stark verdünnter Lösung eine ölige Fällung des Hydrazons. Auch *o*-Toluylendiamin reagirt viel glatter als mit der ursprünglichen Säure; während diese leicht nur in neutraler und nicht zu sehr verdünnter Lösung ein gelbes, sehr zersetzliches Azin erzeugt, liefert Trichlordiacetylglyoxylsäure mit salzsaurem Toluylendiamin auch in saurer Lösung und in starker Verdünnung sofort einen kräftigen Niederschlag. Das so erhaltene

Azin, 

bildet rein weisse, zu Drusen vereinigte, winzige Nädelchen, ist in Wasser fast unlöslich, leichter löslich in Aether, am leichtesten in Alkohol, und verkohlt erst bei sehr hoher Temperatur. Das direct gefällte Product enthält, trotz seines guten Aussehens, gleich demjenigen der isomeren Säure, stets etwa 1 pCt. zu viel Stickstoff; da es indess viel beständiger ist als jenes, so kann es durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden, und zeigt alsdann den richtigen Stickstoffgehalt:

	Ber. für $C_{13}H_9Cl_3O_3N_2$	Gefunden
N	8.04	8.41 pCt.

Die Existenz eines Azins ist für die Constitutionsfrage dieser Säure von besonderer Wichtigkeit; denn die hierdurch bewiesene Nachbarschaft zweier Carbonyle ist nur mit der oben anticipirten Formel und Bildungsgleichung der »Trichlordiacetylglyoxylsäure« vereinbar. An sich könnte ja der Pentamethylenring der Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure auch an verschiedenen anderen Stellen gesprengt werden, aber nur in dem oben angenommenen Falle allein kann eine »benachbarte Diketonsäure« resultiren.

Die Trichlordiacetylglyoxylsäure könnte vielleicht durch weitere Einwirkung von Chlor, besonders von unterchloriger Säure, gespalten werden in Oxalsäure und Tetrachlordiacetyl:

$$\begin{array}{l} COOH-CO-CHCl-CO-CO-CHCl_2 \\ \qquad\quad HO-Cl \\ \qquad = COOH-COOH + CHCl_2.CO.CO.CHCl_2. \end{array}$$

Diese Versuche schienen um so aussichtsreicher, als Levy und Jedlička direct aus Chloranilsäure Tetrachlordiacetyl erhalten haben und wurden daher vielfach variirt, indess, bisher wenigstens, ohne jeden Erfolg.

Durch unterchlorige Säure wird Trichlordiacetylglyoxylsäure in anderer, später zu besprechender Weise angegriffen; Chlor in wässriger Lösung wirkt kaum in der Kälte, in der Hitze unter totaler Zersetzung; chlorsaures Kali und Salzsäure, welche aus der isomeren Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure Tetrachloraceton erzeugen, zerstören auch in verdünnter Lösung so heftig, dass sich in der Regel das entweichende Gasgemisch (CO und ClO_2 ?) unter Explosion entzündet. Gegen Brom, welches die Pentamethylensäure so rasch und glatt in Trichlortribromaceton überführt, ist diese Säure viel beständiger; erst nach längerem Stehen entstehen Spuren eines festen Körpers, indess nicht Monobromtrichlordiacetyl, sondern ebenfalls Trichlortribromaceton. Dasselbe bei 56° schmelzende Product bildet sich reichlicher, obgleich immer verhältnissmässig langsam, beim Kochen mit Brom und Wasser, und es macht hiernach ganz den Eindruck, als ob dieses Halogenketon, welches aus der Trichlordiacetylglyoxylsäure direct nicht abgeleitet werden könnte, einer vorherigen Rückbildung derselben zu dem isomeren Pentamethylenderivat seinen Ursprung verdanke.

Auch andere Versuche, aus irgend einem der erwähnten Spaltungsproducte der Anilsäure ein halogenisirtes Diacetyl zu erhalten, schlugen fehl: so geht Bromanilsäurebromid durch Brom und Wasser ebenfalls nur in Perbromaceton über und regenerirt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nur Bromanilsäure, ohne, wie erwartet werden konnte, entweder Tetrabromdiacetyl oder Tribromdiacetylglyoxylsäure zu liefern. Es hat somit den Anschein, als ob Tetrachlordiacetyl nur nach Levy direct aus Chloranilsäure erzeugt werden könnte.

Dagegen erhält man sowohl aus Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure als auch aus Trichlordiacetylglyoxylsäure durch Reduction und Oxydation eine ganze Reihe neuer, theilweise ebenfalls isomerer Säuren, über welche demnächst berichtet werden wird.

Bei der Ausführung dieser Arbeit durch Hrn. Dr. O. Bally aufs eifrigste unterstützt, statte ich demselben für seine werthvolle Mitwirkung, vor allem für die ihm fast ausschliesslich zukommmende Bearbeitung des experimentellen Theiles, hierdurch meinen aufrichtigen Dank ab.

Zürich, im Juli 1888.

447. E. Ney: Ueber das Desoxybenzoïn und die Desaurine.

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

Das gesteigerte Interesse, welches das Desoxybenzoïn durch die Arbeiten von V. Meyer und seinen Mitarbeitern erlangt hat, bewog mich, diesen Körper nach verschiedenen Richtungen näher zu untersuchen.

Bei meinen Versuchen wurde ich von folgenden Erwägungen geleitet:

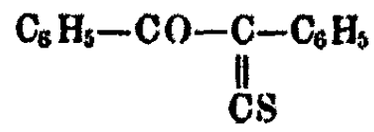
Während das Desoxybenzoïn mit der grössten Leichtigkeit 1 Methylen-Wasserstoffatom durch Alkyle ersetzen lässt, gelingt dies merkwürdiger Weise unter keinen Umständen bei seinem Hydroxyl-Substitutionsproducte, dem Benzoïn, obwohl die Anwesenheit des negativen Hydroxyls, wie man erwarten sollte, die Substitutionsfähigkeit nur erleichtern sollte. — Um diese Erscheinung näher zu studiren, beschloss ich, das dem Benzoïn isomere Oxydesoxybenzoïn, welches das Hydroxyl in einer Phenylgruppe enthält, darzustellen und dies auf seine Substituirbarkeit zu untersuchen. Die Gewinnung dieses interessanten Phenols gelang leicht, indem ich Desoxybenzoïn successive in sein Nitro-, Amido-, Diazoderivat umwandelte und letzteres durch Kochen mit Wasser zersetzte. Allein die weitere Untersuchung des Phenols in der angegebenen Richtung bot Schwierigkeiten, welche durch die Anwesenheit der Hydroxylgruppe veranlasst werden. Ich versuchte deshalb, das Oxydesoxybenzoïn, welches einen phenolartigen Charakter besitzt, zunächst in sein Anisol überzuführen, und dann die Einführung eines zweiten Alkyls zu bewirken, allein auch hier ging die Alkylirung schlecht von statten. Das erstrebte Ziel habe ich indessen auf einem andern Weg erreicht. Durch Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf Anisol bereitete ich mir das Methoxyldesoxybenzoïn, $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4-OCH_3$, welches eine dem Desoxybenzoïn in jeder Hinsicht ähnliche Substanz darstellt. Bei der Alkylirung verhielt es sich genau wie Desoxybenzoïn.

Die Darstellung des Oxy- und Methoxyldesoxybenzoïns hatte für mich noch einen andern Zweck:

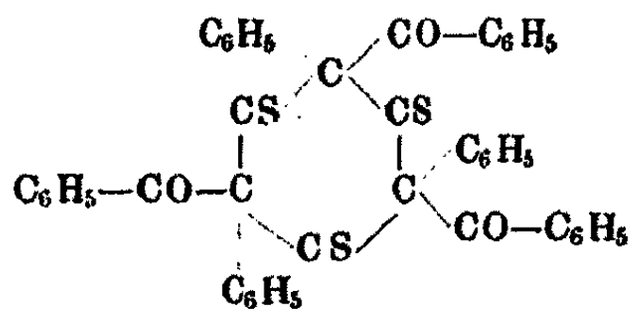
Mit dem Namen der »Desaurine« bezeichnete Prof. V. Meyer eine Klasse von schön gefärbten Substanzen, welche von ihm und seinen Schülern durch Einwirkung von Thiophosgen, $CSCl_2$ [1]), auf die verschiedenen Desoxybenzoïne erhalten worden sind. Nach ihrer Bildungsweise und empirischen Zusammensetzung konnte man die-

[1]) Thiophosgen wird jetzt von Hrn. Dr. Schuchardt in Görlitz geliefert.

selben, resp. das einfachste Glied der Reihe, das »Diphenyldesaurin«, durch die Formel



ausdrücken. Allein die Eigenschaften der Substanzen machen es höchst wahrscheinlich, dass diese einfache Formel nicht die richtige ist. Die Körper sind von intensiv goldgelber Farbe, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoller, tiefblauer oder violetter Farbe, werden aus dieser Lösung durch Wasser unverändert in gelben Flocken gefällt und sind in Alkohol und Aether unlöslich, in Eisessig sehr schwer löslich, leichter löslich in Chloroform. Diese Eigenschaften deuten einerseits auf ein höheres Moleculargewicht — V. Meyer hat vermuthungsweise schon auf die Formel



hingewiesen — schliessen aber die Möglichkeit einer thiophenartigen oder dieser ähnlichen Bindung nicht aus.

Um die chemische Natur dieser Körper aufzuklären, war es vor allem wünschenswerth, ihre Moleculargrösse zu erfahren. Da sie aber nicht flüchtig und in allen hierzu anwendbaren Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind, so können sie mit Hülfe der bekannten Methoden der Moleculargewichtsbestimmung nicht geprüft werden.

Da nun die Hydroxylverbindungen, resp. deren Acetylester, meist leichter löslich sind, als die entsprechenden sauerstofffreien Verbindungen, so hoffte ich, durch Darstellung hydroxylirter Desaurine Körper zu gewinnen, deren Löslichkeit in Eisessig die Anwendung der Raoult'schen Methode gestatten würde. Diese Hoffnung hat sich freilich nicht erfüllt. Zwar konnte ich die Desaurine des mit $O—C_2H_3O$ und $O—CH_3$ substituirten Desoxybenzoïns leicht darstellen. Dieselben entstehen sogar reichlicher als die bisher bekannten Desaurine und die Eigenschaften der neuen Körper entsprechen den der bereits bekannten: sie sind intensiv goldgelb und lösen sich in Schwefelsäure mit schönen Farberscheinungen; aber die Löslichkeit in Eisessig und Benzol ist auch bei ihnen so gering, dass die Moleculargewichtsbestimmung unterbleiben musste.

Eingehend untersuchte ich die Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyldesoxybenzoïn, $C_6H_5—CO—CH(CH_3)—C_6H_5$. Das merk-

würdige Resultat dieses Versuchs ist schon vor Kurzem in einer vorläufigen Besprechung erwähnt worden [1]); während Desoxybenzoïn glatt die Verbindung $C_6H_5-CO-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-C_6H_5$ giebt, sollte Methyldesoxybenzoïn, bei analoger Einwirkung der salpetrigen Säure, in ein echtes Nitrosoderivat $C_6H_5-CO-C(NO)(CH_3)-C_6H_5$ übergehen. Da aber solche nicht existenzfähig zu sein scheinen, so tritt hier Spaltung ein, die Reaction verläuft unter Bildung von Benzoësäure einerseits und dem Oxim des Acetophenons andererseits; das Methyldesoxybenzoïn spaltet sich also, um den Eintritt der zweiwerthigen Isonitrosogruppe zu ermöglichen, im Sinne der Formel

$$C_6H_5-CO\,\vdots\,-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C_6H_5,$$

und unter Aufnahme von salpetriger Säure entstehen aus diesen Bruchstücken die Moleküle:

$$C_6H_5-COOH \text{ und } C_6H_5-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-CH_3$$

Die farbgebende Eigenschaft des Desoxybenzoïns, welche sich bei der Bildung der Desaurine so deutlich zeigt — denn die durch Einwirkung von $CSCl_2$ auf Malon-, Acetessigester und andere Methylenverbindungen entstehenden CS-Verbindungen sind farblos oder doch kaum gefärbt — liess es wünschenswerth erscheinen, das Amidoderivat des Desoxybenzoïns und die von demselben abgeleiteten Azofarbstoffe näher kennen zu lernen. Ich bereitete daher etwas grössere Mengen der Amidobase und fand, dass dieselbe eine sehr beständige und ohne Zersetzung destillirbare Substanz ist. Sie lässt sich leicht diazotiren und das Diazoderivat giebt glatt mit Phenolen Azofarbstoffe; dieselben sind indessen weniger schön als die, welche man unter gleichen Bedingungen aus Derivaten des Anilins erhält.

Dies war der Gedankengang bei den nachstehend beschriebenen Versuchen, welche ich nunmehr, ohne weiteren Commentar, in der Reihenfolge, in der sie angestellt worden sind, beschreiben will.

Das Phenylhydrazon des Desoxybenzoïns,

wurde aus dem Keton in der üblichen Weise erhalten; es bildet aus Alkohol krystallisirt feine Nadeln vom Schmelzpunkt 106°. Beim

---

[1]) V. Meyer, diese Berichte XXI, 1293.

Aufbewahren verwandelt sich das Phenylhydrazon in eine harzige Masse.

0.2034 g Substanz ergaben 17.5 ccm Stickstoff bei 12° und 745 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5.\overset{\overset{NH.C_6H_5}{\cdot}}{\underset{\cdot\cdot}{N}}$ $C_6H_5.C.CH_2.C_6H_5$
N	10.08	9.80 pCt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyldesoxybenzoïn.

Zur Lösung von 1 Atom Natrium in 30 Theilen Alkohol setzte ich 1 Molekül Methyldesoxybenzoïn. Durch gelindes Erwärmen wurde Lösung herbeigeführt. Zu der abgekühlten Flüssigkeit wurde nun 1 Molekül Amylnitrit zugefügt, das Gefäss gut verschlossen und mit Eis umgeben 5—7 Tage stehen gelassen. Der schwach gelb gefärbte Gefässinhalt wird mit Wasser versetzt, etwas Alkali zugefügt und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge enthielten neben Amylnitrit, das im Vacuum entfernt werden konnte, etwas unverändertes Methyldesoxybenzoïn. Die wässrige Schicht wurde mit Salzsäure angesäuert und der ausfallende Niederschlag in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet. Das zurückbleibende Product wurde mit kohlensaurem Natron behandelt, in dem sich ein beträchtlicher Theil löst, der durch Säuren wieder ausgefällt wird und alle Eigenschaften der Benzoësäure zeigt.

Das von kohlensaurem Natron nicht gelöste Product zeigt beim Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 57 — 58°, krystallisirt in Nadeln und zeigt sich identisch mit dem bekannten Oxim des Acetophenons.

0.1575 g Substanz ergaben 14.3 ccm Stickstoff bei 12° und 747 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.\overset{\overset{CH_3}{\cdot}}{C}:NOH$
N	10.59	10.37 pCt.

Nitrodesoxybenzoïn.

Beim Nitriren von Desoxybenzoïn in der Kälte entstehen zwei isomere Nitrokörper, von denen der eine in Aether leicht, der andere darin schwer löslich ist.

Der in Aether löslichere Theil wurde durch seinen Uebergang in Phenylindol als *o*-Nitrodesoxybenzoïn erkannt [1]). Das in Aether unlösliche Product wurde bisher kurzweg Nitrodesoxybenzoïn bezeichnet und ist wohl das *p*-Nitrodesoxybenzoïn.

---

[1]) A. Pictet, diese Berichte XIX, 1063.

Das Oxim des *p*-Nitrodesoxybenzoïns wurde durch mehrstündiges Kochen des Ketons mit Hydroxylaminlösung erhalten. Das entstandene Product krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 107°.

0.1680 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 16.7 ccm Stickstoff bei 16° und 741 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	11.29	11.15 pCt.

Das salzsaure *p*-Amidodesoxybenzoïn wurde, wie in Beilstein's Handbuch für Chemie S. 1682 angegeben, dargestellt: es zeigte die beschriebenen Eigenschaften. Die freie Base ist unzersetzt destillirbar.

Das Oxim des *p*-Amidodesoxybenzoïns erhält man durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem *p*-Amidodesoxybenzoïn mit Hydroxylamin bei Gegenwart von Natronlauge.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Product schmilzt bei 141°.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 . CNOH . CH_2C_6H_4NH_2$
N	12.51	12.39 pCt.

Das Diazodesoxybenzoïnchlorid. Dasselbe wurde durch Diazotiren des salzsauren *p*-Amidodesoxybenzoïns dargestellt und giebt mit den alkalischen Auflösungen von *α*-Naphtol und *α*-Naphtolsulfosäure braune Farbstoffe.

Oxydesoxybenzoïn.

2 g salzsaures Amidodesoxybenzoïn wurden in 700—800 ccm heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gelöst. Zu der kochenden Flüssigkeit liess ich tropfenweise die verdünnte, wässrige Lösung von 0.6 g Natriumnitrit zufliessen. Nach dem Zusatz des Natriumnitrits wurde noch ½ Stunde gekocht und dann heiss filtrirt. Das Filtrat schied beim Erkalten weisse schuppenartige Krystalle ab, die aus Wasser nochmals umkrystallisirt wurden. Das auf diese Weise erhaltene Product schmilzt bei 129°, löst sich in Natronlauge und zeigt nach der Analyse die vermuthete Zusammensetzung:

$$C_6H_4OH . CH_2 . CO . C_6H_5.$$

0.1622 g Substanz ergaben 0.4692 Kohlensäure und 0.0840 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}O_2$
C	78.89	79.24 pCt.
H	5.75	5.66 »

Oxydesoxybenzoïnnatrium.

Oxydesoxybenzoïn wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt und die entstandene Natriumverbindung durch Fällen und Auswaschen mit Aether erhalten. Die

etwas gelb gefärbte Verbindung krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln.

0.1664 g Substanz ergaben 0.0512 SO_4Na_2.

	Gefunden	Berechnet
Na	9.91	9.83 pCt.

Die Acetylverbindung des Oxydesoxybenzoïn ist durch Erwärmen des Oxydesoxybenzoïns mit Acetylchlorid erhalten worden; sie krystallisirt in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 87°.

0.1755 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.4864 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_4 . O . C_2H_3O$
C	75.59	75.59 pCt.
H	5.98	5.51 »

Die Unbeständigkeit des Oxydesoxybenzoïns gegen Alkali und Natriumalkoholat machte es mir unmöglich, das Oxim nebst einiger Alkylester des Oxydesoxybenzoïns darzustellen.

Einwirkung von Thiophosgen auf Acetyl-Oxydesoxybenzoïn bei Gegenwart von Natriumalkoholat. Essigester des Phenyloxyphenyldesaurins.

Zu der Lösung von 0.4 g Natrium in 3 g Alkohol fügte ich 1.9 g des Acetylesters des Oxydesoxybenzoïns und liess tropfenweise 1.2 g Thiophosgen zufliessen. Die sehr heftige Reaction wird durch Abkühlen des Gefässes gemässigt.

Der sich bildende gelbe Niederschlag wurde auf einem Filter mit Wasser und Aether gut ausgewaschen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die canariengelbe Substanz mit carminrother Farbe und wird mit Wasser aus dieser Lösung wieder unverändert gefällt. Der Körper schmilzt nicht unterhalb 300°. Seine Lösung in Chloroform fluorescirt grün. Er ist zweifellos ein Analogon des von H. Bergreen dargestellten Thiocarbonyldesoxybenzoïn[1]). Beim Kochen mit Alkali wird der Körper zersetzt, indem sich ein schwefelfreies Product bildet.

0.1849 g Substanz gaben 0.1450 g SO_4Ba.

	Gefunden	Berechnet
S	10.77	10.81 pCt.

Methoxyldesoxybenzoïn.

5 g Phenylessigsäurechlorid in 20 g Schwefelkohlenstoff wurden mit 4 g Anisol zusammengebracht und dazu in kleinen Antheilen Aluminiumchlorid beigegeben. Schon in der Kälte war eine lebhafte

[1]) Diese Berichte XXI, 350.

Reaction zu beobachten. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv roth. Gegen Schluss der Reaction wurde gelinde erwärmt. Nachdem keine Salzsäureentwicklung mehr zu beobachten war, wurde das Reactionsproduct mit Eis versetzt, die sich abscheidenden Flocken mit Natronlauge gewaschen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 76° und siedet bei 360° (uncorr.).

0.2104 g Substanz ergaben 0.6138 g Kohlensäure und 0.1194 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_4OCH_3$
C	79.52	79.65 pCt.
H	6.35	6.19 »

Das Oxim dieser Verbindung wird durch mehrtägiges Kochen derselben mit Hydroxylaminlösung erhalten. Schmelzpunkt 111°.

0.3342 g Substanz lieferten 18 ccm Stickstoff bei t = 19° und b = 745 mm.

	Gefunden	Berechnet
N	6.06	5.81 pCt.

Einwirkung von Methoxyldesoxybenzoïn auf Natriumalkoholat und Alkylhaloïde.

Es liess sich bei dem Methoxyldesoxybenzoïn vermuthen, dass dasselbe in Bezug auf die Ersetzbarkeit des Wasserstoffs der Methylengruppe sich ebenso verhält wie das Desoxybenzoïn.

Zur Untersuchung wurde Methoxyldesoxybenzoïn mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid kurze Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Durch Wasser fiel ein Oel aus, das in Aether aufgenommen beim Verdunsten des letzteren eine weisse Substanz hinterlässt, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt bei 99—100° schmilzt.

0.2085 g Substanz gaben beim Verbrennen 0.1187 g Wasser und 0.6365 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
C	83.25	83.54 pCt.
H	6.33	6.33 »

Analog wie bei der Darstellung von Benzylmethoxyldesoxybenzoïn wurde verfahren, um Methyl und Aethyl in das Methoxyldesoxybenzoïn einzuführen.

Das methylirte Product ist ein Oel, das bei 330° (uncorr.) siedet.

Analyse:

0.2033 g Substanz ergaben 0.5951 Kohlensäure und 0.1220 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 . CO . CHCH_3 . C_6H_4OCH_3$
C	79.87	80.00 pCt.
H	6.67	6.66 »

Die entsprechende Aethylverbindung krystallisirt in langen Säulen und schmilzt bei 47°.

0.390 g Substanz lieferten 1.1386 g Kohlensäure und 0.2498 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	79.62	79.92 pCt.
H	7.11	7.08 »

Thiophosgen und Methoxyldesoxybenzoïn. Phenylanisyldesaurin[1]).

Das Thiocarbonylderivat des Methoxyldesoxybenzoïns wurde wie seine schon beschriebenen Analogen dargestellt.

Es ist gleichfalls gelb gefärbt und zeigt in Chloroform gelöst die gleiche Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll blauer Farbe.

0.1853 g Substanz ergaben 0.1593 g SO_4Ba.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2S$
S	11.8	11.9 pCt.

Am Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, Hrn. Professor V. Meyer für seine gütigen Rathschläge bestens zu danken.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

448. Ernst Bischoff: Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamidobenzophenon.

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

Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilin Nitrosodimethylanilin, wobei der Stickstoff in die *p*-Stellung zur Amidogruppe tritt; dagegen wirkt salpetrige Säure auf Dimethyl-*p*-Toluidin, (in welchem die *p*-Stellung durch die Methylgruppe besetzt ist), nicht ein.

Es erschien daher von Interesse, zu untersuchen, wie sich in dieser Beziehung das Tetramethyldiamidobenzophenon, in welchem ja auch die *p*-Stellung zu den Amidogruppen nicht mehr frei ist, verhält.

---

[1]) Mit Anisyl bezeichne ich das Radical des Anisols, $CH_3-O-C_6H_4$, während das Radical der Anissäure, $C_6H_4(OCH_3)CO$, »Anisöl« heissen sollte.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer studirte ich daher die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Michler'sche Keton, und erlaube mir heute, die bisher gewonnenen Resultate dieser Untersuchung kurz mitzutheilen.

Ich hatte erwartet, dass, analog der oben erwähnten Thatsache, salpetrige Säure auf das Michler'sche Keton nicht einwirken würde. Meine Erwartung bestätigte sich aber nicht; vielmehr entstand ein schön krystallisirender Körper, der die Liebermann'sche Reaction zeigte.

Ich löste 10 g des Michler'schen Ketons in 25 g concentrirter Salzsäure, verdünnte die Lösung mit 50 g Wasser und liess hierzu langsam unter stetigem Umschütteln und guter, durch Glaubersalz und Salzsäure bewirkter Abkühlung etwas mehr als die berechnete Menge (1 Molekül) Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, fliessen. Die erhaltene Lösung wurde mit stark verdünnter Sodalösung neutralisirt, da auf Zusatz von concentrirter Soda die neue Base leicht verharzt. Der in gelben Flocken abgeschiedene Körper wurde abfiltrirt, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Ich erhielt ihn so in glänzenden goldgelben Blättchen, die bei 158—159° C. schmolzen.

Der Körper hat basische Eigenschaften, löst sich in verdünnter Salzsäure, fällt aber auf Zusatz von Wasser wieder aus.

Er ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, schwerer löslich in Aether. Er giebt bei Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure sofort eine intensiv grünblaue Lösung, beim Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Kalilauge die blaue Färbung der Liebermann'schen Reaction.

Die Analyse zeigte, dass nur ein Stickstoffatom in das Keton eingetreten ist und der neu entstandenen Verbindung die Formel $C_{17}H_{19}N_3O_2$ zukommt.

I. 0.1781 g gaben 0.4484 g Kohlensäure —0.1067 g Wasser.

II. 0.1665 g gaben bei 757 mm Druck und 18.5° C. —20.4 ccm Stickstoff.

III. 0.1849 g gaben bei 750 mm Druck und 16° C. —22.7 ccm Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{17}H_{19}N_3O_2$
C	68.66	—	—	68.68 pCt.
H	6.60	—	—	6.40 »
N	—	13.99	14.12	14.14 »

Um einige Aufklärung über die Constitution dieses Körpers zu erlangen, versuchte ich ihn zunächst zu reduciren und zwar mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Es resultirte ein in rauchender Salzsäure unlösliches Zinnsalz, welches auf Thon abgesaugt, ein schönes Krystallmehl bildete. Mit Wasser übergossen, liess es alles Zinn in Lösung gehen und gab glatt das Michler'sche Keton.

0.1135 g gaben bei 741 mm Druck und 20° C. —10.5 ccm Stickstoff.

Berechnet für das Michler'sche Keton	Gefunden
10.44	10.31 pCt.

Die eingehendste Prüfung erwies die vollständige Uebereinstimmung des Körpers mit dem Michler'schen Keton.

Nach den Beobachtungen, die van Romburgh bei der Nitrirung dieses Ketons gemacht, (er erhielt das Nitramin, unter Verdrängung zweier Methylgruppen), hatte es nahe gelegen, dem von mir erhaltenen Körper die Formel

$$CO\begin{cases} C_6H_4-N<^{CH_3}_{NO} \\ C_6H_4-N(CH_3)_2 \end{cases}$$

zu geben. Dann hätte er bei der Reduction einen Körper von der Formel

$$CO\begin{cases} C_6H_4-N<^{H}_{CH_3} \\ C_6H_4-N(CH_3)_2 \end{cases}$$

liefern müssen, der möglicherweise dem Michler'schen Keton täuschend ähnlich sein könnte. Diese Annahme aber widerlegte ich durch die Analyse des Pikrats.

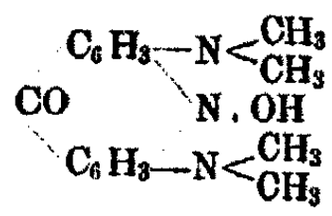
Ich vermischte die alkoholische Lösung des durch Reduction erhaltenen Ketons mit der berechneten Menge Pikrinsäure, ebenfalls in Alkohol gelöst. Das Pikrat schied sich in prächtigen orangefarbenen, radial gruppirten Prismen ab; ein Umkrystallisiren desselben war nicht nöthig, da es völlig rein erschien und bei 157° C. glatt schmolz, sich also durch den Schmelzpunkt schon mit dem von Fehrmann aus dem Michler'schen Keton und Pikrinsäure dargestellten und von ihm in diesen Berichten beschriebenen Pikrat identisch erwies.

Pikrinsäuregehalt des über Schwefelsäure getrockneten Pikrats.

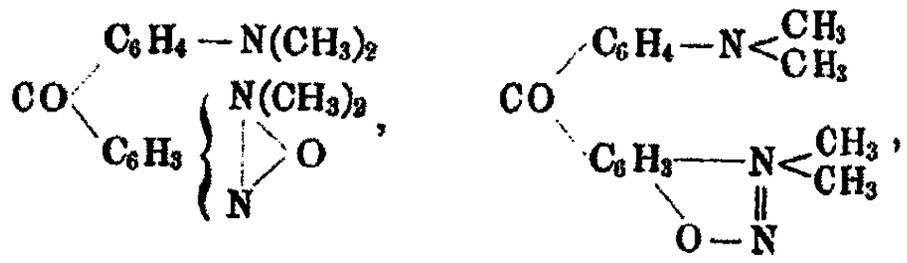
	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O . C_6H_2 . (NO_2)_3 . OH$	Gefunden
Pikrinsäure	46.08	46.05 pCt.

Das Pikrat des Trimethyldiamidobenzophenons erfordert aber 49.07 pCt. Pikrinsäure.

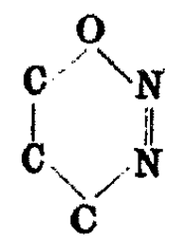
Vielleicht kommt dem von mir erhaltenen Nitrosokörper die folgende Constitutionsformel zu:



Eine solche Formel ergiebt aufgelöst ein System von drei sechsgliedrigen Ringen, und ist daher a priori nicht unwahrscheinlich; sehr auffallend bleibt indessen die leichte Abspaltung der NOH-Gruppe, die bei der Reduction in Form von Ammoniak austritt. Es is daher auch an die Formeln:



in welcher letzteren vielleicht ein sechsgliedriger Ring:



anzunehmen wäre, und ähnliche zu denken. Die letzte Formel ist die einzige, welche das dritte Stickstoffatom nicht mit dem Benzolkern in Verbindung annimmt und daher das Verhalten bei der Reduction am wenigsten räthselhaft erscheinen lässt.

Ich gedenke diese Formeln eingehend zu prüfen.

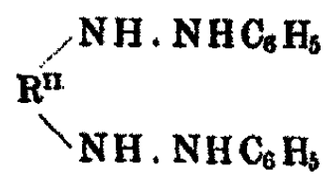
Göttingen, Universitätslaboratorium.

449. Martin Freund und Byron B. Goldsmith: Ueber Derivate des Carbizins und Sulfocarbizins.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXVIII.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. Juni von Hrn. Freund.)
(Eingegangen am 13. Juli.)

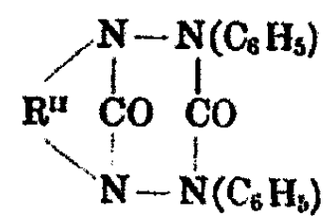
Einwirkung von Phosgen auf die Hydrazide.

Vor einiger Zeit haben wir eine Reihe von Verbindungen beschrieben, welche durch Einwirkung von Phosgen auf Hydrazide erhalten worden waren[1]). Wir hatten damals hauptsächlich solche Körper betrachtet, die sich von Hydraziden zweibasischer Säuren von der allgemeinen Formel



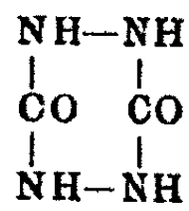
ableiten, und es hatte sich dabei gezeigt, dass, wenn man diese letzteren eine Zeit lang mit einer Benzollösung von Phosgen digerirt, die vier Imidwasserstoffatome durch zwei Carbonylgruppen ersetzt werden.

Es war damals schon die Frage aufgeworfen worden, in welcher Weise der Eintritt der Carbonylgruppen erfolgt sei; waren je zwei Wasserstoffatome verschiedener Hydrazinreste durch je ein Carbonyl substituirt, so musste den neu entstandenen Verbindungen die Formel



zukommen.

Sie wären demnach als Derivate des bisher noch nicht aufgefundenen Körpers

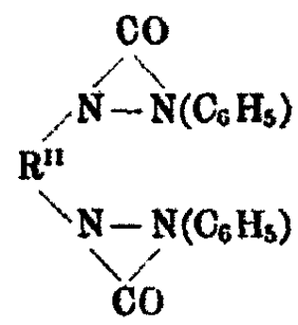


zu betrachten gewesen.

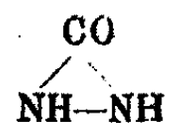
Hatte hingegen die Substitution in der Weise stattgefunden, dass immer die beiden Wasserstoffatome ein- und desselben Hydrazinrestes

[1]) Diese Berichte XXI, 1240.

durch eine Kohlenoxydgruppe vertreten waren, so mussten die neuen Verbindungen die Constitution



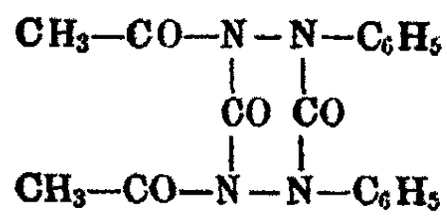
besitzen, sich also von dem ebenfalls noch unbekannten Körper



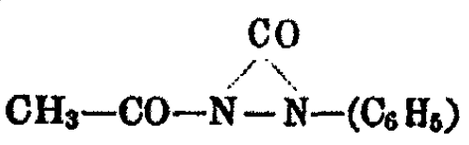
herleiten, den man passend mit dem Namen Carbizin belegen könnte.

Wir hatten schon in unserer vorläufigen Mittheilung darauf hingedeutet, dass man durch Untersuchung der Körper, welche durch Einwirkung von Phosgen auf die Hydrazide einbasischer Säuren entstehen, die vorliegende Frage in einfacher Weise beantworten können müsste.

Verlief die Reaction in der ersten Weise, so musste z. B. der aus Acetylphenylhydrazin, $C_6H_5NH.NH.COCH_3$, gewonnene Körper die Formel



besitzen und ein Volumgewicht von 176, bezogen auf Wasserstoff, haben. Im anderen Falle hingegen, wenn also die neue Verbindung ein Derivat des Carbizins war, musste die Bestimmung der Dampfdichte die Zahl $\frac{176}{2}$ ergeben, da ja dem Körper alsdann die Formel



zukam.

Der Versuch hat in letzterem Sinne entschieden und es ist somit der Beweis erbracht, dass die hier beschriebenen Verbindungen sich von dem Carbizin herleiten.

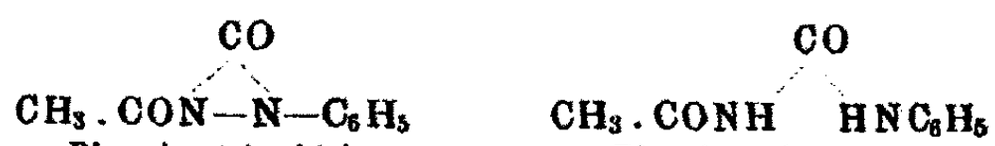
Wie bereits erwähnt, ist dies letztere bis jetzt noch nicht aufgefunden worden; ebenso wenig kannte man bisher irgend welche seiner Abkömmlinge.

Es erschien daher von Interesse, die Eigenschaften dieser neuen Klasse von Verbindungen etwas eingehender zu studiren.

Fast alle sind durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und unzersetzt destillirbar. Gegen Säuren sind sie ziemlich beständig, sie können z. B. längere Zeit mit concentrirter Salzsäure erhitzt werden, ohne dass sich eine Veränderung bemerkbar macht. Sehr unbeständig sind sie aber gegen Alkalien und kohlensaures Natron. Kocht man dieselben mit Sodalösung, so wird ein Molekül Wasser aufgenommen und unter Entwicklung von Kohlensäure das Hydrazid, von welchem man ausgegangen war, zurückgebildet.

Beim Erhitzen mit Alkalien geht die Spaltung noch weiter, und man gewinnt ausser Kohlensäure und Phenylhydrazin noch diejenige Säure, deren Radical in die Base eingetreten war.

Die hier beschriebene Körperklasse unterscheidet sich von den gemischten Harnstoffen nur durch den Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff, z. B.:



Phenylacetylcarbizin — Phenylacetylcarbamid.

Leider ist es uns nicht gelungen, das Phenylacetylcarbizin durch Reductionsmittel in den entsprechenden Harnstoff zu verwandeln. Reducirt man in saurer Lösung, so gewinnt man das Ausgangsmaterial unverändert zurück; alkalische Reductionsmittel zerlegen den Körper in der eben angedeuteten Weise. Versuche, die analogen Harnstoffabkömmlinge durch Oxydation um zwei Atome Wasserstoff zu berauben und so in die Carbizine überzuführen, liegen noch nicht vor.

Bisher sind folgende Verbindungen dargestellt und untersucht worden:

Formylphenylcarbizin, $CHO-N-NC_6H_5$.

10 g Formylhydrazid, welches aus Phenylhydrazin und Formamid nach den Angaben von F. Just[1]) hergestellt worden war, wurden mit etwa 50 ccm einer 20procentigen Lösung von Phosgen in Benzol 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Verjagen des Benzols hinterblieb ein Oel, welches bald erstarrte. Die feste Masse wurde in Alkohol gelöst und letzterer mit Wasser bis zur Trübung versetzt; es schieden sich dabei erst einige dunkle Oeltropfen, später schöne Nadeln ab, die durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff rein erhalten wurden. Die Substanz schmilzt bei 73° und siedet bei 255—256° (uncorr.); in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ist sie leicht, etwas schwerer in Schwefel-

[1]) Diese Berichte XIX, 1201.

kohlenstoff löslich. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie unter demselben; ein kleiner Theil geht dabei in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln aus.

Die Analysen führen zur Formel $C_8H_6N_2O_2$.

0.1994 Substanz lieferten 0.0762 Wasser und 0.4854 Kohlensäure.

0.2098 Substanz lieferten 31.8 ccm Stickstoff bei 19° und 759 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	59.25	59.55	— pCt.
H	3.7	4.2	— »
N	17.27	—	17.4 »

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach der Meyer'schen Methode im Anthracendampf ausgeführt:

0.057 g Substanz gaben 9 ccm bei 15° und 764 mm Barometerstand.

Ber. für $C_8H_6N_2O_2$	Gefunden
5.6	5.2 pCt.

Beim Kochen des Formylphenylhydrazins mit Sodalösung wird ein Mol. Wasser aufgenommen und Formylhydrazid vom Schmelzpunkt 145° gebildet.

$$CHO.\overset{CO}{\diagup\diagdown}N-NC_6H_5 + H_2O = CO_2 + CHONH.NHC_6H_5.$$

Acetylphenylcarbizin, $CH_3.CO.\overset{CO}{\diagup\diagdown}N-NC_6H_5$.

Die Darstellungsweise sowie die wichtigsten Eigenschaften dieses Körpers sind bereits früher von uns beschrieben worden. Bei langsamem Verdunsten einer alkoholischen Lösung gewinnt man glänzende Krystalle von prismatischem Habitus und 2—3 mm Grösse. Hr. stud. Meyer, welcher die Güte hatte, dieselben zu messen, theilt uns darüber Folgendes mit:

Die Krystalle sind monoklin;

$$a:b:c = 1.2095:1:1.5566;\ \beta = 73^0\ 23'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (110)\infty P,\ c = 0P\{001\},\ r = (\bar{1}01) + \mathbb{P}\infty.$$

		Beobachtet	Berechnet
m : m	= 110 : $\bar{1}$10	= 81° 36′	—
m : c	= 110 : 001	= 79° 14′	—
c : r	= 001 : $\bar{1}$01	= 62° 52′	—
r : m	= $\bar{1}$01 : $\bar{1}$10	= 61° 38′	61° 50′

Auslöschungsrichtungen auf den Prismenflächen fast parallel den Kanten.

Die Verbindung siedet bei 280° (uncorr.); bei der Bestimmung der Dampfdichte wurden folgende Zahlen erhalten:

0.0810 g Substanz gaben 11 ccm bei 13° und 755 mm Barometerstand.

Ber. für $C_9H_8N_2O_2$	Gefunden
6.09	6.09

Da das Acetylphenylcarbizin sehr leicht darstellbar und durch Krystallisationsfähigkeit besonders ausgezeichnet ist, so haben wir an diesem Vertreter die Eigenschaften der Körperklasse näher studirt.

Kocht man die Substanz mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so löst sich die anfangs geschmolzene Masse unter Entwicklung von Kohlensäure bald auf, und die Flüssigkeit erstarrt dann zu einem Brei von Krystallen, die sich durch den Schmelzpunkt 126° als Acetylphenylhydrazid zu erkennen gaben:

$$CH_3 . CO . \overset{CO}{\diagup\diagdown} N — N . C_6H_5 + H_2O = CO_2 + CH_3 . CO . NH . NH . C_6H_5.$$

Wird das Acetylphenylcarbizin mit Kalilauge (33 pCt.) erhitzt, so destillirt mit den Wasserdämpfen Phenylhydrazin über, welches nach der Verwandlung in das Chlorhydrat an seinem charakteristischen Verhalten gegen Benzaldehyd erkannt wurde. Im Kolben befindet sich essigsaures Kali, das beim Kochen mit Schwefelsäure und Alkohol deutlichen Essigäthergeruch erzeugt.

$$CH_3 . CO . \overset{CO}{\diagup\diagdown} N — N . C_6H_5 + 2H_2O = CO_2 + CH_3 . CO_2H + C_6H_5N_2H_3.$$

Wie bereits erwähnt, werden die Carbizine von sauren Reductionsmitteln nicht angegriffen. Acetylphenylcarbizin, welches in alkoholischer Lösung stundenlang mit Zink und Salzsäure behandelt worden war, fiel auf Zusatz von Wasser zum Filtrat unverändert aus. Ebenso wenig wirkte Eisessig und Zinkstaub oder Eisen und Essigsäure. Bei der Digestion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde eine reichliche Menge von Anilinjodhydrat und Kohlensäure gebildet; doch konnte auch hier das Vorhandensein von Phenylacetylharnstoff nicht nachgewiesen werden. — Bei der Reduction mit Natrium in absolut alkoholischer, siedender Lösung trat, wie vorauszusehen, vollständige Zersetzung ein. Dasselbe war der Fall, als man das Acetylphenylcarbizin 2—3 Stunden lang mit alkoholischem Schwefelammonium auf 100° erwärmte. Das Reactionsproduct wurde mit Salzsäure neutralisirt und filtrirt. Beim Eindampfen schieden sich dann grosse Quantitäten von Phenylhydrazinchlorhydrat ab, welches durch sein Verhalten gegen Benzaldehyd identificirt wurde.

Propionylphenylhydrazid, $C_6H_5NH.NHCOC_2H_5$.

Moleculare Mengen von Phenylhydrazin und Propionamid wurden im Oelbade bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Reactionsproduct zu einer festen Masse, die aus wenig heissem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle krystallisirt wurde; durch nochmaliges Lösen in Chloroform, aus welchem sich der Körper in schönen Blättern ausscheidet, wurde derselbe rein erhalten; er schmilzt bei 157—158°.

0.266 g Substanz gaben 40 ccm Stickstoff bei 24° und 759 mm Barometerstand.

Ber. für $C_9H_{12}N_2O$		Gefunden
N	17.07	16.84 pCt.

Propionylphenylcarbizin, $C_2H_5.CO.\overset{CO}{\diagup\diagdown}N—N.C_6H_5$.

Erhitzt man das Hydrazid mit einem Ueberschuss von Phosgen etwa 1 Stunde auf 100°, so bleibt beim Verdunsten ein Rückstand, welcher aus Alkohol in weissen, breiten, sich fettig anfühlenden Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 62—63°.

0.2020 g Substanz gaben 0.0998 g Wasser und 0.4680 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	63.16	63.17 pCt.
H	5.26	5.4 »

Benzoylphenylcarbizin, $C_6H_5CO.\overset{CO}{\diagup\diagdown}N—N.C_6H_5$.

Benzoylphenylhydrazid vom Schmelzpunkt 168° löst sich, wenn wenn man es mit einer Benzollösung von Phosgen bei 100° digerirt, klar auf. Der Verdunstungsrückstand ist in Alkohol ziemlich schwer löslich; beim Erkalten scheidet sich die Substanz in seidenweichen, weissen Nadeln ab, welche bei 113—114° schmelzen und bei über 300° unzersetzt sieden. Aus Eisessig krystallisirt die Substanz in Tafeln von rhombischem Aussehen. In Wasser ist der Körper unlöslich.

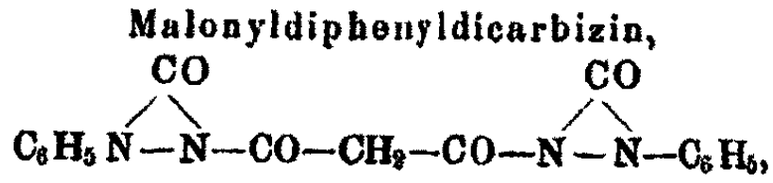
0.2 g Substanz gaben 0.0818 g Wasser und 0.5150 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	70.5	70.22 pCt.
H	4.2	4.5 »

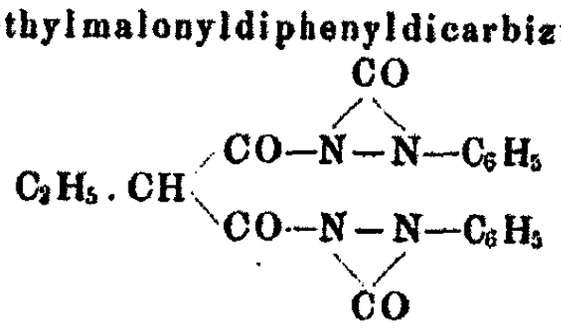
Oxalyldiphenyldicarbizin,

$$C_6H_5\overset{CO}{\diagup\diagdown}N—N—CO—CO—N\overset{CO}{\diagup\diagdown}N—C_6H_5,$$

Malonyldiphenyldicarbizin,



Aethylmalonyldiphenyldicarbizin,



sind bereits früher von uns beschrieben worden.

Succinylphenylhydrazid, $\begin{array}{l} CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CO.NH.NH.C_6H_5 \end{array}$

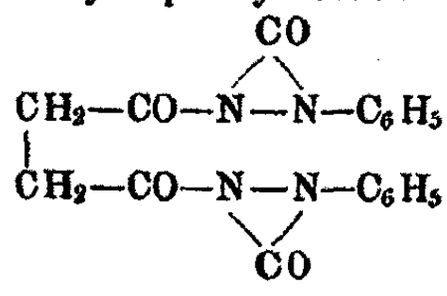
Dasselbe wurde aus Succinylchlorid (1 Mol.) und Phenylhydrazin (2 Mol.) bereitet, indem man die Substanzen in ätherischer Lösung langsam mit einander mischte. Die ausgeschiedene Masse wurde abgesogen, zur Entfernung des Phenylhydrazinchlorhydrates mit heissem Wasser ausgezogen und der Rückstand aus viel Eisessig umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise schwach gelb gefärbte Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 208—209° liegt, und welche in Alkohol schwer löslich sind.

0.2185 g Substanz gaben 0.1265 g Wasser und 0.5170 g Kohlensäure.

0.192 g Substanz gaben 31 ccm Stickstoff bei 25.5° und 760 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4O_2$	Gefunden I.	II.	
C	64.4	64.5	—	pCt.
H	6.04	6.4	—	»
N	18.7	—	18.06	»

Succinyldiphenyldicarbizin,



wurde in gewohnter Weise durch Digestion des Hydrazides mit einer Benzollösung von Phosgen gewonnen. Der Körper, welcher bei 225° schmilzt, wurde nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Phosgen auf die Carbazide und Semicarbazide.

Mit dem Namen Carbazid hat E. Fischer die bisher noch nicht dargestellte, von dem Diamid sich herleitende Verbindung von der Formel

$$CO\begin{matrix}NH.NH_2\\NH.NH_2\end{matrix}$$

bezeichnet.

Der Körper, welcher entstehen sollte, wenn nur eine der beiden Amidgruppen des Harnstoffs durch den Rest des Diamids vertreten ist, wäre somit das Semicarbazid,

$$CO\begin{matrix}NH.NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Ausgehend von Phenylhydrazin ist eine Anzahl derartiger Verbindungen von E. Fischer hergestellt worden. Auch diese reagiren mit Phosgen und zwar scheinbar noch viel leichter wie die Hydrazide. Schon beim Stehen in der Kälte vollzieht sich die Umsetzung; versucht man die Reaction bei höherer Temperatur vor sich gehen zu lassen, so tritt wahrscheinlich infolge der Wirkung der sich bildenden Salzsäure vollständige Zersetzung ein. Die hierher gehörigen Körper, welche ziemlich complex zusammengesetzt sind, lassen sich nicht mehr unzersetzt destilliren. Bisher sind folgende Verbindungen erhalten worden:

Phenylcarbizincarbonsäureamid (Phenyldehydrobiuret),

$$C_6H_5N\overset{CO}{\diagup\diagdown}N-CO-NH_2.$$

Löst man Phenylsemicarbazid, $C_6H_5NH.NHCO.NH_2$, vom Schmp. 170°, erhalten aus salzsaurem Phenylhydrazin und Kaliumcyanat[1]) in Aceton, so tritt beim Zusatz einer Benzollösung von Phosgen lebhafte Erwärmung ein, während das Reactionsproduct sich dunkel färbt. Der Verdunstungsrückstand ist eine grüne Schmiere, aus der sich keine krystallisirte Substanz isoliren liess. Anders verläuft die Reaction, wenn das fein pulverisirte Semicarbazid bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Phosgen in Benzol 8—10 Stunden in Berührung bleibt. Man bringt das Product alsdann in eine flache Schaale und lässt das Benzol, ohne zu erwärmen, verdunsten. Dass eine Reaction in der That von statten gegangen ist, erkennt man bei der Behandlung des weissen Rückstandes mit heissem Wasser. Derselbe löst sich nur äusserst schwierig in demselben auf, während das Ausgangsmaterial leicht davon aufgenommen wird. Krystallisirt man

[1]) E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 113.

den in Wasser schwer löslichen Theil wiederholt aus heissem Alkohol um, so werden schöne, bei 166—167° schmelzende Nadeln erhalten, deren Analyse folgende Zahlen ergaben:

0.2060 g Subst. gaben 0.0825 g Wasser, 0.4140 g Kohlensäure,
0.1970 g Subst. 40.9 ccm Stickstoff bei 20.5° und 754 mm Brom.

	Ber. für $C_8H_7N_3O_2$	Gefunden
C	54.2	54.8 pCt.
H	3.9	4.4 »
N	23.7	23.6 »

Aus viel heissem Wasser wie auch aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in Nadeln; in Benzol und Chloroform ist sie ziemlich leicht, in Ammoniak und Alkalien nicht löslich. Das Phenylcarbizincarbonamid, $C_6H_5\,N(CO)N-CONH_2$, ist isomer mit dem von Pinner hergestellten Phenylurazol[1]), $C_6H_5N\begin{cases}NH-CO\\CO-NH\end{cases}$, welches bei 262° schmilzt.

Diphenylsemicarbazid, $C_6H_5NH.NH.CO.NH.C_6H_5$ [2]).

Dieser Körper lässt sich mit Leichtigkeit gewinnen, wenn man moleculare Mengen von Phenylhydrazin und Phenylcyanat in ätherischer Lösung vorsichtig mit einander mischt. Die Reaction verläuft sehr heftig, und es scheidet sich sofort ein weisses Krystallmehl ab, während weitere Mengen beim Verdunsten des Aethers gewonnen werden. Aus Alkohol, sowie aus Benzol krystallisirt die Verbindung in Blättchen vom Schmelzpunkt 173°; in Wasser ist der Körper unlöslich.

0.2094 g Subst. gaben 0.1160 g Wasser, 0.5320 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3O$	Gefunden
C	68.7	69.2 pCt.
H	5.7	6.1 »

Phenylcarbizincarbonanilid (Diphenyldehydrobiuret),

$$C_6H_5\,N(CO)N-CONHC_6H_5.$$

Zur Darstellung dieses Körpers trägt man fein pulverisirtes Diphenylsemicarbazid bei gewöhnlicher Temperatur in eine Lösung von Phosgen in Benzol ein. Alsbald entsteht ein steifer Brei, den

[1]) Pinner, diese Berichte XX, 2358.

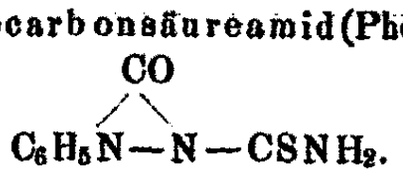
[2]) Derselbe Körper ist unterdessen auch von Skinner und Ruhemann, Journ. chem. soc. 1888, 552, durch Erhitzen von Phenylharnstoff mit Phenylhydrazin erhalten worden.

man nach mehrstündigem Stehen durch vorsichtiges Erwärmen vom Benzol befreit. Der Rückstand wird wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, woraus sich beim Erkalten Nadeln abscheiden. Das reine Product schmilzt bei derselben Temperatur, wie das Semicarbazid, nämlich bei 173°. In Wasser ist der Körper sehr wenig, in Alkohol leichter löslich als das Ausgangsmaterial.

0.2016 g Subst. gaben 0.0808 g Wasser und 0.4916 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_2$		Gefunden
C	66.4	66.5 pCt.
H	4.3	4.4 »

Phenylcarbizinthiocarbonsäureamid (Phenyldehydrothiobiuret),



Als Ausgangsmaterial diente das Phenylthiosemicarbazid, $C_6H_5NH.NH.CS.NH_2$, welches nach der von E. Fischer[1]) angegebenen Methode durch Erhitzen von salzsaurem Phenylhydrazin mit Rhodanammonium hergestellt wurde. Uebergiesst man den Körper in fein pulverisirtem Zustande mit einer Benzollösung von Phosgen, so tritt alsbald eine Reaction ein, die sich durch Entwickelung von Salzsäure zu erkennen giebt. Wird nach einigen Stunden das Benzol und der Ueberschuss des Phosgens durch Verdunsten entfernt, so hinterbleibt ein Rückstand, der sich durch seine Unlöslichkeit in Alkohol von dem Ausgangsmaterial unterscheidet. Nachdem man das Reactionsproduct mit siedendem Alkohol extrahirt hat, wird es aus viel Eisessig, in welchem es gleichfalls sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man gewinnt so mikroskopische Krystalle, deren Schmelzpunkt bei etwa 270° liegt und die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Benzol, Aceton unlöslich sind. Anilin löst beim Erwärmen die Substanz ziemlich leicht. Zur Analyse wurde der Körper nur durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

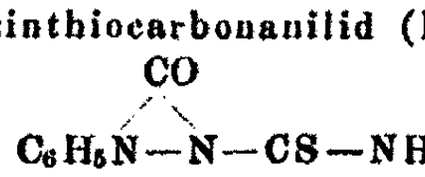
0.2185 g Substanz gaben 0.0640 g Wasser, 0.3950 g Kohlensäure.

0.2695 g Substanz gaben 0.3355 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_8H_7N_3SO$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	49.7	49.3	— pCt.
H	3.6	3.25	— »
S	16.6	—	17.06 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 212, 324. — Ruhemann und Skinner, Journ. chem. soc. 1888, 552, haben diese Verbindung aus Monophenylthioharnstoff und Phenylhydrazin erhalten. Sie geben den Schmelzpunkt zu 190° an; wir haben denselben, wie E. Fischer, bei 200° beobachtet.

Phenylcarbizinthiocarbonanilid (Diphenyldehydrothiobiuret),



$$C_6H_5N-N(CO)-CS-NH-C_6H_5.$$

Die Bildung dieses Körpers verläuft ganz analog derjenigen der soeben beschriebenen Verbindungen. Schüttelt man fein zerriebenes Diphenylsulfosemicarbazid, $C_6N_5NH.NH.CS.NH.C_6H_5$, welches man nach E. Fischer's[1]) Angabe aus Phenylhydrazin und Phenylsenföl mit Leichtigkeit darstellen kann, mit einer Benzollösung von Phosgen, so tritt sofort eine Reaction ein und es entsteht eine breiige Masse. Nach mehrstündigem Stehen wird das Benzol verdunstet und der Rückstand mit heissem Alkohol behandelt, in welchem der neue Körper weit löslicher als das Carbazid ist. Beim Erkalten erstarrt die alkoholische Lösung zu einem Brei verfilzter Nadeln, die nach einer zweiten Krystallisation constant bei 188° schmolzen. In Wasser ist die Substanz nicht, in Chloroform sehr leicht löslich. Aus Schwefelkohlenstoff, sowie aus Benzol erhält man den Körper in Nadeln. Beim Kochen mit alkalischer Bleilösung tritt Schwärzung ein.

0.2002 g Subst. gaben 0.0848 g Wasser, 0.2548 g Kohlensäure,
0.2704 g Subst. gaben 0.2380 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3SO$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	62.45	61.96	—	pCt.
H	4.08	4.7	—	»
S	11.88	—	12.5	»

Einwirkung von Thiophosgen auf die Hydrazide.

Verlief die Einwirkung von Thiophosgen analog derjenigen des Oxyphosgens, so war die Bildung von Körpern von der Zusammensetzung

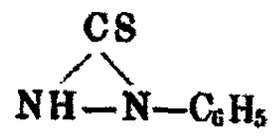
$$R^1N-N(CS)-C_6H_5$$

zu erwarten.

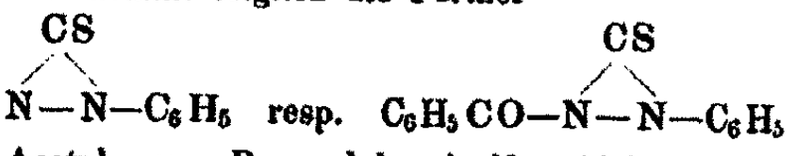
Auf einem ganz anderen Wege sind von E. Fischer[2]) Verbindungen gewonnen worden, welchen dieser Forscher jene Constitution beigelegt hat. Durch Erhitzen von Phenylsulfosemicarbazid mit Salzsäure erhielt derselbe unter Abspaltung von Chlorammonium eine secundäre Base, $C_7H_6N_2S$, welche sich leicht methyliren, acetyliren und benzoyliren lässt. Die Dampfdichtebestimmung der methylirten Verbindung zeigte, dass die angenommene Moleculargrösse in der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 122.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 202, 126.

That die richtige sei. Fischer stellte somit für die Base $C_7H_6N_2S$ die Formel



auf und bezeichnete sie mit dem Namen Sulfocarbizin. Dem Acetyl- und Benzoylderivat kommt folglich die Formel

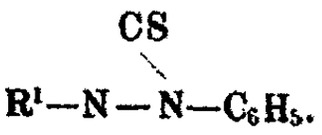


und der Name Acetyl- resp. Benzoylphenylsulfocarbizin zu.

Wir sind nun durch Einwirkung von Thiophosgen auf Acetyl- und Benzoylphenylhydrazid zu schönen Verbindungen gelangt, die mit den von E. Fischer erhaltenen nicht identisch sind. Da den Hydraziden einbasischer Säuren nach den Untersuchungen E. Fischer's zweifellos die Constitution

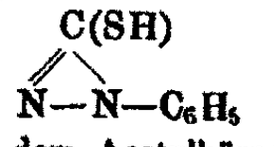
$$R^1—NH—NH—C_6H_5$$

zukommt und die Dampfdichtebestimmung der erhaltenen Verbindungen gezeigt hat, dass eine Condensation von mehreren Molekülen hier nicht vorliegt, so ergiebt sich für unsere Verbindungen mit Sicherheit die Constitution

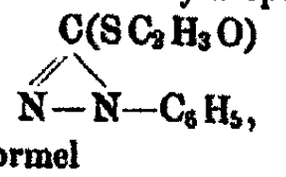


Wir haben daher die von Fischer eingeführte Bezeichnung auf die von uns dargestellten Verbindungen übertragen.

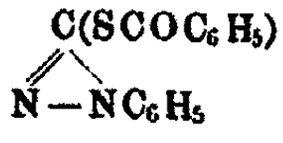
Was nun die Constitution der Fischer'schen Derivate betrifft, so ist die Vermuthung Pinner's [1]), dass das Phenylsulfocarbazin vielleicht dem Diphenylurazin analog constituirt sei, deshalb hinfällig, weil E. Fischer die Dampfdichte des Methylphenylsulfocarbizins der Formel $C_8H_8N_2S$ entsprechend gefunden hat. Dagegen würde sich die Isomerie leicht erklären, wenn man der Base $C_7H_6N_2S$ die Formel



zuertheilte. Alsdann käme dem Acetylkörper die Formel



dem Benzoylderivat die Formel



zu.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2331.

Gegen eine solche Auffassung spricht aber die Unlöslichkeit der Base in Alkali und es wird daher einer eingehenden Untersuchung zur Aufklärung dieser Frage bedürfen.

Acetylphenylsulfocarbizin,

$$C_2H_3O-\overset{\overset{\displaystyle CS}{/\quad\backslash}}{N}-N-C_6H_5.$$

4 g Thiophosgen, 5 g Acetylphenylhydrazin und etwa 15—20 ccm Benzol wurden im Einschlussrohr etwa 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Das Rohr, welches sich unter starkem Druck öffnete, enthielt eine dunkelbraune Flüssigkeit, die bei einigem Stehen etwas harzige Substanz absetzte. Das Filtrat hinterliess beim Verdunsten ein bald erstarrendes Oel. Die Masse wurde durch Trocknen auf einem Thonteller gereinigt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man gewinnt auf diese Weise prachtvolle Säulen, welche bei 73—74° schmelzen; bei 275° (uncorr.) siedet die Substanz unzersetzt. In Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton ist sie leicht, in Wasser unlöslich. Der isomere, von Fischer hergestellte Körper schmilzt erst bei 186°.

0.2 g Substanz gaben 0.0802 g Wasser und 0.4140 g Kohlensäure.

0.1575 g Substanz gaben 0.1995 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_9H_8N_2SO$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	56.2	56.4	—
H	4.16	4.4	—
S	16.66	—	17.04

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde im Anthracendampf ausgeführt.

0.0623 g Substanz gaben 8 ccm bei 20 und 757 mm Baryum.

Berechnet	Gefunden
6.65	6.64 pCt.

Das Acetylphenylsulfocarbizin lässt sich leicht entschwefeln; kocht man eine alkoholische Lösung des Acetylphenylsulfocarbizins mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, so tritt alsbald Schwärzung ein. Nach mehrstündigem Kochen ist die Reaction beendet; beim Eindampfen des Filtrates hinterblieb ein schwefelfreier Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt als Acetylphenylcarbizin zu erkennen gab.

Die krystallographische Untersuchung verdanken wir Hrn. stud. Meyer:

Krystallsystem: monoklin;

$$a:b:c = 0.9674:1:0.3722;\ \beta = 82^0\ 58'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\}\ \infty P;\quad n = \{230\}\ \infty \mathbb{P}\tfrac{3}{2};\ l = \{120\}\ \infty \mathbb{P}\,2$$

$$h = \{130\}\ \infty \mathbb{P}3;\ q = \{011\}\ \mathbb{P}\infty;\quad s = \{101\}\ -\mathbb{P}\infty.$$

Farblose Nadeln, deren Prismenflächen fast ohne Ausnahme gestreift erscheinen und deshalb der Messung Schwierigkeit bieten.

		Beobachtet	Berechnet
m : m	= 110 : $1\bar{1}0$	87° 40′	—
n : n	= 230 : $\bar{2}30$	—	69° 32′
l : l	= 120 : $\bar{1}20$	—	55° 2′
h : h	= 130 : $\bar{1}30$	—	38° 18′
s : q	= 101 : 011	51° 3′	—
h : q	= $\bar{1}30$: 011	47° 32′	—
q : q	= 011 : $0\bar{1}1$	95° 51′	95° 58′
m : q	= $\bar{1}10$: 011	62° 45′	62° 55′
n : q	= $\bar{1}20$: 011	—	55° 42′

Spaltbarkeit nicht beobachtet; nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Benzoylphenylsulfocarbizin,

$$C_6H_5CO-N-\overset{CS}{}-N-C_6H_5,$$

bildet sich leicht und glatt, wenn man Benzoylphenylhydrazin mit einem Ueberschuss von Thiophosgen und etwas Benzol etwa 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein leicht erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gewinnt man den Körper leicht rein in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 110°. Er ist in Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Alkohol und Ligroïn etwas schwerer, in Wasser und in Alkalien unlöslich. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Alkohol wird er leicht entschwefelt.

0.1976 g Substanz gaben 0.0798 g Wasser und 0.4784 Kohlensäure.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2SO$	Gefunden
C	66.1	66.03 pCt.
H	3.7	4.4 »

Die isomere, von Fischer dargestellte Verbindung schmilzt bei 186°.

Das Formylphenylsulfocarbizin wurde in kleiner Menge erhalten und nicht genauer untersucht. Es schmilzt bei etwa 40°.

Wir gedenken diese Körperklasse noch etwas näher zu studiren und werden demnächst das Verhalten substituirter Hydrazobenzole gegen Phosgen untersuchen.

450. V. v. Richter: Ueber eine neue chromogene Atomgruppirung.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Bei der Darstellung von Dinitrophenylacetessigsäureester, $C_6H_3(NO_2)_2 . CH<^{CO . CH_3}_{CO_2 . C_2H_5}$, durch Einwirkung von *o-p*-Dinitrobrombenzol, $C_6H_3(NO_2)_2Br$, auf Natriumacetessigsäureester erhielt ich als Nebenproduct eine Verbindung, welche in heissem Alkohol fast unlöslich, bei 153 bis 154° schmilzt und in bemerkenswerther Weise die Eigenschaft besitzt, sich in Natron- und Kalilauge mit intensiv dunkelblauer Farbe zu lösen. Wiederholt hatte ich bei analogen Nitroverbindungen durch Alkalien blaue und violette Färbungen wahrgenommen; im gegebenen Falle, bei der reichlichen Entstehung der sehr beständigen Substanz, lag die Aussicht vor, die Ursache der Blaufärbung und die sie bedingende Atomgruppirung zu ermitteln.

Eine nähere Durchsicht der Litteratur ergab, dass der fragliche Körper schon im Laboratorium von Wislicenus dargestellt und von Heckmann als das »weisse krystallinische Product« beschrieben worden ist [1]). Er fand den Schmelzpunkt desselben bei 150.5°, constatirte seine Blaufärbung durch Alkalien und ermittelte für ihn die einfachste atomistische Formel $C_8H_6N_2O_3$. Für die in metallglänzenden Schuppen sich abscheidende, in Wasser und Alkohol mit dunkelblauer Farbe lösliche Kaliumverbindung der Substanz stellt Heckmann die Formel $C_{24}H_{16}K_2N_6O_{15}$ auf; dem entsprechend nimmt er für die freie weisse Substanz die verdreifachte empirische Formel als Molecularformel an: $3C_8H_6N_2O_5 = C_{24}H_{18}N_6O_{15}$. Er meint, die Substanz entstehe »aus drei Molekülen Dinitrophenylacetessigester wahrscheinlich dadurch, dass dieselben zunächst in drei Moleküle Dinitrophenylessigsäure übergeführt und letzteren durch die Einwirkung der alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit je 1 Atom Sauerstoff entzogen wurde« [2]):

$$3\,C_8H_6N_2O_6 - 3\,O = C_{24}H_{18}H_6O_{15}$$

Dinitrophenylessigsäure. Weisser Körper.

Diese scheinbar verwickelten Beziehungen, nach welchen die Blaufärbung einem Körper von sehr complicirter Constitution zukommen würde, entwirren sich in einfacher Weise.

Es erwies sich, das der fragliche Körper einfach den Aethylester

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 220, 137.

[2]) Ibid. 139.

der Bidinitrophenylessigsäure darstellt, welchem die verdoppelte empirische Formel $C_8H_6N_2O_5$ (s. o.) zukommt:

$$C_{16}H_{12}N_4O_{10} = \begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix} > CH . CO_2 . C_2H_5$$

Bidinitrophenylessigester.

Durch Ersetzung des Wasserstoffes der CH-Gruppe durch Alkalimetalle, bei der Einwirkung von Aetzalkalien, deriviren die mit intensiv blauer Farbe in Wasser und Alkohol löslichen Alkaliverbindungen.

Es ergiebt sich das aus folgenden Beziehungen:

Bei der Darstellung des fraglichen Körpers wurde zunächst bemerkt, dass derselbe bei Anwendung von überschüssigem Dinitrobrombenzol in reichlicherer Menge gebildet wird. Ich versuchte daher seine Darstellung durch nochmalige Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf die Natriumverbindung des zunächst gebildeten Dinitrophenylacetessigsäureesters (bei 94° schmelzend), gemäss der Gleichung

$$C_6H_3(NO_2)_2Br + C_6H_3(NO_2)_2 . CNa < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO_2 . C_2H_5 \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO_2 . C_2H_5 \end{matrix} + NaBr$$

Bidinitrophenylacetessigester.

In der That wird nach dieser Reaction der Körper in sehr reichlicher Menge (gegen $^2/_3$ der theoretischen) gebildet, so dass derselbe am besten auf diese Weise gewonnen wird. Dieser Synthese entsprechend, konnte der Körper als Bidinitrophenylacetessigester angesprochen werden, mit der molecularen Formel $C_{18}H_{14}N_4O_{11}$, welche einen der Formel $C_{16}H_{12}N_4O_{10}$ ($= 2 . C_8H_6N_2O_5$) sehr nahen Procentgehalt besitzt.

Es erwies sich indessen, dass dem Körper die von Heckmann aufgestellte empirische Formel $C_8H_6N_2O_5$, oder richtiger die Formel $C_{16}H_{12}N_4O_{10}$ zukommt. Eine Erklärung hierfür ergab sich in der Annahme, dass durch Abspaltung der Acetylgruppe der Bidinitrophenylessigsäureester gebildet worden ist, welcher die erforderliche Formel $C_{16}H_{12}N_4O_{10}$ besitzt:

$$\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO_2 . C_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix} > CH . CO_2 . C_2H_5 + CH_3CO_2H$$

Bidinitrophenylessigester.

Eine solche Abspaltung der Acetylgruppe ist bei analogen Verbindungen schon mehrfach beobachtet worden. So wird nach Jones[1]) aus Diacetylessigsäureester $(C_2H_3O)_2 CH . CO_2 . C_2H_5$ durch Natrium-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 226, 215.

äthylat wie auch durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Acetyl unter Bildung von Acetessigsäureester abgespalten. Ebenso wird nach Japp und Klingemann[1]) bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Natriummethylacetessigester die Acetylgruppe verdrängt. Auch für die directe Bildung von Bidinitrophenylessigsäureester bei der Einwirkung von nur einem Molekül Dinitrobrombenzol (s. o.) finden sich mehrfach Analogien vor. So entstehen nach Lellmann[2]) bei der Einwirkung von einem Molekül Para- oder Orthonitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester fast ausschliesslich die entsprechenden Binitrobenzylmalonsäureester.

Dass im vorliegenden Falle ebenfalls eine Abspaltung oder Verdrängung der Acetylgruppe stattfindet, dass der fragliche Körper die ihm von mir zugeschriebene Constitution besitzt, wird zunächst dadurch erwiesen, dass derselbe, in ganz analoger Weise wie aus Acetessigsäureester, auch aus Malonsäureester erhalten werden kann, indem in diesem Falle eine Carboxylgruppe verdrängt wird.

Bildung des Körpers aus Malonsäureester.

Dieselbe erfolgt, ähnlich wie aus Acetessigsäureester, in geringer Menge schon direct bei der Einwirkung von nur einem Molekül Dinitrobrombenzol; besser bewirkt man die Bildung in zwei Phasen. Man lässt zunächst ein Molekül Dinitrobrombenzol auf Natriummalonsäureester in alkoholischer Lösung beim Erwärmen einwirken, bis die alkalische Reaction fast verschwunden. Nach dem Verdünnen mit Wasser gewinnt man ein Oel, aus welchem bei längerem Stehen eine krystallinische Masse sich abscheidet. Dieselbe besteht hauptsächlich aus Dinitrophenylmalonsäureester und enthält meist in geringer Menge auch den fraglichen, in Alkohol fast unlöslichen, in Alkalien mit blauer Farbe löslichen Körper. Die grösste Menge des Dinitrophenylmalonsäureesters bleibt jedoch im rückständigen Oel, im unveränderten Malonsäureester gelöst. Sehr leicht und vollständig gelingt die Abscheidung des gebildeten Dinitrophenylmalonsäureesters in folgender Weise: Das als Oel abgeschiedene Reactionsproduct wird direct mit überschüssiger, concentrirter Natronlauge zusammen gerieben; es gesteht dann zu einer schwarzbraunen krümligen Masse — der Natriumverbindung des Dinitrophenylmalonsäureesters, während der unveränderte Malonsäureester verseift wird. Diese Natriumverbindung ist in nicht zu sehr verdünnten Aetzalkalien unlöslich und kann auf Glaswolle abgesaugt werden. Sie löst sich in Wasser mit intensiv rothbrauner Farbe, unter Rücklassung des bei der Reaction unverändert gebliebenen Dinitrobrombenzols. Aus der filtrirten Lösung der Natriumverbindung wird

[1]) Diese Berichte XX, 2942.
[2]) Diese Berichte XX, 434.

durch Säuren (auch Kohlensäure) der Ester in fast reinem Zustande ausgefällt.

Der Dinitrophenylmalonsäureester, $C_6H_3(NO_2)_2 . CH(CO_2 . C_2H_5)_2$, der, soviel bekannt, bisher noch nicht beschrieben worden ist, ist in warmem Alkohol oder Aether sehr leicht löslich und krystallisirt in dicken, schwach gelblichen Prismen, die bei 51° schmelzen. Die von H. stud. Drossbach ausgeführte Elementaranalyse bestätigte die aus der Synthese und den Umsetzungen des Körpers erschlossene Zusammensetzung. Der Ester löst sich in verdünnten Alkalien mit intensiv rothbrauner Farbe und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Eine nähere Untersuchung dieses Esters und seiner Derivate soll später erfolgen.

Durch nochmalige Einwirkung von Dinitrobrombenzol auf die Natriumverbindung des Dinitrophenylmalonsäureesters beim Erwärmen in alkoholischer Lösung entsteht, in ganz ähnlicher Weise und in nahezu gleicher Menge wie aus Dinitrophenylacetessigester, derselbe blaufärbende Körper, der in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und Aether leicht aus dem Reactionsproduct abgeschieden werden kann. Derselbe kann beiden Synthesen gemäss nur den Bi-dinitrophenylessigsäureester darstellen und entsteht in letzterem Falle durch Abspaltung einer Carboxylgruppe des Malonsäureesters:

$$C_6H_3(NO_2)_2Br + C_6H_3(NO_2)_2 . CNa < \begin{matrix} CO_2 . C_2H_5 \\ CO_2 . C_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix} > CH . CO_2 . C_2H_5 + CO_2 + NaBr + C_2H_5 . OH$$

Bidinitrophenylessigsäureester.

Ein weiterer Beweis für diese Constitution soll durch die Synthese des Körpers aus Dinitrophenylessigsäureester $C_6H_3(NO_2)_2 . CH_2 . CO_2 . C_2H_5$ und aus Bi-dinitrophenylmethan $[C_6H_3(NO_2)_2]_2CH_2$ erbracht werden. Zunächst ergiebt sich ein solcher aus der Zusammensetzung des Natriumsalzes.

Nach Heckmann hat die Kaliumverbindung des Körpers die Formel $C_{24}H_{16}K_2N_6O_{15}$ (s. o.), welche 11.07 pCt. Kalium verlangt, während die Kaliumverbindung des Bidinitrophenylessigesters, von der Formel $C_{16}H_{11}KN_4O_{10}$, 8.5 pCt. Kalium enthalten sollte. Es kommt jedoch hierbei in Betracht, dass das Kaliumsalz Heckmann's seiner Darstellung nach etwas freies Kali enthalten konnte. Ferner kann möglicher Weise ein basisches Kaliumsalz vorliegen, ähnlich wie auch das Benzolazonitroaethan $C_6H_5 . N_2 . CH(NO_2) . CH_3$ nach V. Meyer[1]) nur basische Salze mit zwei Aequivalenten der Metalle bildet.

Bei der Genauigkeit der factischen Angaben Heckmann's und der geringen Differenz in der Zusammensetzung konnte von einer er-

[1]) Diese Berichte VIII, 1076.

neuten Untersuchung der Kaliumverbindung kein entscheidendes Resultat erwartet werden; wohl aber ergab sich ein solches aus der Natriumverbindung. Man gewinnt dieselbe leicht in gut charakterisirter Form, wenn man zu der filtrirten wässerigen, dunkelblauen Lösung Natronlauge hinzufügt. Es scheidet sich dann nach einiger Zeit das auch in verdünnter Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz in metallglänzenden, goldschimmernden Blättchen ab, die auf dem Filter rasch abgesaugt und im Exsiccator getrocknet, dasselbe Aussehen zeigen. Das Salz ist sehr hygroskopisch und absorbirt auch rasch Kohlensäure; beim Erhitzen verpufft es gegen 80°, ebenso beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Zur Analyse wurde es daher in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat eingedampft. Zwei Analysen von Substanzen verschiedener Darstellung ergaben so 6.5 resp. 5.6 pCt. Natrium. Da das Salz seiner Darstellung nach etwas freies Natron enthalten muss, so stehen diese Zahlen wohl in genügender Uebereinstimmung mit der Formel $C_{16}H_{11}NaN_4O_{10}$, welche 5.2 pCt. Natrium verlangt.

Es sei hier nochmals auf das bemerkenswerthe Verhalten der Alkaliverbindungen hingewiesen. Die intensiv dunkelblaue wässerige oder alkoholische Lösung derselben entfärbt sich rasch an der Luft, indem durch die Kohlensäure der Luft das Salz zerlegt und die freie Substanz unverändert abgeschieden wird. Tränkt man Fliesspapier mit der blauen Lösung, so entfärbt es sich rasch, namentlich beim Aufblasen, und ist nach dem Austrocknen völlig farblos. Durch kohlensaure Alkalien wird ein solches Papier nicht verändert, durch Aetzalkalien aber intensiv blau gefärbt und kann zur Erkennung von Aetzalkalien neben kohlensauren Alkalien dienen. Seine Anwendbarkeit in der Alkalimetrie soll durch weitere Versuche ermittelt werden.

Aus dem Dargelegten ergiebt sich, dass die chromogene Natur der besprochenen Verbindungen auf der Ersetzbarkeit des Carbin-Wasserstoffes (der Gruppen CH_2 und CH) durch Metalle und der Bindung des Kohlenstoffatomes an *o-p*-Dinitrophenylgruppen beruht. Durch Eintritt von nur einer Dinitrophenylgruppe entstehen Körper, welche braunrothe Salze bilden, wie

$$C_6H_3(NO_2)_2 . CH < \begin{matrix} CO . CH_3 \\ CO_2 . C_2H_5 \end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_3(NO_2)_2 . CH < \begin{matrix} CO_2 . C_2H_5 \\ CO_2 . C_2H_5, \end{matrix}$$

Dinitrophenylacetessigester — Dinitrophenylmalonsäureester

während durch Bindung von zwei Dinitrophenylgruppen an das Kohlenstoffatom blaue Salze gebende Chromogene gebildet werden, wie

$$\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix} > CH . CO_2 . C_2H_5$$

Bidinitrophenylessigester.

Der Einfluss der Acetyl- und Carboxylgruppe scheint nur in der Erhöhung der Acidität des Carbinwasserstoffes zu bestehen.

Wenn diese Voraussetzungen richtig sind, so müssen analog constituirte Substanzen ebenfalls blau gefärbte Alkaliverbindungen bilden. Ich habe das zunächst an dem leicht darstellbaren Bi-dinitrophenylmethan $[C_6H_3(NO_2)_2]_2CH_2$ constatirt. Dasselbe wird, wie vorausgesetzt, durch alkoholische Alkalilösungen intensiv dunkelblau gefärbt; es entstehen hierbei offenbar Salze wie $[C_6H_3(NO_2)_2]_2CHNa$, welche indessen wegen der wenig aciden Natur des betreffenden Carbinwasserstoffes wenig beständig sind. Aus der filtrirten dunkelblauen Lösung der Alkalisalze wird durch Säuren das Bidinitrophenylmethan unverändert abgeschieden.

Die aufgeführten chromogenen Verbindungen können zu der Gruppe der Nitrofarbstoffe gerechnet werden, es wird aber durch dieselben zum ersten Male constatirt, dass Nitroverbindungen, ohne eine specifische geschlossene, chromophore Gruppe zu enthalten, durch Ersetzung von Carbinwasserstoff blau gefärbte Salze zu bilden vermögen.

Aus den dargelegten Grundlagen erschliessen sich nach verschiedenen Richtungen Arbeitsgebiete, deren Erforschung im hiesigen Universitätslaboratorium schon in Angriff genommen worden ist, und über welche demnächst Weiteres berichtet werden soll.

Breslau, Juli.

---

451. V. v. Richter: Ueber chromogene Carbine. Constitution der Rosanilinsalze.

(Eingegangen am 26. Juli.)

In der vorstehenden Mittheilung habe ich es als wahrscheinlich hingestellt, dass der aus Acetessigsäureester wie auch aus Malonsäureester durch Einwirkung von Dinitrobrombenzol entstehende Körper den Bidinitrophenylessigsäureester darstellt, und dass seine dunkelblau gefärbten Alkaliverbindungen durch Ersetzung von Carbinwasserstoff (der CH-Gruppe) durch Alkalimetalle gebildet werden. Den definitiven Beweis hierfür kann ich jetzt durch die Synthese des Körpers aus *op*-Dinitrophenylessigsäureester durch Einwirkung von *op*-Dinitrobrombenzol auf seine Natriumverbindung erbringen — gemäss der Gleichung:

$$C_6H_3(NO_2)_2 . CHNa . CO_2 . C_2H_5 + C_6H_3(NO_2)_2Br$$
$$= \begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{matrix} > CH . CO_2 . C_2H_5 + NaBr.$$

Diese Reaction erfolgt sehr leicht und in nahezu theoretischer Menge, so dass sie zur Darstellung der interessanten blaufärbenden Substanz dienen kann.

Der Ester der Dinitrophenylessigsäure wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure etc. gewonnen und schmolz übereinstimmend mit den Angaben von Gabriel und R. Meyer[1]) bei 35°. Der Ester wird in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat und *op*-Dinitrobrombenzol versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die alkalische Reaction fast völlig verschwindet. Das durch Wasser abgeschiedene Product hinterlässt, mit Alkohol und Aether extrahirt, die Substanz, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform völlig rein ist, bei 154° schmilzt und mit dem früher erhaltenen Körper identisch ist, — mithin den Bidinitrophenylessigsäureester $[C_6H_3(NO_2)_2]_2CH.CO_2.C_2H_5$ darstellt.

Versuche zur weiteren Synthese des Körpers aus Bidinitrophenylmethan (s. vorige Abhandlung) durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf das Natriumsalz $[C_6H_3(NO_2)_2]_2CHNa$ haben noch nicht zum gewünschten Resultate geführt; bei der Einwirkung auf die dunkelblaue Lösung des Natriumsalzes in Benzol und Alkohol wurde das Bidinitrophenylmethan regenerirt.

Weitere synthetische Versuche analoger Substanzen sind in zwei Richtungen in Angriff genommen worden, — einerseits durch Einwirkung von *op*-Chlor- oder Bromdinitrobenzol auf Benzoylessigester und Benzoylaceton, andererseits mittelst isomerer Chlor- und Bromdinitrobenzole auf Acetessigsäureester etc., um hierdurch den Einfluss der relativen Stellungen der Nitrogruppen auf die chromogenen Eigenschaften der Verbindungen zu ermitteln. Ferner sind auch Versuche über die Einwirkung von Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ auf Acetessigsäureester und Malonsäureester nahezu zum Abschluss gebracht worden.

Während es nach den vorhergehenden Beobachtungen scheinen konnte, dass die Eigenschaft der Blaufärbung von Alkaliverbindungen durch die Bindung von zwei Dinitrophenylgruppen an die Carbingruppe bedingt ist, hat es sich ergeben, dass der gleiche Effect auch durch die Häufung von Mononitrophenylgruppen bewirkt wird. So löst sich das Ternitrophenylcarbin $[C_6H_4(NO_2)]_3CH$ oder Trinitrotriphenylmethan in alkoholischer Kali- oder Natronlauge mit violettblauer intensiver Färbung, wobei offenbar die Carbinsalze gebildet werden; das gleiche Verhalten zeigt beim Erwärmen auch das Trinitrotriphenylcarbinol $[C_6H_4(NO_2)]_3C.OH$. Es ist dieses Verhalten für die Beurtheilung der Constitution der Rosanilinsalze von Bedeutung (s. unten).

[1]) Diese Berichte XIV, 823.

Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss der Cyangruppe auf die chromogene Natur der Nitrophenylgruppe im Ortho- und Paranitrobenzylcyanid, $C_6H_4(NO_2).CH_2.CN$.

Das Paranitrobenzylcyanid, durch Nitriren von Benzylcyanid leicht zu erhalten und bei 105° schmelzend[1]), löst sich in alkoholischer Kali- oder Natronlauge mit intensiver carmoisinrother Färbung, unter Bildung von Salzen, wie $C_6H_4(NO_2).CHNa.CN$, in denen das Natriumatom durch andere Radicale ersetzt werden kann (s. unten). Das Orthonitrobenzylcyanid dagegen löst sich in alkoholischen Alkalien mit intensiv violett-blauer Farbe[2]), indem hierbei offenbar ebenfalls Salze gebildet werden. Versetzt man die alkoholische Lösung des Cyanides mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat, filtrirt die intensiv gefärbte Lösung und versetzt das Filtrat sogleich mit Schwefelsäure, so kann man durch Schütteln mit Aether das regenerirte Orthonitrobenzylcyanid ausziehen.

Sehr interessant sind die aus Ortho- und Paranitrobenzylcyanid (ihren Natriumsalzen) durch Einwirkung von Dinitrobrombenzol entstehenden intensiv gefärbten Verbindungen. Versetzt man *p*-Nitrobenzylcyanid in Alkohol gelöst mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat und fügt zu der intensiv carmoisinrothen Lösung *op*-Dinitrobrombenzol, so färbt sich die Lösung rasch intensiv violettblau. Es entsteht ein Körper, der bisher noch nicht in reinem Zustande erhalten wurde, aber wahrscheinlich das *p*-Nitrophenyl-*op*-dinitrophenylcarbincyanid, $\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)\\C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}>CH.CN$, darstellt. Derselbe ist nahezu farblos, löst sich in Aetzalkalien, in Ammoniak und kohlensauren Alkalien mit intensiv dunkelblauer Farbe und wird durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden. Fügt man zu der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes überschüssige Natronlauge hinzu, so scheidet sich das Natriumsalz als grünschwarzes amorphes Pulver aus, das sich in Alkohol mit intensiv blauer Farbe löst. Die nähere Untersuchung dieser und analoger Verbindungen soll nach den bevorstehenden Ferien weitergeführt werden.

Constitution der Rosanilinsalze.

Die dargelegten Beziehungen über die chromogene Natur der an Nitrophenylgruppen gebundenen Carbingruppe (CH-) werfen ein neues Licht auf die Constitution der Rosanilinsalze. Bekanntlich nimmt man allgemein, nach dem Vorgange von E. und O. Fischer an, dass die Rosaniline eine besondere geschlossene chromophore Gruppe enthalten. Bei dem Uebergange der freien Rosanilinbase (der Carbinol-

[1]) Vergl. Gabriel, diese Berichte XIV, 2342.
[2]) Vergl. Bamberger, diese Berichte XIX, 2636.

base) in ihre Salze soll eine Abspaltung von Wasser und Bindung des Methankohlenstoffs mit dem Stickstoff einer Amidgruppe stattfinden:

$$\begin{matrix}(C_6H_4 . NH_2)\\(C_6H_4 . NH_2)\end{matrix}\!\!> C <\!\!\begin{matrix}C_6H_4 . NH_2\\OH\end{matrix} + HCl$$

$$= \begin{matrix}(C_6H_4 . NH_2)\\(C_6H_4 . NH_2)\end{matrix}\!\!> C <\!\!\begin{matrix}C_6H_4 . NH_2Cl\\\_\_\_\_\_\end{matrix} + H_2O.$$

Umgekehrt soll bei der Abscheidung der freien Base aus den Salzen durch Alkalien eine Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung und Regenerirung des Carbinols erfolgen. Diese, durch keine Analogien gestützten Annahmen erscheinen um so fraglicher, als sie nothwendiger Weise zu der Auffassung führen, dass die ganz analogen Salze des Malachitgrüns und Hexamethylrosanilins quaternäre Ammoniumsalze $R_4\overset{V}{N}X$ darstellen, mit denen sie sonst gar keine Aehnlichkeit zeigen. Es erscheint mir daher weit wahrscheinlicher, dass die Rosaniline eine ähnliche Constitution besitzen, wie die im obigen angeführten chromogenen Verbindungen. Beide Klassen von Verbindungen möchte ich als Carbinfarbstoffe bezeichnen, indem ich Carbine alle Derivate des Methans CH_4 benenne, in denen zwei oder drei Wasserstoffatome durch negative oder positive Radicale ersetzt sind und die restirenden Wasserstoffatome leicht durch Radicale des entgegengesetzten Charakters vertreten werden können. Durch Eintritt von zwei oder drei negativen Radicalen, namentlich Nitrophenylgruppen, entstehen die sauren Carbine oder Carbinsäuren, durch Eintritt von Amidophenylgruppen die basischen Carbine oder Carbinbasen, wie

$(C_6H_4 . NO_2)_3CH$ und $(C_6H_4 . NH_2)_3CH$
Trinitrophenylcarbin Triamidophenylcarbin.

Beide Klassen von Körpern sind ungefärbt; ebenso die aus ihnen derivirenden Carbinolverbindungen. Die ersteren geben durch Ersetzung des Carbinwasserstoffs durch Alkalimetalle die violett und blau gefärbten Carbinfarbstoffe, aus letzteren (den Carbinbasen) entstehen durch Eintritt von Säureradicalen die Rosanilinsalze:

$(C_6H_4 . NO_2)_3CNa$ $(C_6H_4 . NH_2)_3CCl$
Trinitrophenylcarbinnatrium Triamidophenylcarbinchlorid
Rosanilinsalz.

Die gleiche Constitution besitzen auch die Salze des Malachitgrüns und der Hexamethylrosaniline.

Es scheint mir, dass diese Auffassung der Rosanilinsalze den Vorzug der grösseren Einfachheit besitzt, und hoffe ich auch experimentelle Beweise für diese Auffassung bringen zu können.

Breslau, Juli.

452. Heinrich Brunner und Philippe Chuit: Ueber die durch Einwirkung von Königswasser und Brom-Königswasser auf Phenole entstehenden Dichroïne.

(Eingegangen am 25. Juli.)

1. *Resorcin und Königswasser.*

Monochlor-α-pentaresorcindichroïnäther, $C_{66}H_{48}ClN_3O_{18}$.

15 g Resorcin, 60 g Wasser, 20 ccm Salpetersäure von 1.39 und 60 ccm Salzsäure von 1.2 spec. Gewicht wurden in einem geräumigen Kolben unter häufigem Umschwenken eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst roth, dann violett; sobald sich ölige, violette Streifen darin zeigen, wird in kaltes Wasser gegossen, filtrirt und bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Die anfangs voluminöse Masse wird, um das Austrocknen zu erleichtern, unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, dann in Aether, obgleich sie in demselben nicht sehr löslich ist, wieder aufgenommen und der Aether abdestillirt. Der Farbstoff bildet eine dunkel violette, metallglänzende Masse; er ist unlöslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, in Alkohol und Aether löst er sich mit gelbbrauner, in Wasser mit violetter, in Alkalien mit rein blauer Farbe und brauner Fluorescenz. Mit Schwefelammonium entsteht ein Leukokörper, der an der Luft sich schnell roth färbt.

Die Analysen führen zu der Formel $C_{66}H_{48}ClN_3O_{18}$.

	Berechnet für $C_{66}H_{48}ClN_3O_{18}$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	65.69	65.3	—	—	—	—	pCt.
H	3.98	4.14	—	—	—	—	»
N	3.48	—	2.69	2.84	—	—	»
Cl	2.94	—	—	—	2.46	2.39	»

Das in Königswasser entstehende Nitrosylchlorür reagirt daher mit dem Resorcin nach der Gleichung:

$$11\,C_6H_4(OH)_2 + 3\,NOCl = 3\,HCl + 7\,H_2O + C_{66}H_{49}N_3O_{18}.$$

Es wird ähnlich wie bei nachstehendem Farbstoff Nitrosodiresorcinäther, $HO.C_6H_4.O.C_6H_3.OH.NO$, entstehen, von welchem zwei Moleküle mit vier Molekülen Resorcin reagiren:

$$2\,HO.C_6H_4.O.C_6H_3.OH.NO + 4\,C_6H_4(OH)_2$$
$$= 2\,H_2O + 2\,HO.C_6H_4.O.C_6H_3.OH.N{<}^{O.C_6H_4.OH}_{O.C_6H_4.OH}$$

und dann mit dem früher beschriebenen[1]) als α-Resorcindichroïn

[1]) Diese Berichte XVIII, 375.

zu bezeichnenden Farbstoff $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>C_6H_3N<\begin{matrix}O.C_6H_4.OH\\O.C_6H_4.OH\end{matrix}$ zusammentreten:

$$\begin{matrix}2\,HO.C_6H_4.O.C_6H_3.N<\begin{matrix}O.C_6H_4.OH\\O.C_6H_4.OH\end{matrix}\\ \dot{O}H\end{matrix}$$

$$+$$

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>C_6H_3.N<\begin{matrix}O.C_6H_4.OH\\O.C_6H_4.OH\end{matrix}$$

$$= 2H_2O + \begin{matrix}HO.C_6H_4.O.C_6H_3.N<\begin{matrix}O.C_6H_4.OH\\O.C_6H_4.OH\end{matrix}\\ O\diagup\diagdown C_6H_3.N<\begin{matrix}O.C_6H_4.OH\\O.C_6H_4.OH\end{matrix}\\ O\diagup\diagdown \underbrace{C_6H_3.N<\begin{matrix}O.C_6H_4.OH\\O\;C_6H_4.OH\end{matrix}}_{C_{66}H_{40}N_3O_{18}.}\end{matrix}$$

Dieser Formel entsprechend liegt dem Farbstoff ein Pentaresorcinäther zu Grunde; er enthält acht Hydroxylgruppen, was durch sein

Acetylderivat, $C_{66}H_{40}(C_2H_3O)_8ClN_3O_{18}$,

bestätigt wird. Zur Darstellung desselben wurden 1 Theil Farbstoff mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid und 2 Theilen völlig entwässertem Natriumacetat zwei Stunden lang auf 120° erhitzt und das Einwirkungsproduct in Wasser gegossen. Die sich ausscheidenden, gelbbraunen Flocken wurden mit Wasser gewaschen und durch Lösen in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gereinigt. Die Substanz bildet eine rothe, amorphe Masse, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol. Mit Alkalien tritt in alkoholischer Lösung sofort, in wässriger Lösung langsam Verseifung unter Bildung einer blauen, braun fluorescirenden Lösung ein.

	Berechnet für $C_{66}H_{40}(C_2H_3O)_8ClN_3O_{18}$	Gefunden
C	63.83	64.13 pCt.
H	4.14	3.82 »
N	2.72	2.53 »
Cl	2.30	1.70 »

Wendet man bei der Bereitung des Farbstoffes concentrirtes Königswasser an, so entsteht ein Körper, der sich in Alkalien mit rother Farbe und zinnoberrother Fluorescenz löst.

2. *Resorcin und Brom-Königswasser.*

Monobrom-α-tetraresorcindichroïnäther, $C_{48}H_{35}BrN_2O_{13}$.

15 g Resorcin wurden in 70 ccm Wasser gelöst, mit 60 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 und 20 ccm Salpetersäure von 1.39 spec. Gewicht versetzt und in einem geräumigen Kolben auf dem

Wasserbade unter öfterem Umschwenken erwärmt. Das Gemisch färbt sich erst roth, dann violett; sobald sich braune Flocken darin abscheiden, wird in kaltes Wasser gegossen. (Bei längerem Erhitzen färbt sich der Kolbeninhalt wieder roth, es scheidet sich eine grössere Menge Substanz ab, die sich dann in Ammoniak nicht mehr mit rein blauer, sondern mit violetter Farbe löst.) Das Rohproduct wurde mit Wasser gewaschen, unter Zusatz von Alkohol ausgetrocknet, dann mit Benzol, welches eine braune Masse löst, extrahirt; darauf wurde der Farbstoff in heissem Aether, dessen er ziemlicher Mengen bedarf, gelöst und blieb, nach dem Abdestilliren des Aethers, als eine braunviolette, metallglänzende Masse zurück. In Alkohol und Aceton löst er sich leicht mit brauner Farbe, weniger in Aether, fast gar nicht in Chloroform und Benzol; heisses Wasser sowie Alkalien lösen ihn mit königsblauer Farbe und brauner Fluorescenz, so dass dieser Farbstoff mit dem vorhergehenden grosse Aehnlichkeit besitzt. Auch in concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure löst er sich mit blauer Farbe.

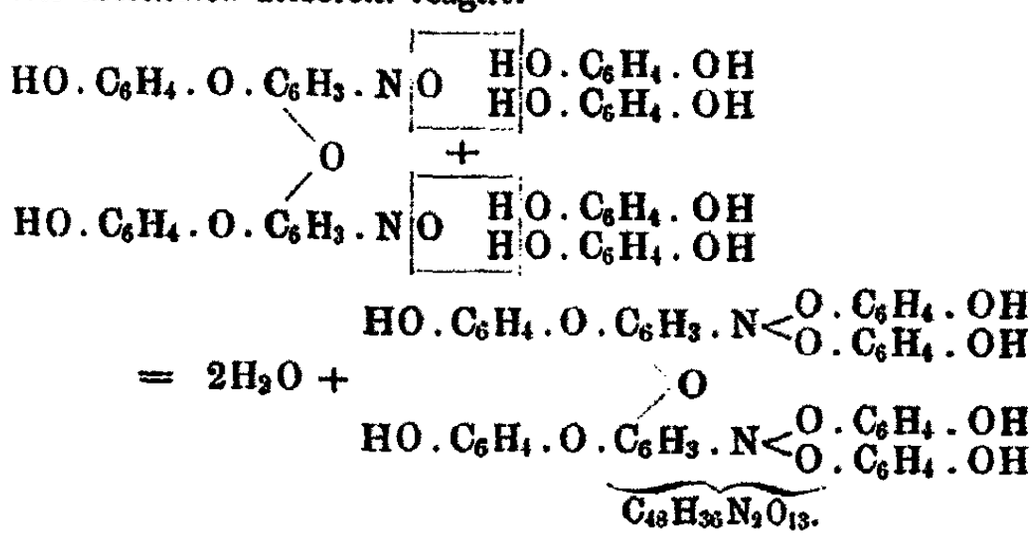
Die Analysen ergaben der Formel $C_{48}H_{35}BrN_2O_{13}$ entsprechende Zahlen:

Ber. für $C_{48}H_{35}BrN_2O_{13}$		Gefunden
C	62.13	61.66 pCt.
H	3.78	3.92 »
N	3.02	3.02 »
Br	8.63	8.47 »

Es entspricht die Bildung dieses Dichroïns derjenigen des vorigen:

$$8\,C_6H_4(OH)_2 + 2NOBr = 2HBr + 5H_2O + C_{48}H_{36}N_2O_{13};$$

durch Condensation zweier Moleküle Diresorcinäther entsteht wahrscheinlich das Dinitrosoderivat des Tetraresorcinäthers, welches weiter mit vier Molekülen Resorcin reagirt:



Auch diese Constitutionsformel findet in dem

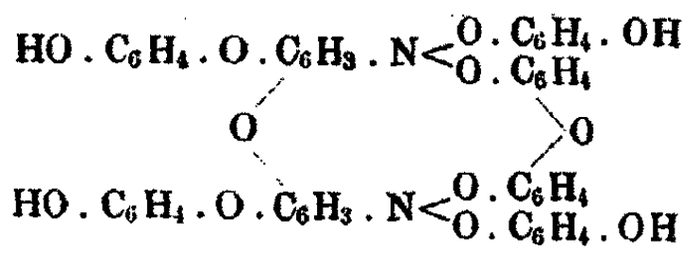
Acetylderivat, $C_{48}H_{29}(C_2H_3O)_6BrN_2O_{13}$,

eine Stütze. Darstellung desselben der des vorigen identisch. Es

bildet ein orangerothes, amorphes Pulver; wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, gleichfalls in Chloroform und Benzol. Auf 120° erhitzt, schmilzt es ohne Zersetzung zu erleiden.

	Berechnet für $C_{48}H_{29}(C_2H_3O)_6BrN_2O_{13}$	Gefunden I.	II.	III.	
C	61.07	60.91	61.10	—	pCt.
H	3.98	3.9	3.9	—	»
Br	6.79	—	—	6.83	»

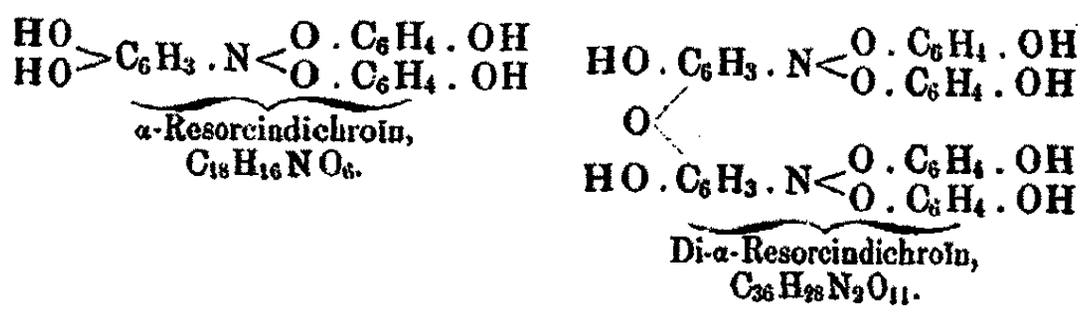
Erhitzt man den reinen Farbstoff längere Zeit auf 120°, so entsteht sein Anhydrid, $C_{48}H_{33}BrN_2O_{12}$, welches sich in Alkalien mit violetter Farbe und brauner Fluorescenz löst. Die Formel



in welcher ein Wasserstoffatom durch Brom zu ersetzen ist, wird durch die Analysen bestätigt:

	Berechnet für $C_{48}H_{33}BrN_2O_{12}$	Gefunden I.	II.	
C	63.36	63.07	63.50	pCt.
H	3.63	—	4.00	»

Die Analysen des in Aether schwer löslichen Dichroïns, dessen sonstige Eigenschaften denen des leichter löslichen sehr ähnlich sind, ergaben die Formel $C_{36}H_{27}BrN_2O_{11}$, die von der früher mitgetheilten[1]) sich durch den Mehrgehalt eines Moleküles Wasser unterscheidet. Demnach wäre dasselbe ein Bromderivat des Di-α-resorcindichroïns und steht zu dem α-Resorcindichroïn in demselben Verhältniss, wie das β-Resorcindichroïn (Azoresorcin) zu dem Di-β-resorcindichroïn (Azoresorufin)



Ber. für $C_{36}H_{27}BrN_2O_{11}$		Gefunden	
C	58.14	57.50	pCt.
H	3.63	5.0	»
N	3.76	3.02	»

[1]) Diese Berichte XVII, 1873.

3. *Orcin und Königswasser.*

Monochlor-α-Orcindichroïn, $C_{21}H_{20}ClNO_6$.

Reymann [1]), der diesen Farbstoff zuerst beschrieb, gelangte zu der Formel $C_{21}H_{17}ClN_2O_6$ und betrachtete ihn als das Chlorderivat des Liebermann'schen Orcinfarbstoffes $C_{21}H_{18}N_2O_6$, dessen eingehendes Studium uns jedoch zu der Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ führte, und den wir als α-Orcindichroïn bezeichnet haben [2]). Nach Reymann's Vorschrift arbeitend, war es uns nicht möglich befriedigende Resultate zu erzielen, wohl aber nach folgendem Verfahren: 10 g Orcin, 10 ccm Salpetersäure und 30 ccm Salzsäure, von oben angegebenen Concentrationen, wurden in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse färbt sich erst roth, dann violett; sobald eine lebhafte Reaction eintritt, giesst man in kaltes Wasser. Das Product bildet eine harte Masse, die nach dem Auswaschen mit Wasser in Aetznatron oder Ammoniak gelöst, filtrirt und mit Salzsäure wieder ausgefällt wurde. Der braune, flockige Niederschlag nimmt nach dem Auswaschen und Trocknen eine grünliche, metallglänzende Farbe an; er löst sich in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe, und zeigen besonders die alkoholischen Lösungen in Alkalien eine schöne, braune Fluorescenz. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether und Aceton, in Benzol und Chloroform ist er unlöslich. Die zu den Analysen verwandte Substanz war durch nochmaliges Lösen in Aether gereinigt.

	Berechnet	Gefunden				
für	$C_{21}H_{20}ClNO_6$	I.	II.	III.	IV.	
C	60.35	60.59	—	—	—	pCt.
H	4.78	4.94	—	—	—	»
N	3.36	—	3.60	—	—	»
Cl	8.50	—	—	8.65	8.66	»

Der Farbstoff ist daher das Monochlorderivat des α-Orcindichroïns

$$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>C_6H_2\,.\,CH_3\,.\,N<\begin{matrix}O\,.\,C_6H_3\,.\,CH_3\,.\,OH\\O\,.\,C_6H_3\,.\,CH_3\,.\,OH,\end{matrix}$$ dessen

Acetylderivat, $C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_4ClNO_6$

wie die vorhergehend beschriebenen dargestellt wurde. Er bildet eine braune, leicht in Benzol und Chloroform, schwierig in Alkohol lösliche Masse. Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

	Berechnet	Gefunden			
für	$C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_4ClNO_6$	I.	II.	III.	
C	59.43	59.23	—	—	pCt.
H	4.78	5.13	—	—	»
Cl	6.06	—	6.13	6.06	»

[1]) Diese Berichte XIII, 809.
[2]) Diese Berichte XXI, 251.

4. *Orcin und Brom-Königswasser.*

Die zwischen Orcin und Brom-Königswasser verlaufenden Reactionen sind von allen hier angeführten die complicirtesten und geben, je nach der Art des Operirens, zu den verschiedensten Farbstoffbildungen Veranlassung, von denen die schönsten leider in geringster Menge entstehen. Vor allem hat die Concentration der Säuren einen wesentlichen Einfluss. In allen Fällen erhält man einen in Schwefelkohlenstoff mit rothbrauner, in Alkohol, Aether und besonders in Aceton mit grünlichgelber, ganz prachtvoll blutrother Farbe fluorescirenden Körper, mit dem sich gleichzeitig farblose, strahlig gruppirte, prismatische Krystalle ausscheiden, die wir aber bisher durch kein Mittel vom Farbstoff trennen konnten und daher einem weiteren Studium vorbehalten müssen. Die Ausbeute dieser beiden Substanzen scheint am günstigsten zu sein, wenn man das Säuregemisch mit dem vierten Theil Wasser versetzt. Zur Bereitung der nachstehend beschriebenen Farbstoffe fand folgendes Verfahren Anwendung:

4 g fein gepulvertes Orcin wurden in ganz wenig heissem Wasser gelöst, dann mit 10 ccm Salpetersäure von 1.39 und 30 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 spec. Gew. in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbt sich bald dunkelroth, wird dann heller und verdickt sich; darauf entstehen dunkle Streifen in der Masse und, sobald Entwicklung von Gasblasen eintritt, wird in kaltes Wasser gegossen, worauf sich eine harzige Masse ausscheidet. Zur Reinigung und Trennung wurde die Substanz nach dem Auswaschen in Soda gelöst, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Lösen des Rückstandes in Wasser wurde der Farbstoff mit Salzsäure ausgefällt, gewaschen, getrocknet und mit Aether extrahirt, bis derselbe sich nicht mehr gelb färbte. Wird der Aether verjagt, so hinterbleibt eine rothe Masse, die sich in Alkalien mit pfirsichblüthrother Farbe und wundervoll feuerrother Fluorescenz löst. Aus der Analyse berechnet sich die Formel $C_{48}H_{27}(CH_3)_8BrN_2O_{13}$.

	Berechnet für $C_{48}H_{27}(CH_3)_8BrN_2O_{13}$	Gefunden
C	64.6	64.79 pCt.
H	4.9	5.25 »

Es entsteht dieses Dichroïn in gleicher Weise aus Orcin, wie der oben beschriebene α-Tetraresorcindichroïnäther aus Resorcin und Brom-Königswasser, ist daher als das Monobromderivat des α-Tetraorcindichroïnäthers aufzufassen.

Nach dem Ausziehen mit Aether hinterbleibt ein brauner, in Alkohol löslicher Farbstoff, der sich in alkoholischen Alkalien mit rothvioletter

Farbe und brauner Fluorescenz löst, der aber noch nicht näher untersucht wurde.

Der in absolutem Alkohol unlösliche Theil des Natronsalzes wurde in Wasser gelöst und wieder mit Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag besteht aus einem in Alkohol löslichen und einem in Alkohol unlöslichen Farbstoff; der lösliche ist das Monobrom-α-Orcindichroïn, $C_{21}H_{20}BrNO_6$, welches dem oben beschriebenen, aus Orcin- und Königswasser erhaltenen Monochlor-α-Orcindichroïn entspricht. Es ist ein braunes, in Alkohol und heissem Wasser lösliches, in Aether und Benzol kaum lösliches Pulver, das in Alkalien mit rothvioletter Farbe und brauner Fluorescenz übergeht.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}BrNO_6$	Gefunden
C	54.54	54.61 pCt.
H	4.33	4.55 »
N	3.03	2.95 »
Br	17.32	17.79 »

Der in Alkohol unlösliche Farbstoff ist ein Oxychroïn, das sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe ohne Fluorescenz löst.

Zum Schlusse theilen wir noch mit, dass durch Einwirkung von Königswasser und Brom-Königswasser auf α- und β-Naphtol keine Dichroïne entstehen. Thymol liefert in Alkalien mit grüner Farbe lösliche Farbstoffe. Diphenylamin giebt mit Königswasser schon in der Kälte einen blauen Farbstoff, während mit Brom-Königswasser, das ebenfalls energisch reagirt, keine Dichroïne sondern wahrscheinlich Nitroproducte entstehen.

Aehnlich verhält sich Phenol. Wirkt Königswasser darauf ein, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur ein rother Farbstoff, der sich in Alkalien mit tief blauer Farbe löst. Mit Brom-Königswasser verläuft die Reaction jedoch ganz anders. Es bildet sich kein Dichroïn[1]), sondern ein gelber, stark riechender, in kleinen prismatischen Krystallen anschiessender Körper, der sich in jeder Beziehung wie das Dibrom-o-Nitrophenol verhält. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 115°; sein Bleisalz ist gelbroth, das Baryumsalz orangegelb, das Kaliumsalz bildet glänzende, rothe Nadeln, das Natriumsalz ist gelb und das Silbersalz roth. Es bestätigt auch diese Reaction, dass die Dichroïne nur dann sich bilden, wenn das Stickstoffatom in die

[1]) Nur bei Verwendung von ganz wenig Salpetersäure und viel Bromwasserstoffsäure gelingt es, einen in Alkalien sich mit blauer Farbe lösenden Farbstoff zu erhalten.

Darstellung eingreift. Ferner geht aus obiger Untersuchung hervor, dass die aus Resorcin und Orcin durch Einwirkung von Königswasser und Brom-Königswasser entstehenden Dichroïne der α-Reihe, mit der chromophoren Gruppe $C_6 . N < {O . C_6 \atop O . C_6}$, angehören.

Die hier angeführten, aber noch nicht vollendeten Reactionen werden von uns weiter verfolgt.

Lausanne, im Juli 1888.

---

453. G. S. Turpin: Ueber Septdecylamin.

[Aus dem Berl. Univ.-Lab. I. No. DCCXIX.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Gelegentlich seiner Versuche über die Umwandlung der Amide einbasischer Säuren in Amine durch Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung hat Prof. Hofmann auch das Stearamid in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen und daraus das Amin der 17. Reihe gewonnen. Er hat sich aber, da die Ausbeuten wenig befriedigende waren, damit begnügt, die Zusammensetzung des Septdecylamins durch die Analyse des Platinsalzes festzustellen. [1])

Ich habe diese Untersuchung wieder aufgenommen, und es ist mir gelungen, durch eine Modification in der Umwandlung des Harnstoffs der Reihe das Septdecylamin in hinreichender Menge zu erhalten, um verschiedene Abkömmlinge desselben darzustellen und zu studiren.

Das Stearamid war zunächst durch Erhitzen von Stearinsäureäthylester mit wässrigem Ammoniak im Rohr auf 220° bereitet worden; diese Methode erwies sich aber für die Beschaffung grösserer Quantitäten des Amids wenig bequem; ausserdem war die Ausbeute keine befriedigende, denn auch nach achtstündigem Erhitzen waren nur ungefähr 50 pCt. umgewandelt. Unter diesen Umständen habe ich meine Zuflucht zu dem für die kohlenstoffreicheren Säuren sich wohl eignenden Verfahren der Einwirkung des Säurechlorids auf wässriges Ammoniak genommen. Für den hier vorliegenden Fall ist diese Methode auch schon von Krafft und Stauffer [2]) benutzt und empfohlen worden. Sie ist in der That leicht und schnell ausführbar; man braucht nur Stearinsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphor-

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XV, 774.

[2]) Krafft und Stauffer, ebend., 1730.

pentachlorid auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwickelung zu erwärmen und die sich bildende Mischung von Stearylchlorid und Phosphoroxychlorid in starke gut abgekühlte Ammoniakflüssigkeit allmählich unter Umrühren einzugiessen, um eine reichliche Ausscheidung des Amids zu erhalten. Der Niederschlag wird in einem Spitzbeutel abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen, muss aber fünf- oder sechsmal aus Alkohol umkrystallisirt werden, ehe er den richtigen Schmelzpunkt 108—109° zeigt und für die weitere Verarbeitung genügend rein ist. Die Ausbeute an reinem Amid beträgt 65—70 pCt.

Auch bei der nächsten Operation, der Umwandlung des Amids in Septdecylstearylharnstoff durch Behandeln mit Brom und Alkali, wird nicht die theoretische Ausbeute gewonnen; die beste, etwa 50 bis 60 pCt. der theoretischen, erhält man auf folgende Weise:

Das möglichst fein vertheilte reine Amid — unreines liefert ungleich weniger — wird in einer grossen Porzellanschale mit etwa zweimal der theoretischen Menge Brom zusammengerieben, dann auf dem Wasserbad einige Minuten erwärmt, bis Alles zusammengeschmolzen ist, und darnach mit einer achtprocentigen Kalilösung bis zur vollkommenen Entfärbung versetzt. Hierauf wird die Mischung während einer Viertelstunde weiter erwärmt und durch Leinwand, nöthigenfalls nach Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction, filtrirt. Die zurückbleibende Masse wird nunmehr mit Wasser gewaschen, abgepresst und mit nicht zu viel Alkohol ausgekocht, wodurch stearinsaures Kalium und unangegriffenes Amid entfernt werden. Es bleibt dann der Harnstoff in genügender Reinheit zurück. Die Spaltung des Harnstoffs lässt sich durch Schmelzen mit Kali oder Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 200° bewirken.

Das erste Verfahren führt nur schwer zum Ziel, weil sich die Reaction erst bei einer so hohen Temperatur vollzieht, dass die Retorten von dem geschmolzenen Kali rasch angegriffen werden; bei dem zweiten Verfahren, nach welchem Hofmann die Zerlegung bewerkstelligte, platzen die Röhren leicht wegen des Druckes der entwickelten Kohlensäure, und ausserdem muss das Amin durch sein Platinsalz getrennt und daraus mittelst metallischen Natriums isolirt werden.

Nach verschiedenen fruchtlosen Versuchen fand man in der Destillation des Harnstoffs mit Kalk einen guten Weg, um grössere Mengen Septdecylamin zu gewinnen. Ein vorläufiger Versuch mit Methylacetylharnstoff hatte gezeigt, dass diese Verbindung durch Destillation mit gewöhnlichem, allerdings nicht ganz wasserfreiem Kalk nach der Gleichung

$$C_4H_8N_2O_2 + CaO = CaCO_3 + CH_3NH_2 + CH_3CN$$

zersetzt wird. Gleichzeitig trat etwas Aceton und Ammoniak auf,

indessen nur in kleiner Menge, das letztere offenbar entstanden durch eine weitere Umbildung des Acetonitrils unter dem Einflusse des Wassers:

$$2CH_3CN + 3H_2O = (CH_3)_2CO + 2NH_3 + CO_2.$$

Als der Versuch mit dem aus dem Stearamid gewonnenen Harnstoff wiederholt wurde, fand man, dass sich reichliche Mengen von Ammoniak entwickelten, und das schnell erstarrende Destillat liess sich durch Alkohol in einen schwer und einen leicht löslichen Körper trennen. Der schwer lösliche zeigte nach dreimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 87—88° und wurde durch die Analyse als Stearon erkannt.

0.1930 g Substanz gaben 0.5870 g Kohlensäure und 0.2501 g Wasser.

	Ber. für $C_{35}H_{70}O$	Gefunden
C	83.00	82.90
H	13.83	14.38
O	3.16	—

In der nach Abfiltriren des Stearons zurückbleibenden Lösung wurde die Anwesenheit von Septdecylamin durch eine Platinbestimmung des Doppelsalzes nachgewiesen:

0.3288 g Platindoppelsalz hinterliessen beim Glühen 0.0696 g Platin.

	Ber. für $(C_{17}H_{35}NH_2 . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	21.37	21.17

Um das Amin aus dieser Lösung zu gewinnen, wurde dieselbe mit Salzsäure eingedampft und das beim Erkalten zu einem dunkelbraunen krystallinischen Kuchen erstarrende Chlorhydrat mit alkoholfreiem Aether zerrieben und abgesaugt. Löst man den fast weissen Rückstand in ganz wenig heissem Alkohol und fällt mit Aether, so scheidet sich das Salz in schönen glänzenden Blättchen aus, welche der Analyse nach das reine Chlorhydrat sind.

I. 0.1831 g Substanz gaben 0.4712 g Kohlensäure und 0.2245 g Wasser.
II. 0.2275 g Substanz gaben 0.5865 g Kohlensäure und 0.2670 g Wasser.
III. 0.2968 g Substanz gaben 0.1483 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{17}H_{35}NH_2 . HCl$	Gefunden I.	II.	III.
C	70.01	70.13	70.34	—
H	13.04	13.62	13.07	—
N	4.80	—	—	—
Cl	12.15	—	—	12.36

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Aether unlöslich, aber in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in fettglänzenden Blättchen, die sich beim Erhitzen, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen, zersetzen.

Die Ausbeute an reinem Chlorhydrat beträgt ungefähr 40 pCt. des Harnstoffs, d. h. 75 pCt. der theoretischen Menge.

Um das Amin selbst zu gewinnen, wurde die alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Kali versetzt und eingedampft; der Rückstand wurde destillirt. Das so erhaltene Amin erwies sich als wasserhaltig; um es wasserfrei zu machen, wurde es mit etwas Natrium eine Stunde lang auf 100° erwärmt und dann direct von dem Natrium abdestillirt, wobei es als eine wasserhelle Flüssigkeit übergeht, die bald krystallinisch erstarrt; der Schmelzpunkt des Amins liegt bei 49°, sein Siedepunkt bei etwa 335—340°.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0.2208 g Substanz gaben 0.6440 g Kohlensäure und 0.2950 g Wasser.

II. 0.2570 g Substanz gaben 12.9 ccm Stickstoff bei 22° und 775 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{17}H_{35}NH_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	80.00	79.58	—
H	14.51	14.80	—
N	5.49	—	5.68

Das Amin ist in Alkohol und Aether löslich und zieht begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an; es ist, wie bereits Hofmann angegeben hat[1]), geruchlos, unlöslich in Wasser und kann mit Wasserdampf nicht verflüchtigt werden.

Monobenzoylseptdecylamin bildet sich bei 12stündigem Erhitzen des salzsauren Salzes des Amins mit Benzoylchlorid auf 100°; die Verbindung krystallisirt aus Benzol in fettglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 91°. Eine Stickstoffbestimmung ergab eine der Formel $C_6H_5CONHC_{17}H_{35}$ entsprechende Zahl.

0.2967 g Substanz lieferten 10.4 ccm Stickstoff bei 22° und 754 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{24}H_{31}NO$	Gefunden
N	3.90	3.97

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Amin.

Wird die ätherische Lösung des Amins mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte zusammengebracht, so entsteht ohne deutliche Wärmeentwickelung ein weisser Niederschlag, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Aether ein glänzendes Pulver darstellt. Derselbe schmilzt bei 90° unter Zersetzung. Eine Schwefelbestimmung zeigte, dass hier septdecyldithiocarbaminsaures Septdecylamin vorlag.

0.1701 g Substanz lieferten nach Carius 0.1319 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{35}H_{74}N_2S_2$	Gefunden
S	10.92	10.70

[1]) Hofmann, diese Berichte XV, 772.

Schon beim Kochen mit Alkohol verliert diese Substanz Schwefelwasserstoff. Um eine vollständige Zersetzung zu bewirken, wurde sie mit Alkohol im Einschlussrohr 20 Stunden auf 100° erhitzt; beim Oeffnen des Rohres entwich Schwefelwasserstoff in Strömen, und es blieb ein in Alkohol schwer löslicher Körper zurück, der nach dem Umkrystallisiren bei 94° schmolz und durch die Analyse als der erwartete Diseptdecylthioharnstoff erkannt wurde.

I. 0.1726 g Substanz gaben nach Carius 0.0725 g Baryumsulfat.

II. 0.2061 g Substanz mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat geschmolzen gaben 0.0925 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{35}H_{72}N_2S$		Gefunden I.	II.
S	5.80	5.77	6.15

Wird das reine Amin mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt eine langsame aber stetige Schwefelwasserstoffentwickelung ein. Nach Beendigung derselben wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise neben einer kleinen Menge einer bei 94° schmelzenden schwefel- und stickstoffhaltigen Substanz — offenbar Diseptdecylthioharnstoff — einen bei 32° schmelzenden Körper, dessen Analyse folgende Werthe lieferte:

I. 0.1960 g gaben 0.5202 g Kohlensäure und 0.2230 g Wasser.

II. 0.3498 g gaben 14.7 ccm Stickstoff bei 15° und 752 mm Barometerstand.

III. 0.3708 g gaben 0.3117 g Baryumsulfat.

IV. 0.2980 g gaben 0.2330 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{18}H_{35}NS$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	72.72	72.40	—	—	—
H	11.80	12.64	—	—	—
N	4.71	—	4.87	—	—
S	10.77	—	—	11.6	10.74

Darnach ist das Senföl das Hauptproduct der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in der Hitze; ähnliche Senfölbildungen sind auch schon bei verschiedenen aromatischen Aminen, Mesidin[1]), Amidotetra- und -pentamethylbenzol[2]), beobachtet worden.

Septdecylsenföl schmilzt, wie oben erwähnt, bei 32° und ist in Alkohol und Aether leicht löslich; es besitzt keinen deutlichen Geruch und ist nicht unzersetzt destillirbar; um es bestimmter zu charakterisiren, wurde es mit Ammoniak und Anilin behandelt.

Monoseptdecylthioharnstoff wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° erhalten; der Körper ist

---

[1]) Eisenberg, diese Berichte XV, 1012.

[2]) Hofmann, diese Berichte XVII, 1913; XVIII, 1827.

in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 110—111°; eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0.2118 g Substanz gaben 16.6 ccm Stickstoff bei 20.5° und 764 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{18}H_{38}NS$	Gefunden
N	8.92	9.04

In der Kälte wird das Ammoniak von dem Senföl nicht fixirt.

s-Phenylseptdecylthioharnstoff wurde durch Kochen des Senföls mit Alkohol und Anilin erhalten; sein Schmelzpunkt liegt bei 79°, aber der Analyse nach war das Präparat nicht ganz rein.

0.2205 g Substanz gaben 12.9 ccm Stickstoff bei 18.5° und 766 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{24}H_{42}N_2S$	Gefunden
N	7.18	6.81

Diseptdecylharnstoff bildet sich bei der Entschwefelung des entsprechenden Thioharnstoffs mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung; er ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 75°. Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0.1941 g Substanz gaben 0.5590 g Kohlensäure und 0.2353 g Wasser.

	Ber. für $C_{35}H_{72}N_2O$	Gefunden
C	78.36	78.54
H	13.43	13.48

Monoseptdecylharnstoff wurde aus dem Chlorhydrat des Amins und Kaliumcyanat dargestellt; die alkoholische Lösung der theoretischen Mengen beider Substanzen wurde eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der Lösung schied sich beim Erkalten ein chlorfreier Körper ab, der nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 109° schmolz, sich in Alkohol schwer löste und bei der Analyse folgendes Resultat ergab:

0.2383 g Substanz gaben 20.5 ccm Stickstoff bei 23° und 761 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{18}H_{38}N_2O$	Gefunden
N	9.40	9.74

Isocyanat. Wird das Chlorhydrat mit einer Benzollösung von Phosgen 10 Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht neben Salzsäure eine nach Abdampfen des Benzols als Oel zurückbleibende Substanz, die nur Spuren von Chlor enthält; sie liess sich aber nicht reinigen. Das Oel, offenbar das Isocyanat, reagirte leicht in der Kälte mit Ammoniak und Anilin; auch mit kochendem Alkohol gab es einen festen Körper. Von diesen Reactionen sind die beiden letzteren näher untersucht worden; es wurden dabei nachstehende Ergebnisse erhalten.

Septdecylurethan. Wird das oben erwähnte Oel mit kochendem absolutem Alkohol behandelt, so erhält man einen in schönen

glänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, der bei 62° schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0.2031 g Substanz gaben 0.5469 g Kohlensäure und 0.2364 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{41}NO_2$	Gefunden
C	73.40	73.43
H	12.54	12.92

Um die Aethoxylgruppe nachzuweisen, wurde der Körper mit Salzsäure im Rohr bei 180° gespalten; es entwich ein mit grüner Flamme brennendes Gas, offenbar Chloräthyl, während Septdecylaminchlorhydrat zurückblieb.

s-Phenylseptdecylharnstoff wurde durch Mischen des Isocyanats mit einer Benzollösung von Anilin, Abdampfen und Krystallisiren des Rückstandes aus Alkohol unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure dargestellt; beim Erkalten schieden sich feine glänzende Nädelchen aus, die den constanten Schmelzpunkt 99° zeigten. Die Analyse ergab der Theorie entsprechende Werthe.

I. 0.1942 g Substanz gaben 0.5504 g Kohlensäure und 0.2026 g Wasser.

II. 0.2630 g Substanz gaben 17.8 ccm Stickstoff bei 21° und 754 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{24}H_{42}N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	77.01	77.29	—
H	11.23	11.59	—
N	7.49	—	7.68

---

454. Georg Bender: Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf halogensubstituirte Ketonsäureäther und halogensubstituirte Ketone.

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

(Eingegangen am 26. Juli.)

Vor einiger Zeit[1]) berichtete ich über einen Körper, der durch Einwirkung von Monochloracetessigäther auf Phenylhydrazin entsteht und den ich auf Grund seiner leichten Reducirbarkeit, seiner rothen Farbe und der Art seines Entstehens als Azokörper, nämlich als β-Phenylazocrotonsäureäther auffasste.

Inzwischen habe ich mich bemüht, aus Bromlävulinsäureäther, aus Brombenzoylessigäther sowie aus einigen halogensubstituirten Ketonen

[1]) Diese Berichte XX, 2747.

analoge Substanzen zu gewinnen. Es zeigte sich aber in allen Fällen, dass hierbei Producte von ganz anderem Charakter entstehen: dieselben sind nicht roth sondern gelb gefärbt, werden durch Schwefelwasserstoff nicht reducirt und erleiden, wenn ihre Reduction mit Zinn- und Salzsäure gelingt, einen Zerfall ihres Moleküles, während der rothe Körper aus Chloracetessigäther durch Schwefelwasserstoff sehr leicht zu einem Hydrazokörper reducirt wird, der spontan in ein ringförmiges Gebilde, ein Phenylmethylpyrazolon übergeht.

Selbst aus dem Brommethylacetessigäther entsteht kein Azokörper sondern eine farblose, nicht krystallisirende Substanz, die eine bei 200° schmelzende, in farblosen Nädelchen krystallisirende Acetylverbindung giebt.

Der Chloracetessigäther zeigt somit gegen Phenylhydrazin ein Verhalten, das von keinem seiner Verwandten getheilt wird.

Ebenso isolirt steht das Verhalten des Chloracetons gegenüber dem der halogensubstituirten Ketone mit einem aromatischen Radical.

Obgleich die Untersuchung des Einwirkungsproductes von Phenylhydrazin auf Chloraceton noch nicht zu Ende geführt werden konnte, so will ich doch im Folgenden speciellen Theile über dasselbe berichten, weil ich voraussichtlich in der nächsten Zeit nicht Gelegenheit finden werde, dieselbe zu vollenden, und weil, wie ich durch private Mittheilungen weiss, schon früher mehrfach über die Einwirkung von Chloraceton auf Phenylhydrazin gearbeitet wurde, ohne dass es gelang, das Product dieser Einwirkung zu fassen.

Bromlävulinsäureäther und Phenylhydrazin.

Werden gleiche Gewichte Bromlävulinsäureäther und Phenylhydrazin je im vierfachen Volum absoluten Alkohols gelöst, die Lösungen auf 0° abgekühlt und dann vermischt, so erstarrt das Gemisch nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Krystallkuchen. Man filtrirt, trocknet auf einer porösen Platte, zerreibt fein und zieht das entstandene bromwasserstoffsaure Phenylhydrazin mit Wasser aus. Der Rückstand wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält gelbe Krystallschuppen, die in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind und die erst nach häufigem Krystallisiren plötzlich und ohne Zersetzung schmelzen bei 117.5°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab N = 12.15 pCt., während die Formel $C_{13}H_{16}N_2O_2$ verlangt: N = 12.07 pCt.

Die Entstehung verläuft nach der Gleichung:

$$C_7H_{10}O_3Br + 2C_6H_8N_2 = C_{13}H_{16}N_2O_2 + H_2O + C_6H_7N_2, HBr.$$

Der Körper bleibt beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch ammoniakalischer Lösung vollkommen unverändert. Wird

er in alkalischer Lösung mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so verschwindet allmählich die durch die Salzsäure bewirkte tiefrothe Färbung der Lösung und zuletzt ist nur noch eine schwache gelbliche Färbung bemerkbar. Nach dem Verdampfen des Alkohols und der Salzsäure hinterbleibt ein schmieriger bräunlicher Rückstand, dem durch Digeriren mit Sodalösung eine Säure entzogen wird, die durch Analyse, Schmelzpunkt und durch das charakteristische Pikrat als die Methylindolessigsäure charakterisirt wird, welche E. Fischer[1]) aus Phenylhydrazinlävulinsäureäther durch Schmelzen mit Chlorzink gewann. Die Säure entsteht bei der Reduction nur in geringen Mengen neben viel Harz, Anilin und Ammoniak.

Da nun, wie E. Fischer[2]) gezeigt hat, die Umwandlung des Phenylhydrazinlävulinsäureäthers in Methylindolessigsäure auch durch Zinnchlorür bewirkt werden kann, so liegt es nahe anzunehmen, dass bei obigem Reductionsvorgang zunächst durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff Phenylhydrazinlävulinsäure entsteht, die dann durch die condensirende Wirkung des Zinnchlorürs in Methylindolessigsäure übergeht. Darnach darf man wohl annehmen, dass der Körper aus Bromlävulinsäureäther und Phenylhydrazin eine analoge Constitution wie die Phenylhydrazinlävulinsäure besitzt, nämlich folgende:

$$\begin{array}{l} CH_3C.CH:CH.COO.C_2H_5 \\ \quad\;\; \vdots \\ \quad\;\; N \\ \quad\;\; \vdots \\ \quad\;\; NH.C_6H_5 \end{array}$$

wonach er als Phenylhydrazinacetylacrylsäureäther zu bezeichnen wäre.

Aus diesem Aether lässt sich durch Verseifen mit alkoholischem Kali leicht die entsprechende Säure gewinnen. Sie krystallisirt aus Sprit in prachtvollen, glänzenden, derben, dunkelgelben Krystallen, die bei 157° unter Aufschäumen schmelzen. Die Analyse ergab N = 13.57 pCt., während die Formel $C_{11}H_{12}O_2N_2$ einen Gehalt von 13.77 pCt. Stickstoff verlangt.

Aus Chlorlävulinsäureäther und Phenylhydrazin entstehen gleichzeitig zwei verschiedene Körper, die beide nicht den Charakter von Azokörpern besitzen.

Der eine ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 123° schmelzen. Der andere ist in Alkohol kaum löslich und schmilzt erst bei 205° unter Gasentwicklung. Er krystallisirt ebenfalls in Nadeln.

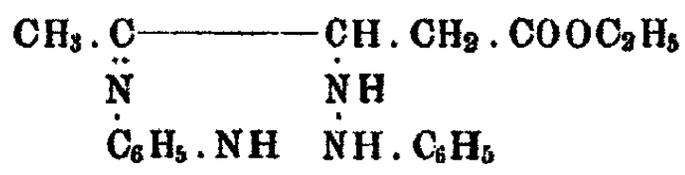
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 145.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 121.

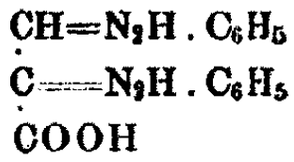
Ich habe von demselben nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, welche ergab:

N = 16.3 pCt. Dies stimmt auf die Formel $C_{14}H_{24}N_4O_2$, welche verlangt N = 16.47 pCt.

Die Constitution des Körpers ist wahrscheinlich folgende:



Es findet hier also eine directe Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Chlor statt, ähnlich wie bei der von Nastvogel[1]) studirten Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibrombrenztraubensäure, welche zu dem Körper



führt.

Erhalten wurden die beiden erwähnten Körper durch die Einwirkung von 1 Molekül (6.5 g) Chlorlävulinsäureäther auf etwas mehr als 2 Moleküle (8 g statt 7.3 g) Phenylhydrazin nach demselben Verfahren wie beim Bromlävulinsäureäther.

Brombenzoylessigäther und Phenylhydrazin.

Ueber Brombenzoylessigäther finden sich in der Literatur noch keine Angaben. Ich liess zu 1 Molekül Benzoylessigäther in ätherischer Lösung 1 Molekül Brom tropfen, während die Flüssigkeit mit Eis gekühlt wurde. Das Brom verschwand rasch und es entwich reichlich Bromwasserstoff, als der Aether verdunstet wurde. Das farblose, zähflüssige Product wurde im Vacuum über Kalk von Bromwasserstoff befreit und dann 1 Molekül desselben mit 2 Molekülen Phenylhydrazin in Reaction gebracht.

Es entstehen wieder zwei Körper, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Der eine, leicht lösliche scheidet sich aus Alkohol als gelbes Pulver oder in gelben Krusten ab. Er schmilzt bei 130—132°.

Der andere schwerlösliche Körper ist ziegelroth gefärbt und krystallisirt in Nadeln, die bei 165° schmelzen.

Die Reindarstellung beider Körper ist noch nicht gelungen, weshalb ich von der Mittheilung der Analysen Abstand nehme. Zunächst mag es genügen zu constatiren, dass beide Substanzen durch Schwefelwasserstoff nicht reducirt werden.

---

[1]) Nastvogel, Dissertation. Würzburg 1887.

Bromacetophenon und Phenylhydrazin.

Die früher[1]) ausgesprochene Vermuthung, es würde der von Hess[2]) aus Bromacetophenon und Phenylhydrazin erhaltene gelbe Körper von der Formel $C_{14}H_{12}N_2$ sich durch Schwefelwasserstoff reduciren lassen, hat sich nicht bestätigt.

Dibromacetophenon und Phenylhydrazin.

Lässt man 1 Molekül (5.34 g) des Ketons mit 4 Molekülen (8.6 g) Phenylhydrazin zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur in absolut alkoholischer Lösung stehen, so ist die Umsetzung beider vollendet.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden filtrirt, getrocknet, fein zerrieben, mit Wasser ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol oder Xylol umkrystallisirt. Man erhält kurze prismatische Krystalle von intensiv gelber Farbe, die bei 148° schmelzen. Sie enthalten 17.71 pCt. Stickstoff entsprechend der Formel $C_{20}H_{18}N_4$, welche fordert N = 17.83 pCt.

Sie entstehen nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCHBr_2 + 4C_6H_8N_2 = C_{20}H_{18}N_2 + 2C_6H_8N_2, HBr + H_2O.$$

Die Constitution kann nicht wohl anders als durch die folgende Formel wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c} N.NH.C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_5.C.CH:N.NH.C_6H_5. \end{array}$$

Auch dieser Körper erwies sich der Reduction unzugänglich.

Chloraceton und Phenylhydrazin.

Diese beiden Substanzen wirken mit grosser Heftigkeit aufeinander ein und es entstehen, wenn nicht ganz besondere Maassnahmen getroffen werden, dunkelbraune Schmieren, aus denen man nur mit grosser Mühe ein krystallisirtes Product in sehr kleiner Menge erhalten kann, das aber niemals bei der Analyse stimmende Zahlen liefert.

Nach folgendem Verfahren dagegen erhält man in kurzer Zeit und in vorzüglicher Ausbeute ein ganz reines Product.

Man löst in dem fünf- bis sechsfachen Volumen absoluten Alkohols 3 Moleküle (18 g) Phenylhydrazin und kühlt diese Lösung in einer Kältemischung auf —16° bis —18° ab; dazu lässt man eine auf dieselbe Temperatur abgekühlte Mischung von 1 Molekül (5 g) Chloraceton und dem fünf- bis sechsfachen Volum absoluten Alkohols unter beständigem sehr raschen Umrühren aus einem Tropftrichter schnell zulaufen, so zwar, dass die beiden Flüssigkeiten vollständig gemischt

---

[1]) Diese Berichte XX, 2751.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 232, 234.

sind, ehe eine Ausscheidung von Krystallen beginnt. Nach etwa einer Minute erstarrt das ganze zu einer gelben Krystallmasse. Man lässt noch eine Viertelstunde in der Kältemischung stehen und saugt dann mit der Pumpe ab. Das Filtrat überlässt man der freiwilligen Verdunstung und nimmt von Zeit zu Zeit die neuerdings ausgeschiedenen Krystalle fort, bis dieselben gegen Ende beginnen durch etwas Schmiere verunreinigt zu sein.

Die Krystalle werden nach dem Trocknen zerrieben und mit Wasser digerirt, darauf aus Alkohol umkrystallisirt, wobei man undeutliche, schwach gelbe Krystalle erhält, die bei 157—158° schmelzen.

Die Analyse ergab:

N	21.54 pCt.
C	72.42 »
H	6.83 »

Daraus berechnet sich die Formel: $C_{12}H_{13}N_3$, welche verlangt:

N	21.10 pCt.
C	72.37 »
H	6.53 »

Wie sich aus der Formel der Acetylverbindung der Substanz ergiebt, wird die Moleculargrösse durch die Formel $C_{24}H_{26}N_6$ ausgedrückt.

Der Vorgang bei der Entstehung dieses eigenthümlich zusammengesetzten Körpers ist daher folgender:

$$4\,CH_3COCH_2Cl + 6\,C_6H_8N_2 = C_{24}H_{26}N_6 + 4\,H_2O + 2\,C_6H_8N_2,\,HCl + 2\,C_6H_5NH_2,\,HCl.$$

Demnach wurde bei der Darstellung das doppelte der theoretischen Menge an Phenylhydrazin angewendet. Dies ist deshalb nothwendig, weil sonst durch die Einwirkung des Chloracetons auf die Reactionsproducte jene braunen Schmieren entstehen, die auch dann sich bilden, wenn trotz überschüssigen Phenylhydrazins nicht sehr stark umgerührt wird.

Die Substanz wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, durch Zinn und Salzsäure wird sie reducirt, jedoch, wie es scheint, unter gänzlichem Zerfall ihres Moleküles, da nur Ammoniak und Anilin als Producte der Reduction nachgewiesen werden konnten.

Acetylverbindung.

Wird die vorige Verbindung kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, so geht sie in Lösung und es erstarrt nach dem Erkalten die Flüssigkeit sogleich zu einem Krystallbrei. Nach einmaligem Krystallisiren aus Alkohol erhält man ganz schwach gelb gefärbte Nädelchen, die bei 220° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{28}N_6O$
C	70.51	70.91 pCt.
H	6.87	6.36 »
N	19.25	19.10 »

Die Verbindung verbrennt im Sauerstoffstrom nur sehr unvollständig. Die obigen Zahlen wurden bei Verbrennung mit Bleichromat erhalten.

Oxydationsproduct.

Die Existenz der Acetylverbindung musste zu der Annahme führen, dass in der Substanz eine Imidgruppe enthalten wäre, und man durfte daher erwarten, durch die Einwirkung der salpetrigen Säure zu einer Nitrosoverbindung zu gelangen. Die Reaction nimmt indess einen anderen Verlauf, indem vier Wasserstoffatome fortoxydirt werden.

Zur Darstellung des Oxydationsproductes übergiesst man die Verbindung $C_{24}H_{26}N_6$ mit absolutem Alkohol, setzt einen Ueberschuss von Natriumnitritlösung zu und säuert mit Essigsäure an. Es entsteht ein brauner Körper, der in Sprit ziemlich schwer löslich ist und daraus in flachen, stark glänzenden, rothbraunen Nadeln krystallisirt, die bei 104° schmelzen.

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen nicht scharf, doch lassen sie über die Formel des Körpers keinen Zweifel:

	Berechnet für $C_{24}H_{22}N_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	73.09	72.70	—	pCt.
H	5.58	5.73	—	»
N	21.32	22.17	22.19	»

Es scheint dem analysirten Körper eine kleine Menge eines stickstoffreicheren Körpers anzuhaften.

Der Körper besitzt keine färbenden Eigenschaften. In Alkohol löst er sich mit tiefrother Farbe, die durch Zusatz von concentrirter Salzsäure in hellgelb übergeht. Durch Schwefelammonium wird er momentan reducirt. Er dürfte jedenfalls der Klasse der Azokörper angehören.

Die weitere Untersuchung wird wohl zu einem näheren Einblick in die Constitution dieses Körpers führen.

München, im Juli 1888.

455. Max Polonowsky: Zur Condensation des Glyoxals mit Acetessigester.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte wird in einer Notiz von Fittig und Schlosser[1]) die Identität der von mir aus Glyoxal und Acetessigester erhaltenen Säuren mit der Methronsäure resp. Pyrotritarsäure für höchst wahrscheinlich erachtet. Auf eine »überaus grosse Aehnlichkeit« aller dieser Säuren hatte ich selbst bereits aufmerksam gemacht, mich dabei aber trotzdem für ihre Verschiedenheit ausgesprochen, speciell bei den Dicarbonsäuren in Folge der Schmelzpunktsdifferenz[2]). Die von mir erhaltene Säure schmilzt bei 207°, während der Schmelzpunkt der Methronsäure nach der bisher allein zugänglichen und bekannten Publication[3]) um 8° tiefer liegen sollte und erst jetzt zu 204—205° angegeben wird. Auch die Monocarbonsäure, welche aus der Dicarbonsäure entsteht, ist als »äusserst ähnlich der Pyrotritarsäure« bezeichnet worden; doch zeigt die von mir erhaltene Monocarbonsäure auch hier einen etwas höhern Schmelzpunkt und auch noch gewisse, allerdings geringere Abweichungen[4]). Sollte sich die immerhin noch nicht bewiesene Identität der Monocarbonsäure aus Glyoxal und Acetessigester mit der Pyrotritarsäure einmal herausstellen, so spricht dies indess noch gar nicht entschieden für die von Fittig angenommene Constitution des diesen Säuren zu Grunde liegenden Kerns und der Dicarbonsäure selbst. Denn diese letztere kann auch bei eventuell nachgewiesener Identität der Monocarbonsäure mit der Pyrotritarsäure trotzdem Sylvancarbonessigsäure sein. Es müsste ein Vorgang, den ich ebenfalls für sehr möglich erachtet habe.

Wenn nun zweitens die Methronsäure mit dieser Dicarbonsäure aus Glyoxal und Acetessigester identisch wäre, so würde daraus nur

---

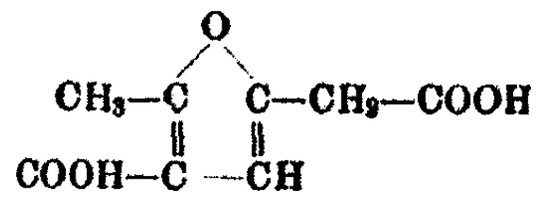
[1]) Diese Berichte XXI, 2135.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 246, 23.

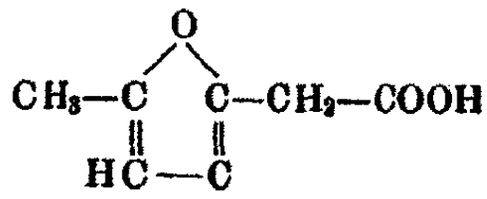
[3]) Diese Berichte XVIII, 2526.

[4]) Die Bemerkung Fittig's über die angeblich von mir unrichtig angestellte Böttinger'sche Reaction der Pyrotritarsäure beruht auf einem Missverständnisse. Ob genau nach Böttinger verfahren worden ist, kommt für die Identitätsfrage gar nicht in Betracht, sondern nur der von mir beobachtete Unterschied, dass beim Behandeln der neutralen Lösungen mit Bromwasser die Pyrotritarsäure unter genau gleichen Bedingungen das von Böttinger als charakteristisch für diese Säure beschriebene, sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe lösende Product lieferte, während die Sylvanessigsäure diese Reaction nicht gab.

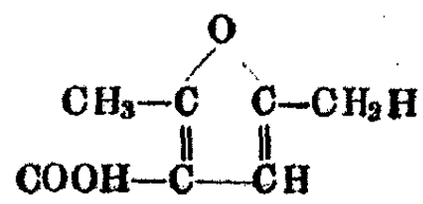
alsdann bei der Destillation nur das α-Carboxyl der Seitenkette und nicht das des Kerns abgespalten werden,



Sylvancarbonessigsäure



Sylvanessigsäure



Pyrotritarsäure

folgen, dass die Methronsäure auch Sylvancarbonessigsäure sein könnte[1]). Denn die Reaction zwischen Glyoxal und Acetessigester führt, wenigstens meiner Ansicht nach, viel ungezwungener und übersichtlicher zu Furfuran- als zu Tetrylonformeln, und ich kann nicht einsehen, wie Fittig, wenn er unbeeinflusst nur diese Thatsachen ins Auge fasst, sogar im Falle der Identität aller dieser Säuren eine gewichtige Thatsache zu Gunsten seiner Auffassung dieser Körperklasse erblickt. Allerdings muss zugestanden werden, dass die Bildung dieser Säuren aus den zweibasischen Fettsäuren und Acetessigester mit der Furfuranformel direct nicht vereinigt werden kann; dem ist aber zu entgegnen, dass das Verhalten dieser Säuren nicht durch eine einzige Reaction auf die Tetrylonformel, sondern durch alle Reactionen auf die des Furfurans verweist. Ob bei der Fittig'schen Condensation, welche bei hoher Temperatur und wohl nicht glatt verläuft, etwa Umlagerungen angenommen werden könnten, bleibe dahingestellt.

Ich wiederhole indess, was ich bereits in meiner Abhandlung betont habe, dass ich hiermit den Fittig'schen Formeln keineswegs widersprechen will, sondern ich behaupte nur, dass die von mir aufgefundenen Thatsachen weder für die Paal- und Knorr'sche Auffassung der Pyrotritarsäuregruppe als Furfuranderivate, noch für diejenige von Fittig als Abkömmlinge des Tetrylons eine Stütze liefern können, indem die Reaction zwischen Glyoxal und Acetessigester in beidem Sinne, aber eher noch ungezwungener in dem ersteren, gedeutet werden könnte.

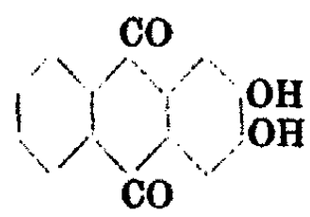
---

[1]) Da die »Sylvanessigcarbonsäure« von mir viel schärfer charakterisirt worden ist, als dies in der erwähnten Publication Fittig's (diese Berichte XVIII, 2526) für die »Methronsäure« geschehen ist, so glaube ich die Entscheidung über die Identitätsfrage den Entdeckern der letzteren überlassen zu sollen.

456. C. Liebermann: Ueber ein neues Dioxyanthrachinon, das Hystazarin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

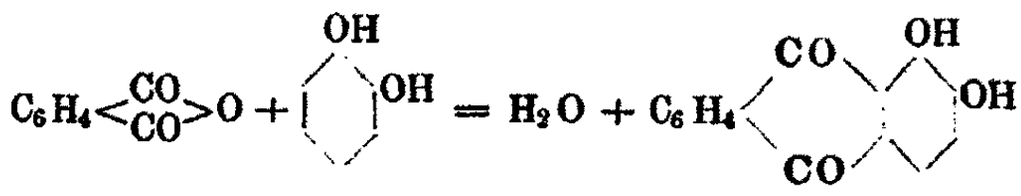
Von den zehn theoretisch zulässigen Oxyanthrachinonen sind acht (Alizarin, Chinizarin, Xanthopurpurin, Anthra- und Isoanthraflavinsäure, Benzbioxyanthrachinon, Anthrarufin, Chrysazin) als Individuen vollkommen gesichert. Ein neuntes dürfte wohl das von Lifschütz[1]) erhaltene aber immerhin noch ungenügend studirte Isomere sein. Eine zehnte Verbindung, das Isoalizarin, welches Rochleder[2]) einmal bei der Fabrikation von Alizarin aus Krappwurzeln in sehr kleiner Menge isolirte, ist aber bisher weder mit den ihm so ähnlichen Isomeren je direct verglichen, noch selbst auf Anthracen zurückgeführt worden, und kann daher bis zu erneuter Untersuchung kaum einen gesonderten Platz beanspruchen. Auch stehen ihm, nach den wenigen von ihm bekannten Eigenschaften, mehrere der Isomeren so nahe, dass es wohl mit einem derselben identisch sein könnte. Von den Isomeren fehlt aber offenbar dasjenige, welches die beiden Hydroxylgruppen in demselben Kern in benachbarter β_1-β-Stellung besitzt, wie es das Schema:



angiebt. Wenigstens kommt keinem der erstgenannten neun Isomeren diese Hydroxylstellung zu.

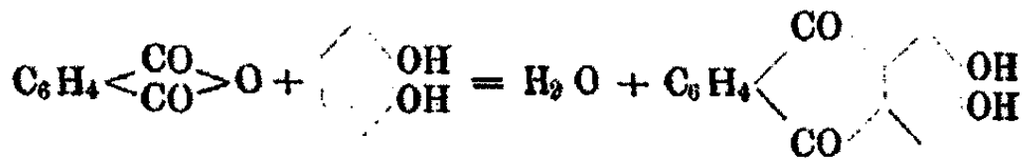
Aus verschiedenen früher[3]) erwähnten Gründen schien mir aber gerade die Kenntniss dieser Verbindung sehr erwünscht. Folgende Betrachtung leitete mich nun auf die Möglichkeit ihrer Synthese.

Baeyer und Caro[4]) verdanken wir die schöne Entdeckung, dass beim Erhitzen von Brenzcatechin und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure nach folgendem Schema Alizarin entsteht:



[1]) Diese Berichte XVII, 879.
[2]) Diese Berichte III, 292.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 240, 247.
[4]) Diese Berichte VII, 972.

Bei genauerer Betrachtung der Formeln sieht man, dass noch ein zweiter Eingriff des Phtalylrestes an benachbarte Kohlenstoffatome des Brenzcatechins möglich ist:



und dass dieser zu einem Dioxyanthrachinon führen sollte, welches eben das gesuchte Isomere sein müsste.

Es war demnach wohl denkbar, dass bei der obigen Alizarinsynthese sich beide Isomere neben einander bilden möchten.

Allerdings ist von Baeyer und Caro ein begleitendes Isomeres nicht beobachtet worden. Bedenkt man aber die mangelhafte Ausbeute dieser Phtalsäuresynthese und die damalige Schwierigkeit der Beschaffung von Brenzcatechin, so erschien es wohl möglich, dass sie dieses Isomere übersehen haben könnten.

Ich habe daher Hrn. stud. Schöller die Versuche von Baeyer und Caro wiederholen und auf das vermuthete Isomere fahnden lassen. Die Versuche bestätigten sofort meine Voraussetzung, da glücklicherweise das neue Isomere durch seine fast vollständige Unlöslichkeit in Benzol vom Alizarin trennbar ist; sie zeigten sogar, dass die neue Verbindung wenigstens unter den von uns eingehaltenen Verhältnissen in überwiegender Menge gegenüber dem Alizarin entsteht. Auch ist die Verbindung gut charakterisirt und unterscheidet sich leicht von den Isomeren.

Dieser Verbindung kann der Synthese nach keine andere als die oben aufgestellte Constitution zukommen.

Es liess sich daher hoffen, mittelst dieser Verbindung nun endlich die von mir[1]) noch offen gelassene Frage direct zu beantworten, ob die Eigenschaft eines Dioxyanthrachinons, Beitzen zu färben, nur von der benachbarten Stellung der Hydroxyle abhängt, oder ob dazu noch weiters die α-β-Stellung der Hydroxyle, wie im Alizarin, erforderlich ist.

Das neue Isomere färbt nun zwar Beizen, namentlich Thonerdebeizen, ein wenig (übrigens mit anderen Tönen als Alizarin) aber doch so schwach an, dass praktisch gesprochen, diese Nachbarstellung der Hydroxyle allein zum Färben nicht genügt[2]).

Das neue Dioxyanthrachinon bezeichne ich als Hystazarin (von ὕστερον (Letzte) und Alizarin). Das Nähere über dasselbe enthält die folgende Abhandlung des Hrn. Schöller.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 240, 247.

[2]) Kostanecki (diese Berichte XX, 3140) zieht aus dem Färbevermögen des Styrogallols den entgegengesetzten Schluss, doch lässt sich dasselbe sehr wohl auch auf andere Weise erklären.

457. August Schoeller: Ueber das Hystazarin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Für die Alizarinsynthese aus Phtalsäureanhydrid und Brenzkatechin haben Baeyer und Caro keine genaueren Reactionsverhältnisse angegeben.

Ich verfuhr in folgender Weise:

In einem circa 200 ccm fassenden Kölbchen wurden

5 g Brenzcatechin,
6.8 g Phtalsäureanhydrid und
75 g conc. Schwefelsäure

4½—5 Stunden lang auf dem Sandbade auf 140—145° erhitzt.

Die Masse färbt sich erst rosen-, dann dunkelroth und wird am Ende der Reaction dunkelbraun. Das Reactionsproduct wird darauf noch warm in circa ¾ Liter Wasser eingegossen, das Ganze zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt.

Der auf dem Filter zurückbleibende dunkelgrüne Niederschlag enthält die gesuchten Farbstoffe. Er wird nochmals mit Wasser ausgekocht, dann in verdünnter Kalilauge gelöst und die dunkelblaue Lösung warm mit Säure gefällt. Der Niederschlag, gut ausgewaschen und auf Porzellan getrocknet, wird darauf im Extractionsapparate mit siedendem Alkohol ausgezogen. Er löst sich nur theilweise und zwar mit orangerother Farbe. Der alkoholische Auszug wird eingeengt, die sich ausscheidende orangegelbe Masse getrocknet und dieselbe nun mit siedendem Benzol extrahirt, in welchem sich nur der bei weitem kleinere Theil, das entstandene Alizarin, löst. Der in Benzol unlösliche Theil wird mit Aceton extrahirt und aus demselben Mittel umkrystallisirt.

Die in Benzol lösliche Verbindung erwies sich als Alizarin.

Sie krystallisirt aus Benzol in rothgelben Nadeln, welche bei 282° schmelzen und sich in Kalilauge mit violetter Farbe lösen.

Baeyer und Caro geben an, ihr Alizarin färbe, »wie diejenige Sorte des künstlichen Farbstoffes, welche unter dem Namen »Alizarin für Roth« bekannt ist, das Roth stark gelblich und das Violett fahl, während das Krappalizarin und das künstliche »Alizarin für Violett« ein bläuliches Roth und ein bläuliches schönes Violett geben«, und ferner, dass »Herr Professor Kundt die Absorptionsstreifen absolut identisch fand und die abweichenden Färbungen des Brenzcatechinalizarins und des künstlichen »Alizarins für Roth« der Anwesenheit eines gelben Farbstoffes zuschreibt«. Offenbar lag die beim Färben beobachtete Verschiedenheit in Baeyer und Caro's Versuch an der nicht völligen Reinheit ihres Alizarins, da mein, wie oben, gereinigtes Alizarin sehr schön und genau wie reines Alizarin färbte.

Da eine Analyse dieses Alizarins bisher nicht vorlag, habe ich eine solche mit meinem Material, nachdem es nochmals aus Benzol umkrystallisirt worden war, angestellt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_4$
C	69.88	70.00 pCt.
H	3.72	3.33 »

Zur weiteren Identificirung habe ich dies Alizarin in seine Diacetylverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisirte aus Eisessig in kleinen gelben Nadeln, welche bei 178—180° schmolzen (Diacetylalizarin schmilzt bei 181—182°).

Die Ausbeute an Alizarin betrug etwa $1^1/_2$ pCt. des angewandten Brenzcatechins. Das in Benzol unlösliche Product war in überwiegender, etwa der achtfachen Menge vom Alizarin entstanden.

Hystazarin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Dasselbe stellte einen orangegelben Körper dar, der in Benzol fast unlöslich, äusserst schwer löslich auch in Xylol, in heissem Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton löslich ist. Aus Eisessig krystallisirt es in feinen Nädelchen. Es löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer, in Ammoniak mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe; mit Barytwasser bildet es ein blaues Baryumsalz, welches beim Kochen in geringer Menge mit blauer Farbe in Lösung geht. Mit Kalkwasser bildet es ein unlösliches violettes Kalksalz. Die alkoholische Lösung des Hystazarins giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung und scheidet aus Silberlösung nicht in der Kälte, wohl aber beim Kochen metallisches Silber ab, zwei Reactionen, welche an seine Abstammung vom Brenzcatechin erinnern. Bei 260° schmilzt es noch nicht, höher hinauf färbt es sich stark dunkel, so dass sich ein Schmelzpunkt nicht beobachten lässt.

Beizen färbt Hystazarin sehr schwach, fast nur im Roth und mit anderer Farbe als Alizarin.

Das spectroskopische Verhalten des Hystazarins hat Herr Dr. F. W. Schmidt im Laboratorium des Hrn. Dr. Gerhard Krüss festzustellen die Güte gehabt. Derselbe theilt mir darüber Folgendes mit:

1) Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Nur einseitige Absorption, ohne Streifen.

2) Lösung in verdünntem Natron, blau. Absorption des Rothgelbs und Violetts, beim Verdünnen Band in Gelb, welches bei weiterem Verdünnen in 2 Streifen:

$$\lambda = 619.8 \quad \lambda_1 = 587.4$$

zerfällt.

Folgende Analysen erwiesen es als ein Alizarinisomeres:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8O_4$
C	69.48	70.01	70.00 pCt.
H	3.65	3.61	3.33 »

Diacetylhystazarin $C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$. Die Acetylverbindung des Hystazarins krystallisirt aus Eisessig in schönen gelben Nädelchen, welche bei 205—207° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_6$
C	66.75	66.67 pCt.
H	4.61	3.70 »

Bei der quantitativen Abspaltung der Acetylgruppen mit Schwefelsäure, nach Liebermann, wurden erhalten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_8O_4$
Hystazarin	73.69	74.07 pCt.

Bei der Reduction über Zinkstaub ergab das Hystazarin sehr reichlich Anthracen, welches aus Eisessig in Blättchen krystallisirte, die bei 207—210° schmolzen. Es wurde in Anthrachinon und dieses durch die Sulfosäuren in Alizarin übergeführt, und alle Eigenschaften dieser Umwandlungsproducte richtig beobachtet.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

458. Fr. Goldmann: Ueber Derivate des Anthranols.

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

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich nachgewiesen, dass die Einwirkung von Jodäthyl und Kalilauge auf Anthranol zu zwei Verbindungen führt, die ich als Anthranoläther $C_6H_4\begin{matrix}C(OC_2H_5)\\ \vdots\\ CH\end{matrix}C_6H_4$ und Diäthylanthron $C_6H_4\begin{matrix}CO\\ C(C_2H_5)_2\end{matrix}C_6H_4$ [2]) bezeichnet habe.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1176.

[2]) Nachträglich gebe ich hier die Krystallmessungen dieser Verbindung, welche Hr. Privatdocent Dr. Fock auszuführen die Güte hatte.

Diäthylanthron:

rhombisch

$a : b : c = 0.8359 : 1 : 0.9856.$

Beobachtete Formen: $m = \infty P$ (110), $r = \bar{P}\infty$ (101) und $a = \infty\bar{P}\infty$ (100).

Kleine farblose, glänzende Krystalle, anscheinend tetragonale Pyra-

Weitere Untersuchungen über diese Reaction haben den Nachweis eines dritten Reactionsproductes ergeben. Dasselbe ist dem erwähnten Anthranoläthyläther in geringer Menge beigemengt und wurde aus demselben auf folgende Weise isolirt.

Aethylanthranoäthyläther, $C_6H_4 \begin{matrix} C(O\,C_2H_5) \\ C(C_2H_5) \end{matrix} C_6H_4$.

Das vom Diäthylanthron befreite hauptsächlich aus Anthranoläthyläther bestehende ölige Product der Aethylirung des Anthranols wurde mit Pikrinsäure in heisser concentrirter alkoholischer Lösung zusammengebracht. Die Mischung färbte sich hierbei tief rothbraun und schied nach vollständigem Erkalten feine rothbraune Nadeln einer Pikrinsäuredoppelverbindung ab. Dieselbe wurde abfiltrirt und durch mehrstündiges Erwärmen mit verdünntem wässerigen Ammoniak zersetzt. Nach beendeter Spaltung waren in der von Pikrinsäure gelb gefärbten wässerigen Flüssigkeit ölige Tropfen suspendirt, die nach dem Erkalten bald erstarrten. Durch Auskneten mit Wasser von Pikrinsäure befreit, wurde diese Verbindung nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in feinen, schwach gelblich gefärbten Nädelchen erhalten, die stickstofffrei waren und gegen 77° schmolzen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{18}H_{18}O$
C	86.47	86.32	86.40 pCt.
H	7.29	7.27	7.20 »

In Benzol, Ligroïn, Aether ist die Verbindung sehr leicht löslich, verdünnte Lösungen derselben zeigen schöne blaue Fluorescenz. Aus heissem Eisessig wird sie beim Erkalten in feinen Nadeln erhalten. Wässerige kochende Alkalien lösen die Verbindung nicht.

Mit Pikrinsäure liefert die Verbindung die als Ausgangssubstanz benutzte, in rothbraunen Nadeln krystallisirende Pikrinsäuredoppelverbindung. Letztere lässt sich aus wenig heissem Alkohol un-

---

miden. Das Makropinakoïd a wurde nur an einigen wenigen Individuen beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : 1\bar{1}0 =$	79° 47′	—
$r : r = 101 : \bar{1}01 =$	99° 25′	—
$r : m = 101 : 110 =$	54° 10′	54° 11′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axe-Basis, feste Mittellinie = Axe a.

2 E nach Schätzung ca. 60°.

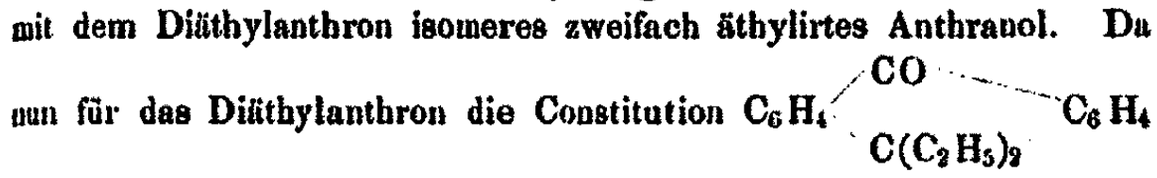
Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

verändert umkrystallisiren, ein Ueberschuss des Lösungsmittels zersetzt das Pikrat.

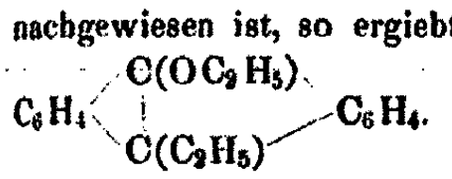
Eine Pikrinsäurebestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{18}O$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$
Pikrinsäure	49.03	47.81 pCt.

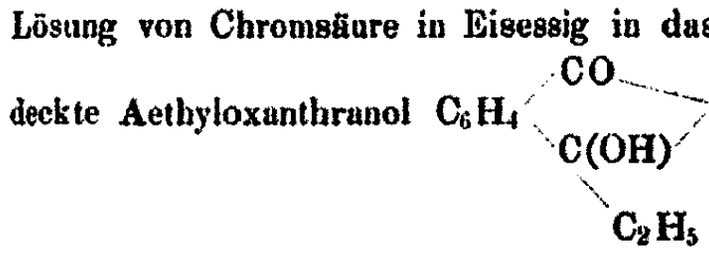
Das neue Product der Aethylirung des Anthranols ist also ein mit dem Diäthylanthron isomeres zweifach äthylirtes Anthranol. Da nun für das Diäthylanthron die Constitution



nachgewiesen ist, so ergiebt sich für die neue Verbindung die Formel



Diese Constitution wird auch durch das Verhalten der neuen Verbindung gegen Chromsäure bestätigt. Eine Verbindung von dieser Constitution musste nämlich bei der Oxydation mit einer kalten Lösung von Chromsäure in Eisessig in das von Liebermann[1]) entdeckte Aethyloxanthranol



übergehen. Dies war in der That der Fall. Bei der in angegebener Weise ausgeführten Oxydation wurde ein Product erhalten, das aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt in glänzenden, bei 106° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Es besass auch die übrigen Eigenschaften des Aethyloxanthronols und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$
C	80.88	80.67 pCt.
H	6.14	5.88 »

Beiläufig möchte ich hier noch kurz eine Reaction erwähnen, die als Erkennungsmittel des Anthranols benutzt werden kann und die von Neuem deutlich dessen Phenolcharakter erkennen lässt.

Fügt man nämlich zu einer verdünnten alkalischen Lösung des Anthranols in Wasser suspendirte Diazobenzolsulfosäure, so färbt sich die Mischung alsbald intensiv blau. Der gebildete Farbstoff lässt sich durch Ueberführen in eine in Wasser unlösliche Bleiverbindung und Zersetzen des in Alkohol suspendirten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff in ziemlich reinem Zustande gewinnen. Nach dem Abdunsten des Lösungmittels stellt der Farbstoff eine rothbraune amorphe Masse dar.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 212, 70.

In Wasser ist der Farbstoff leicht mit oranger Farbe löslich, wässerige Alkalien lösen ihn mit schön blauer Farbe.

Seine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung färbt Seide und Wolle schön orange.

Auch verschiedene andere Diazoverbindungen geben auf diese Weise mit Anthranol gelb bis roth färbende Azofarbstoffe.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

459. F. Hallgarten: Ueber Derivate des Anthranols.

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anschluss an die vorstehende Arbeit von Goldmann habe ich noch einige Reactionen von Alkylhalogenüren gegen Anthranol in alkalischer Lösung untersucht.

Dimethylanthron, $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} C_6H_4$.

Anthranol (12 g) wird mit einer Lösung von Kalihydrat (12 g in 60 ccm Wasser) und 40 g Methyljodid etwa 3½ Stunden am Rückflusskühler gekocht. In der farblosen, wässrigen Flüssigkeit ist dann ein rothes Oel suspendirt, das durch aufeinanderfolgendes Auswaschen und Kochen mit Wasser und durch Aufnehmen mit Aether gereinigt wird. Nach dem Verdunsten des Aethers fällt mit kaltem, leichtsiedendem Ligroïn in reichlicher Menge ein gelber Niederschlag aus, der, aus Benzol und wenig Ligroïn umkrystallisirt, schwach gelblich gefärbte, wasserklare Krystalle giebt.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_8O(CH_3)_2$
C	86.19	86.77	86.49 pCt.
H	6.75	6.65	6.31 »

Die Substanz schmilzt bei 93—94°, ist in Benzol und Aether leicht, in Ligroïn schwer, in kochenden Alkalien nicht löslich. Das Dimethylanthron wird, wie es die oben angegebene Constitutionsformel verlangt, von Chromsäure in Eisessig zu Anthrachinon oxydirt.

Dimethylanthracenhydrür, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} C_6H_4$.

Zur Abspaltung des Sauerstoffs aus dem Dimethylanthron wurde dasselbe (2 g) mit rothem Phosphor (1 g) und Jodwasserstoff vom spec. Gewicht 1.7 (16 g) 3½ Stunden im Rohr auf 140—150° erhitzt.

Das Reactionsproduct erstarrt beim Auswaschen mit Wasser, worauf es mit Aether aufgenommen und nach Verdunstung des letzteren aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Schöne, weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 56°, die sich in Aether, Benzol und Eisessig lösen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}$
C	92.07	92.31 pCt.
H	7.81	7.69 »
	99.88	

Dibenzylanthron, $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ C(C_7H_7)_2 \end{matrix} C_6H_4$.

In gleicher Weise wie die Einwirkung des Jodmethyls auf Anthranolalkali verläuft die des Benzylchlorids. Durch einstündiges Erhitzen von Anthranol (1 Theil) mit einer Lösung von Kalihydrat (1 Theil in 5 Theilen Wasser) und Benzylchlorid (2 Theilen) erhält man ein helles, in der wässrigen Flüssigkeit suspendirtes Oel. Das anhaftende Alkali wird durch Auswaschen mit Wasser leicht entfernt. Aether fällt aus der syrupösen Masse in grossen Mengen glänzendweisse Krystalle, die, aus Benzol umkrystallisirt, bei 217° schmelzen, in Alkalien und Ligroïn unlöslich, in Benzol schwer löslich sind. Der Analyse zufolge sind in das Anthranol zwei Benzylreste eingetreten.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_8O(C_7H_7)_2$
C	90.07	90.07	89.84 pCt.
H	6.49	6.20	5.88 »

Durch Oxydation mit Chromsäure in warmem Eisessig geht Dibenzylanthron in Anthrachinon über.

Dibenzylanthracenhydrür, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ C(C_7H_7)_2 \end{matrix} C_6H_4$.

Dasselbe entsteht bei der wie oben ausgeführten Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor im Rohr bei 190°. Es wird in ähnlicher Weise wie die entsprechende Methylverbindung gereinigt, und giebt in guter Ausbeute feine, weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 115°, die in Aether leicht, in Benzol und Alkohol weniger löslich sind.

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{24}$
C	92.70	93.21	93.33 pCt.
H	7.12	7.10	6.67 »
	99.82	100.31	

Amylhydroanthron, $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CH(C_5H_{11}) \end{matrix} C_6H_4$.

Wenn man ein Gemisch von Anthranol (10 g), Kalihydrat (10 g) in Wasser (50 ccm) und Amyljodid (44 g) etwa 8 Stunden am Rück-

flusskühler sieden lässt, so erhält man eine ebenso wie in den früheren Fällen zu reinigende syrupöse, braune Masse. Kaltes Ligroïn fällt daraus gelbliche Kryställchen, die, aus Benzol und Ligroïn gereinigt, bei 252—253° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol und Ligroïn wenig, in Aether leicht, in Eisessig gar nicht. Die verdünnten Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_9OC_5H_{11}$
C	86.11	86.24	86.36 pCt.
H	7.52	7.45	7.57 »

Aus der Ligroïnmutterlauge von der ersten Reinigung dieses Products bleibt beim Verdunsten des Ligroïns ein brauner Syrup zurück. Derselbe lässt sich durch Zersetzung einer Doppelverbindung, die er mit Pikrinsäure eingeht, reinigen, wobei eine in der Kälte erstarrende Masse entsteht, wahrscheinlich ein Isomeres des Amylanthranols.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

460. Lorenz Lucas: Ueber Anthracenhydrüre.

(Eingegangen am 1. August.)

Bei einer erneuten Untersuchung der Reductionsproducte, welche Anthracen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor liefert, habe ich gefunden, dass man durch Vermehrung des Phosphors und Erhöhung der Temperatur weitergehende Hydrüre erzeugen kann, als seinerzeit Gräbe und Liebermann[1]) erhalten haben.[2])

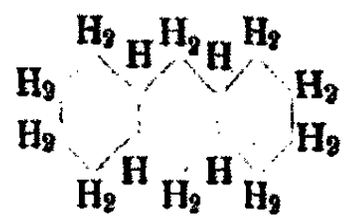
Zu dem Zweck wurde je $1^1/_2$ g reines Anthracen im zugeschmolzenen Rohr mit der gleichen Menge rothen Phosphors und etwa 8 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) 12 Stunden auf 250° erhitzt. Nachdem durch Abpressen zwischen Filtrirpapier ein öliges Product entfernt ist, stellt der Rest einen weissen Körper dar, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich ist und am besten aus Alkohol oder Aceton umkrystallisirt wird. Man

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 273.

[2]) Durch Hrn. stud. Drory habe ich auch Parallelversuche mit Chrysen anstellen lassen. Bei mehrtägiger Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) und rothem Phosphor auf dasselbe erhielt Drory ein krystallinisches, weisses Pulver, welches bei ca. 115° schmolz. Liebermann.

erhält so farblose Blättchen, die bei 88° schmelzen, bei ca. 270° sieden, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind und bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{14}H_{24}$ eines Perhydroanthracens:



ergaben.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{24}$
C	87.3	87.5 pCt.
H	13.0	12.5 »

Bemerkenswerth ist die auffallende Beständigkeit des Kohlenwasserstoffes gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung, durch welche er kaum angegriffen wird. Ebenso oxydirt er sich mit Chromsäure nicht zu Anthrachinon, sondern verbrennt nach Ueberschreitung eines bisher noch nicht untersuchten Zwischenproductes vollständig.

Erhitzt man die Röhren nur 5—6 Stunden auf 250°, so erhält man ein Product, das sich durch Absaugen und Auspressen zwischen Filtrirpapier in eine grössere Menge eines flüssigen und eine geringere Menge eines festen Kohlenwasserstoffes zerlegen lässt. Der flüssige Theil wurde aus dem Presspapier durch Aether ausgezogen, mit festem Aetzkali von Wasser und Jod befreit und über Natrium destillirt. Ein fester Siedepunkt stellte sich nicht ein, die Substanz ging vielmehr von 275—295° über. Der bei 280—285° übergehende Antheil erstarrte beim Auskühlen zum Theil zu schönen durchsichtigen Krystallen, die nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol bei 52—53° schmolzen. Das von den Krystallen befreite ölige Product ergab Zahlen, welche zwischen den Formeln der Hydrüre $C_{14}H_{20}$ und $C_{14}H_{22}$ liegen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}$	Berechnet für $C_{14}H_{22}$
C	88.61	89.36	88.42 pCt.
H	11.01	10.64	11.58 »

Wahrscheinlich hat der Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung $C_{14}H_{20}$. Dieselbe Zusammensetzung schien auch der bei 52° schmelzende Kohlenwasserstoff zu haben.

Auch diese beiden Kohlenwasserstoffe lieferten bei der Oxydation mit Chromsäure kein Anthrachinon, dagegen gehen sie, beim Ueberleiten über glühenden Bimstein, in Anthracen über.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

461. H. Sachse: Ueber Derivate des Dianthryls.

(Eingegangen am 1. August.)

In Fortsetzung meiner Versuche über das Dianthryl[1]) habe ich noch einige Derivate desselben dargestellt.

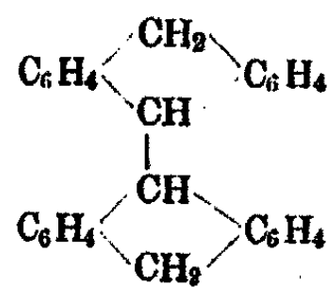
Dianthryltetrahydrür, $C_{28}H_{18}.H_4$.

2 g Dianthryl und 150 g 4procentiges Natriumamalgam wurden mit Alkohol einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus Benzol krystallisirt das Reactionsproduct in rein weissen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 248—249°.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{22}$
C	93.72	93.86 pCt.
H	6.52	6.15 »

Die Verbindung zeigt beim Sublimiren den eigenthümlichen Geruch der Hydrüre des Anthracens. Sie ist ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heissem Benzol löslich.

Dieser Körper ist also wahrscheinlich analog dem Anthracenbihydrür constituirt, indem in beiden Anthracenkernen desselben die Bindungen der Mittelkohlenstoffgruppe aufgelöst sind:



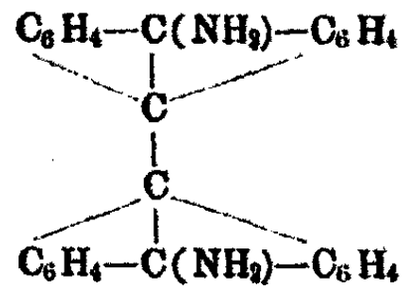
Beim Erhitzen von Dianthryl mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° wurde nur Anthracenbihydrür (Schmp. 106°) erhalten. Dieses Resultat zeigt, dass die weitere Hydrirung des Dianthryltetrahydrürs so verläuft, dass noch zwei Wasserstoffatome an die Kohlenstoffatome der Mittelgruppe treten, wodurch die beiden Anthracenkerne von einander getrennt werden.

In derselben Richtung wirkt Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Dianthryltetrahydrür. Letzteres wird dabei glatt und vollständig in Dibromanthracen verwandelt.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8Br_2$
Br	47.27	47.62 pCt.

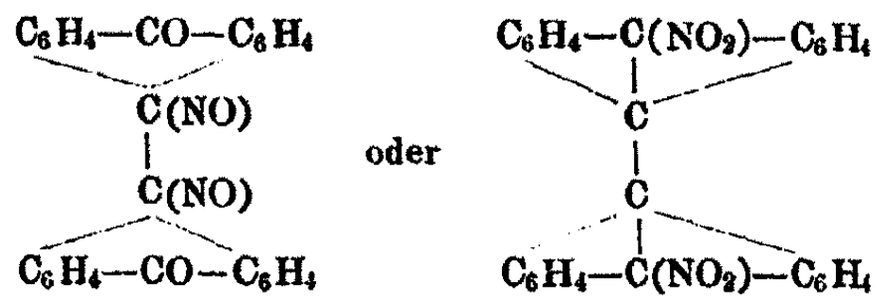
[1]) Diese Berichte XXI, 1183.

Diese leichte Spaltung des Dianthrylcomplexes liess hoffen, vom Diamidodianthryl, dessen Constitution



Gimbel[1]) nachgewiesen hat, zu einem bisher unbekannten Anthramin zu gelangen, dessen Amidogruppe sich am Mittelkohlenstoffatom befinden würde. Diese Absicht liess sich aber nicht erreichen, da bei allen Reductionsversuchen, welche das Diamidodianthryl veränderten, der Stickstoff eliminirt und nur Anthracenbihydrür erhalten wurde.

Das Diamidodianthryl entsteht durch Reduction des sogenannten Dinitrodianthryls, für welches Gimbel die beiden folgenden Formeln aufgestellt hat:



Zur Prüfung derselben stellte ich noch einige Versuche an.

Auf die kalte Lösung von Dinitrodianthryl in Schwefelkohlenstoff wirkt Brom nur spurenweise ein, fügt man dagegen zu der siedenden Lösung dieser Verbindung in Eisessig langsam und tropfenweise mit Eisessig verdünntes Brom, so scheidet sich Dibromdianthryl aus, welches man durch Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhält.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{16}Br_2$
Br	30.98	31.25 pCt.

Aus Benzol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es in lichtempfindlichen, citronengelben Blättchen, die weit über 300° schmelzen.

Diese Reaction spricht mehr für die zweite der oben angegebenen Formeln des Dinitrodianthryls.

Dichlordianthryl, $C_{28}H_{16}Cl_2$

entsteht durch einstündiges Erhitzen von Dinitrodianthryl mit Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im geschlossenen Rohr auf 180°.

Aus Eisessig umkrystallisirt bildet es goldglänzende, verfilzte Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2433.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{16}Cl_2$
C	79.12	79.44 pCt.
H	4.06	3.78 »
Cl	17.04	16.78 »

Die Verbindung ist lichtempfindlich. Sie löst sich ziemlich leicht in Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Die Lösungen zeigen eine blaue Fluorescenz.

Dieses Verhalten des Dinitrodianthryls gegen Salzsäure stimmt wenig mit dem gewöhnlicher Nitroverbindungen überein.

Da indessen einer an einem Mittelkohlenstoffatom des Anthracens befindlichen Nitrogruppe sehr wohl eigenthümliche Reactionsverhältnisse vermöge dieser besonderen Stellung zukommen könnten, so wird man gut thun, die Formeln für das Dinitrodianthryl auch jetzt noch beizubehalten.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

462. J. Ginsberg: Ueber Apiol.

(Eingegangen am 1. August.)

Vom Apiol und Isapiol habe ich seit meiner letzten Veröffentlichung [1]) noch einige weitere Verbindungen dargestellt.

Tribromapiol, $C_{12}H_{11}Br_3O_4$. Zu 1 Theil in Schwefelkohlenstoff gelöstem Apiol lässt man langsam Brom (2 Theile), ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Kühlung zufliessen, wobei sich Bromwasserstoffdämpfe entwickeln. Nachdem die ziemlich heftige Reaction beendet und der Schwefelkohlenstoff verjagt ist, wird die krystallinische Masse mit verdünntem Alkohol gewaschen und mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die neue Verbindung in farblosen flachen Nadeln, welche bei 88—89° schmelzen. Sie sind in Wasser und Alkali unlöslich, dagegen in den meisten nicht wässerigen Lösungsmitteln leichtlöslich. In conc. Schwefelsäure lösen sie sich mit violetter Farbe.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}Br_3O_4$
C	31.95	31.37 pCt.
H	2.99	2.39 »
Br	51.95	52.29 »

[1]) Diese Berichte XXI, 1192.

Die Zusammensetzung dieses Products bestätigt in willkommener Weise, dass dem Apiol eine Formel mit 12 Kohlenstoffatomen zukommt.

Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung, welche aber mit der Apiolverbindung nur isomer ist, habe ich aus Isapiol erhalten.

Tribomisapiol. $C_{12}H_{11}Br_3O_4$. Bei der Darstellung wird statt Schwefelkohlenstoff besser Eisessig als Lösungsmittel angewendet.

Während des tropfenweisen Zufliessens des Broms wird die gut gekühlte Isapiollösung mehrfach geschüttelt. Nach dem Zusatz der doppelten Menge Broms erstarrt sie unter Bromwasserstoffentwickelung zu einem hellbraunen Krystallbrei. Dieser wird mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält dann farblose glänzende Blättchen, welche bei 120° schmelzen und ungefähr dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das vorige Product besitzen. Die Ausbeute ist quantitativ.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{11}Br_3O_4$
C	31.33	31.37 pCt.
H	2.85	2.39 »
Br	52.32	52.29 »

Diese Verbindung zeigt, dass dem Isapiol in der That dieselbe Formel wie dem Apiol zukommt. Vom Isapiol habe ich auch eine Chlorverbindung auf folgende Weise erhalten:

Kocht man eine Lösung von Isapiol (1 Theil) in Benzol mit Phosphorpentachlorid (1 Theil), so färbt sich der Kolbeninhalt allmählich roth und das Phosphorpentachlorid löst sich nach und nach auf.

Nach dem Verjagen des Benzols bleibt ein grünliches Oel zurück, welches mit Wasser so lange verrieben wird, bis letzteres nicht mehr sauer reagirt. Nach mehrmaligem, tüchtigem Abpressen des zuletzt erhaltenen Kuchens und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Petroläther erhält man farblose Krystalle, die aus kleinen derben Säulen bestehen.

Die unter sich stimmenden Analysen rühren von zwei verschiedenen Darstellungen her.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{12}H_{12}O_4Cl_2$	für $C_{12}H_{14}O_4Cl_2$
C	49.54	49.56	49.47	49.14 pCt.
H	5.16	5.05	4.12	4.77 »
Cl	24.54	24.39	24.39	24.23 »

Die Analysen lassen es bisher unentschieden, ob die Verbindung ein Chloradditions- oder Substitutionsproduct des Isapiols darstellt. — Aus Apiol und Phosphorpentachlorid habe ich eine krystallinische Verbindung bisher nicht erhalten können.

Auch die früher von mir beschriebene Nitroverbindung des Isapiols habe ich der Einwirkung des Broms unterworfen.

1 Theil derselben wurde in 20 Theilen Brom durch kurze Erwärmung auf dem Wasserbade gelöst, wobei eine heftige Gasentwickelung eintritt.

Nach dem Verjagen des Broms hinterbleibt eine bräunliche Masse, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, silberglänzende dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 159° liefert, welche stickstofffrei sind.

Die Verbindung ist im Wasser und Alkali unlöslich, löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die Analyse deutet auf eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_8Br_4O_2$ hin.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8Br_4O_2$
C	23.28	25.00 pCt.
H	1.90	1.78 »
Br	65.67	66.66 »

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass ich bei der Behandlung von Isapiol mit Braunstein und Schwefelsäure eine aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 250° schmelzende Säure erhalten habe, welche mit der von Ciamician und Silber beschriebenen Säure nicht identisch ist. Ich bin mit der näheren Untersuchung derselben beschäftigt.

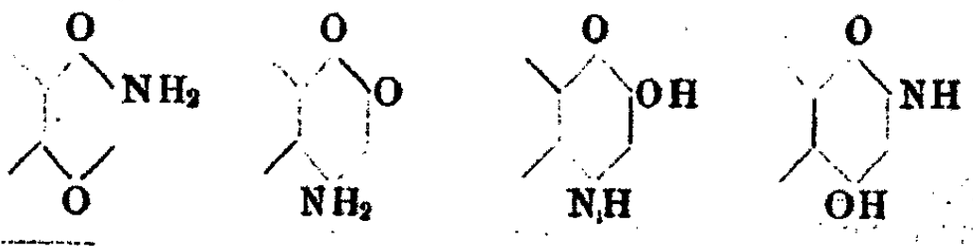
Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

463. S. Meerson: Ueber ein Isomeres des Oximidonaphtols.

(Eingegangen am 1. August.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich angeführt, dass für das Oximidonaphtol von Graebe und Ludwig[2]) verschiedene Formeln möglich sind, welche durch folgende Schemata, in denen das Zeichen  den Naphtalinkern bedeuten soll, angegeben werden:



[1]) Diese Berichte XXI, 1195.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 154, 318.

Ich bin jetzt in der Lage, wenigstens zeigen zu können, dass von demselben Diimidonaphtol, welches das Oximidonaphtol liefert, durch den gleichen Austausch von Sauerstoff gegen NH oder Hydroxyl gegen Amid ein Isomeres des Oximidonaphtols erhalten werden kann.

Zu diesem Zwecke geht man von dem von mir beschriebenen Acetamidonaphtochinon aus. Wird letzteres mit der 20fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade ungefähr eine Stunde erhitzt, so findet eine Abspaltung der Acetylgruppe statt, und aus der erkalteten, tiefrothen Lösung fällt beim Verdünnen mit viel Wasser ein gelber, flockiger Körper, welcher aus Alkohol in braunen, glänzenden Blättchen krystallisirt und der Analyse nach das freie Amidonaphtochinon darstellt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(O)_2(NH_2)$
C	69.48	69.36 pCt.
H	4.19	4.04 »
N	7.49	7.08 »

Versetzt man die Lösung des Amidonaphtochinons in concentrirter Schwefelsäure mit wenig absolutem Alkohol und dann mit Aether, so scheidet sich eine in röthlichen Nadeln krystallisirende Substanz ab, die sich als schwefelsaures Salz des Amidonaphtochinons erwies.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(O_2)(NH_2 . H_2SO_4)$
C	44.13	44.28 pCt.
H	3.82	2.32 »
S	12.54	11.84 »

Durch Zusatz von Wasser zerfällt das Salz wieder in freie Säure und ausfallendes Amidonaphtochinon.

Zum Nachweis der Isomerie des Amidonaphtochinons mit Graebe und Ludwig's Oximidonaphtol sind die Eigenschaften beider Verbindungen hier neben einander gestellt.

Oximidonaphtol	Amidonaphtochinon
a) Schmilzt bei 195°.	a) Schmilzt bei 200°.
b) Löst sich in warmer, concentrirter Schwefelsäure sofort zu Naphtalinsäure auf.	b) Bleibt bei derselben Behandlung unverändert.
c) Unlöslich in Aether.	c) Löslich in Aether.

Erhitzt man nach der von Liebermann zur gleichzeitigen Reduction und Acetylirung angegebenen schönen Methode jede dieser beiden Verbindungen für sich mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub, so geben beide Isomere eine und dieselbe Verbindung, die aus Eisessig in glänzenden, weissen Nädelchen krystallisirt. Auch

die Analyse erwies, dass die Substanzen beiderlei Herkunft die gleiche Zusammensetzung des Triacetylamidonaphtohydrochinons besitzen.

	Aus Amidonaphtochinon: Gefunden	Aus Oximidonaphtol: Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5(OC_2H_3O)_2(NHC_2H_3O)$
C	63.77	63.92	63.79 pCt.
H	5.26	5.32	4.98 »
N	4.41	4.68	4.65 »

Aus dieser Verbindung lassen sich durch Zusatz von kalter, concentrirter Schwefelsäure zwei Acetylgruppen abspalten und man gelangt aus den Verbindungen beiderlei Ursprungs zu dem eingangs erwähnten Acetamidonaphtochinon. Diese Thatsache wurde sowohl durch die Eigenschaften als durch die Analysen bestätigt.

Acetamidonaphtochinon aus Oximidonaphtol:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(O)_2NHC_2H_3O$
C	66.83	66.95 pCt.
H	4.23	4.18 »
N	6.46	6.51 »

Man kann also auf diesem Wege Oximidonaphtol in sein Isomeres überführen.

Ueber die nähere Constitution der beiden isomeren Verbindungen lässt sich indess aus diesen Thatsachen kein Schluss ziehen.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

464. A. Bistrzycki: Beiträge zur Kenntniss der Opiansäure.

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anschluss an die Arbeit des Hrn. Prof. Liebermann[1]) über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Opiansäure habe ich die Reactionen studirt, welche zwischen Opiansäure und substituirten Phenylhydrazinen, ferner zwischen Opiansäure und anderen Diamidoverbindungen stattfinden. Zur Ausführung dieser Arbeit gab die Erwägung Anlass, dass in der Opiansäure die am leichtesten zugängliche *o*-Aldehydocarbonsäure vorliegt, deren Reactionen daher als typisch für die ganze, noch wenig bekannte Klasse, ein gewisses Interesse beanspruchen dürfen.

[1]) Diese Berichte XXI, 773.

Opiansäure und *as*-Diphenylhydrazin. Diphenylhydrazonopiansäure[1]), $C_{22}H_{20}N_2O_4$. Fügt man zu einer siedenden concentrirten, wässerigen Lösung von 1 Molekül Opiansäure und 1 Molekül krystallisirtem Natriumacetat eine heisse, concentrirte, wässerige Lösung von 1 Molekül Diphenylhydrazinchlorhydrat, der man eine Spur Salzsäure zugesetzt hat, und kocht wenige Minuten, so scheidet sich sofort ein Oel aus, das beim Erkalten zu einem grünlichen Harze erstarrt. Dieses wird in ein wenig siedendem Eisessig gelöst. Die filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten reichlich gelbe Krystalle ab, welche zur Analyse noch einmal aus Benzol umkrystallisirt wurden.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{22}H_{20}N_2O_4$
C	70.42	—	—	—	70.21 pCt.
H	5.66	—	—	—	5.32 »
N	—	7.98	7.63	7.46	7.45 »

Die neue Verbindung ist demnach aus einem Molekül Opiansäure und einem Molekül Diphenylhydrazin unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden. Da sie in verdünnter Sodalösung leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt wird, also Säurenatur besitzt, kann der Wasseraustritt nur zwischen der Aldehydgruppe der Opiansäure und dem Diphenylhydrazin erfolgt sein. Die Verbindung besitzt also die Formel:

$$(CH_3O)_2 . C_6H_2 < \begin{matrix} COOH \\ CH=N-N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

Die Diphenylhydrazonopiansäure krystallisirt aus Eisessig in gelben Krystallen, die nach vorherigem Erweichen bei 171—172° schmelzen. Sie ist in der Hitze leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, ziemlich leicht löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. In verdünnten Alkalilösungen löst sie sich mit gelber Farbe leicht auf; auch in kalter concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich. Die zuerst gelbbraune Lösung färbt sich schnell tiefgrün.

Das Calciumsalz wird durch Zusatz von Calciumchlorid zu der schwach ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten. Es krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem es schwer löslich ist, in schimmernden Blättchen, welche 8 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie, bei 120° getrocknet, völlig verlieren.

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{19}N_2O_4)_2Ca + 8H_2O$
H_2O	15.68	15.42 pCt.

Das wasserfreie Salz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{19}N_2O_4)_2Ca$
Ca	5.11	5.03 pCt.

[1]) Nomenclatur nach E. Fischer, diese Berichte XXI, 984.

Diphenylhydrazonnitroopiansäure, $C_{22}H_{19}N_3O_6$, wurde in analoger Weise wie die entsprechende Opiansäureverbindung dargestellt; nur wurde die doppelte Menge Natriumacetat angewendet. Das zuerst ausgeschiedene braunrothe Harz wird in möglichst wenig Alkohol in der Hitze gelöst. Nach einigem Stehen scheidet die erkaltete Flüssigkeit in reichlicher Menge prachtvolle, glänzende, orangefarbene, kleine Prismen ab, die zur Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und bei 115° getrocknet wurden.

	Gefunden		Ber. für $C_{22}H_{19}N_3O_6$
C	62.89	—	62.71 pCt.
H	4.72	—	4.51 »
N	—	9.92	9.98 »

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle enthalten Krystallalkohol, den sie sehr rasch schon beim Liegen an der Luft verlieren. Die trockene Substanz schmilzt bei 217°. Sie ist in der Hitze leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, Alkohol, schwer löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Concentrirte Schwefelsäure wird durch eine Spur Diphenylhydrazonnitroopiansäure tiefblau gefärbt; die Farbe geht in grün über und verschwindet endlich ganz.

Das Calciumsalz krystallisirt in schönen, rothen, mikroskopischen Nadeln, die beim Trocknen Krystallwasser verlieren und dabei braunroth werden.

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{18}N_3O_6)_2Ca$
Ca	4.62	4.55 pCt.

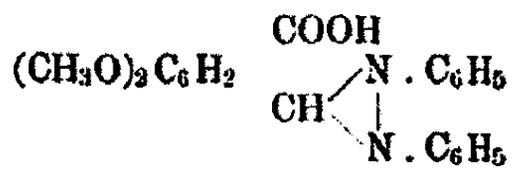
Opiansäure und Hydrazobenzol. Wesentlich anders als das asymmetrische Diphenylhydrazin verhält sich das isomere, symmetrische Diphenylhydrazin, das Hydrazobenzol, der Opiansäure gegenüber.

Opianylhydrazobenzol, $C_{22}H_{20}N_2O_4$. Heisse, concentrirte, alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Opiansäure und Hydrazobenzol werden einige Augenblicke mit einander gekocht. Beim Stehenlassen der Flüssigkeit scheiden sich weisse, blättrige Krystalle ab, welche aus Benzol umkrystallisirt, bei 186—188° schmelzen. Sie sind ziemlich löslich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, fast unlöslich in Aether und Ligroïn. Zur Analyse wurden sie zweimal aus Benzol umkrystallisirt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{22}H_{20}N_2O_4$
C	69.97	—	70.21 pCt.
H	5.45	—	5.32 »
O	—	7.58	7.45 »

Die Verbindung entsteht also durch Austritt eines Moleküls Wasser aus einem Molekül Opiansäure und 1 Molekül Hydrazobenzol.

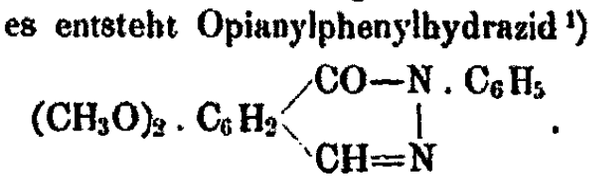
Demnach würde man erwarten können, dass sie die Constitutionsformel:



besitzt; das ist aber nicht der Fall, da die Verbindung keine Säure ist. Sie löst sich weder in den Alkalicarbonaten noch in verdünnten Alkalien. Auch die Constitutionsformel

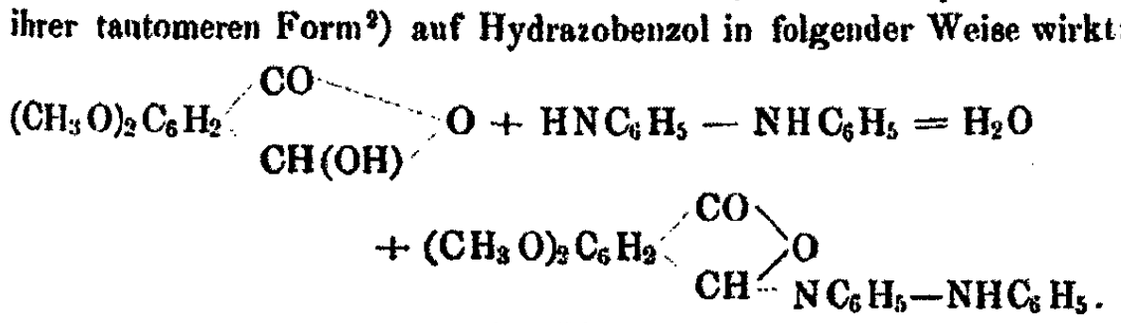
$$(CH_3O)_2 . C_6H_2 < \begin{matrix} CO . N(C_6H_5) . NH\,C_6H_5 \\ CHO \end{matrix}$$

ist für das Opianylhydrazobenzol nicht wahrscheinlich, da dann die vorhandene Aldehydgruppe gegen Hydroxylamin oder Phenylhydrazin reagiren sollte. Thatsächlich konnte ich aber eine derartige Einwirkung unter gewöhnlichen Bedingungen nicht konstatiren. Erhitzt man dagegen Opianylhydrazobenzol in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin im Rohr auf 140°, so wird der Hydrazobenzolrest durch den Phenylhydrazinrest verdrängt und noch 1 Molekül Wasser abgespalten und es entsteht Opianylphenylhydrazid [1])



Man könnte endlich vermuthen, das Hydrazobenzol sei durch die Einwirkung der Opiansäure in Benzidin übergeführt worden und dies sei mit der Säure in Reaction getreten. Dass dies nicht der Fall ist, beweist das unten beschriebene, aus Opiansäure und Benzidin direct erhaltene Product, welches ganz verschieden von dem Opianylhydrazobenzol ist.

Die Entstehung und die Eigenschaften des letzteren lassen sich indessen leicht erklären, wenn man annimmt, dass die Opiansäure in ihrer tautomeren Form [2]) auf Hydrazobenzol in folgender Weise wirkt:



Nitroopiansäure und Hydrazobenzol gegen einander zur Reaction zu bringen, gelang mir nicht; ebenso wenig wirkten Trinitrohydrazobenzol und Opiansäure auf einander ein.

[1]) Liebermann, diese Berichte XIX, 764.

[2]) Liebermann, diese Berichte XIX, 2284 und Liebermann und Kleemann, diese Berichte XIX, 2288.

Es wäre recht erwünscht gewesen, statt des Hydrazobenzols ein anderes secundäres, symmetrisches Hydrazin mit Opiansäure zu condensiren, um zu erfahren, ob die gleiche abnorme Reaction wie beim Hydrazobenzol eintreten würde. Der Versuch wurde auch mit dem leicht zugänglichen *s*-Allylphenylhydrazin[1]) gemacht; doch liess sich das entstehende Product nicht rein erhalten.

Opiansäure und Benzidin. Die Benzidylopiansäure, $C_{32}H_{28}N_2O_8$, wird erhalten, wenn man die siedenden, wässrigen Lösungen von Opiansäure (2 Molekül) und Benzidin (1 Molekül) zusammengiesst und kurze Zeit kocht.

Der sich ausscheidende weisse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Alkohol ausgekocht, bei 120° getrocknet und direct analysirt, wobei sich ergab, dass die Benzidylopiansäure durch Austritt zweier Moleküle Wasser aus zwei Molekülen Opiansäure und einem Molekül Benzidin entstanden ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{28}N_2O_8$
C	67.93	67.61 pCt.
H	5.22	4.93 »
N	5.27	4.83 »

Die Benzidylopiansäure ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Nur aus siedendem Nitrobenzol lässt sie sich umkrystallisiren, färbt sich dabei aber ziemlich stark. Bei 320° schmilzt sie noch nicht.

Gegen Alkalien verhält sie sich ähnlich der Anilidoopiansäure[2]). In kalter Sodalösung oder in kalten verdünnten Aetzalkalien löst sie sich nicht, leicht dagegen in der Hitze. Aus dieser Lösung wird sie durch Essigsäure unverändert wieder ausgefällt.

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man nur 1 Molekül Opiansäure auf 1 Molekül Benzidin wirken lässt. Wie der Anilidoopiansäure kann man ihr zwei verschiedene Constitutionsformeln zuschreiben.

Opiansäure und Harnstoff. Wie der Benzaldehyd verbindet sich auch die Opiansäure mit Harnstoff.

Opianharnstoff. Zu einer heissen, wässrigen Lösung von Opiansäure (1 Molekül) wurde eine heisse Lösung von Harnstoff (1 Molekül) gesetzt. Nach einigem Stehen erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei weisser, zu dicken Büscheln vereinigter Nadeln; dieselben wurden aus heissem Wasser, in dem sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 259° unter Zersetzung. Die

[1]) E. Fischer und Knövenagel, Ann. Chem. Pharm. 239, 204.
[2]) Liebermann, diese Berichte XIX, 2284.

Substanz ist in heissem Alkohol schwer löslich, in den anderen Lösungsmitteln fast unlöslich. Die Analyse der bei 115° getrockneten Verbindung ergab, dass sie aus einem Molekül Opiansäure und einem Molekül Harnstoff unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden ist.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5N_2$
C	52.08	—	52.38 pCt.
H	5.01	—	4.76 »
N	—	11.08	11.11 »

In kalter Sodalösung ist der Opianharnstoff unlöslich; beim Erwärmen löst er sich leicht darin, ebenso wie in kalter Kalilauge. Bei Säurezusatz zu der alkalischen Lösung fällt die Substanz jedoch nicht wieder heraus. Auch dieser Verbindung kann man verschiedene Constitutionsformeln zuertheilen. Ein zweites Molekül Wasser aus ihr abzuspalten, gelang nicht.

Symmetrischer Diphenylharnstoff oder dessen Thioderivat gaben mit Opiansäure keine analogen Condensationsproducte.

Opiansäure und *o*-Toluylendiamin. In der Erwartung, dass die *o*-Diamine in ähnlicher Weise wie das Phenylhydrazin auf Opiansäure wirken würden, nämlich unter Austritt von zwei Molekülen Wasser:

$$(CH_3O)_2 . C_6H_2 < \begin{matrix} COOH \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} HNH \\ H_2N \end{matrix} > C_6H_3 . CH_3 = 2\,H_2O$$

$$+ (CH_3O)_2 . C_6H_2 < \begin{matrix} CO-NH \\ CH=N \end{matrix} > C_6H_3 . CH_3$$

habe ich die Reaction zwischen Opiansäure und *o*-Toluylendiamin zu studiren versucht. Die Vorgänge verlaufen hierbei aber keineswegs so einfach wie bei Anwendung von Phenylhydrazin.

Toluylenopiamin: 11 g Opiansäure (1 Molekül) in möglichst wenig Wasser gelöst, wurden in der Siedhitze mit einer Lösung von 10 g salzsaurem *m*-*p*-Toluylendiamin (1 Molekül) und 15 g krystallisisten Natriumacetat (2 Molekül) unter Umschütteln versetzt. Aus der lebhaft aufkochenden Lösung schied sich anfangs ein orangefarbener Niederschlag aus, der aber sehr bald zu einer bräunlichgelben, harzigen Masse zusammenschmolz. Nach kurzem Kochen liess man etwas erkalten, wobei sich das Harz an die Kolbenwandung fest ansetzte, goss die fast klare Lösung von dem Harze ab, kochte dieses nochmals mit Wasser aus und löste es durch Digeriren mit siedendem absolutem Alkohol. Aus dieser Lösung krystallisirt nach 24-stündigem Stehen eine zunächst gelblich gefärbte Verbindung, die abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wurde.

Zur Analyse wurde sie erst mit kleinen Mengen Alkohol mehrmals ausgekocht, wodurch sie weiss wurde, dann aus absolutem Alkohol, in dem sie äusserst schwer löslich, umkrystallisirt.

Die Analysen von Substanzproben aus verschiedenen Darstellungen ergaben gut unter sich stimmende Werthe,

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C	64.05	63.88	63.86	—	pCt.
H	5.05	4.99	4.94	—	»
N	9.68	9.49	9.64	9.72	»

aus denen sich aber eine einfache Formel nicht gut berechnen lässt.

Das Toluylenopiamin ist ein weisser, in ganz kleinen Nadeln krystallisirender Körper, schmilzt unter Zersetzung bei 242—243°, ist fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Benzol, Aether; ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, Aceton, Chloroform. Es ist in Säuren und in Alkalien leicht löslich.

Zur Aufklärung seiner Natur wurde das Toluylenopiamin in eine Anzahl von Derivaten übergeführt, ohne dass das erstrebte Ziel bis jetzt erreicht worden wäre, da die erhaltenen Substanzen sich ausserordentlich schwer völlig rein darstellen lassen.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

465. G. Jellinek: Reindarstellung von Flavopurpurin.

(Eingegangen am 1. August.)

Aus verschiedenen Alizarinfabriken stammendes, zum Theil als rein bezeichnetes, Flavopurpurin erwies sich als durchwegs recht unrein. Zahlreiche Reinigungsversuche lieferten stets Producte, deren Analysenzahlen von der Theorie beträchtlich abwichen und namentlich in Folge beigemischter Bioxyanthrachinone zu hohe Kohlenstoffzahlen lieferten. Vermittelst des nachfolgenden Verfahrens gelingt es, fast die Gesammtmenge des in dem Handelsproducte enthaltenen Flavopurpurins verhältnissmässig leicht in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass aus der alkalisch-alkoholischen oder alkalisch-wässrigen Lösung des technischen Productes durch Bleiacetat zuerst nur Flavopurpurin in Form eines rothbraunen Bleisalzes fällt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird Letzteres unter Verlust der Hälfte seines Bleigehaltes in ein etwas heller roth-

braun gefärbtes Bleisalz verwandelt, während die übrigen in dem Handelsproducte enthaltenen Oxyanthrachinone aus ihren Bleisalzen durch Kohlensäure in Form weisser oder ganz hellgelber Flocken ausgeschieden werden. Das ursprüngliche Bleisalz des Flavopurpurins ist nur in Kali und Natron, nicht in Ammoniak löslich; das durch Einleiten von Kohlensäure erzielte saurere Salz löst sich auch in Ammoniak.

Bei der Reinigung verfährt man folgendermassen:

500 g pulverisirtes technisches Product wurden in ca. 3 Litern heissem Wasser suspendirt, Kali bis eben zum Eintritte alkalischer Reaction hinzugefügt und filtrirt. Die Lösung wird mit Wasser auf ca. 15 Liter verdünnt, in einem offenen Kessel zum Sieden erhitzt und unter lebhaftem Umrühren Bleiacetat-Lösung so lange hinzugefügt, bis eine Probe des Filtrats mit Bleiacetat versetzt einen Niederschlag giebt, der nach dem Einleiten von Kohlensäure nur noch ganz hell ledergelb gefärbt ist von Spuren noch darin enthaltenen Flavopurpurinbleisalzes. Bei dem von mir untersuchten Flavopurpurin erforderten zur Erreichung dieses Punktes 500 g Substanz, 550 g krystallisirtes Bleiacetat. Das gefällte Flavopurpurinblei wird auf Spitzbeuteln abfiltrirt und 24 Stunden abtropfen gelassen. Da sich hierbei die Poren der Beutel verstopfen und dadurch das Auswaschen verhindert wird, so werden nun die Beutel an ihrem offenen Ende zugeschnürt und im Kupferkessel wiederholt mit Wasser unter Vermeidung wallenden Siedens ausgekocht, bis das Waschwasser nur mehr hellrosa gefärbt erscheint. Der Spitzbeutelinhalt wird dann etwas abgepresst, das Bleisalz unter Alkohol durch Schwefelsäure zersetzt und durch mässig verdünnten Alkohol heiss vom schwefelsauren Blei getrennt. Aus der entsprechend eingeengten alkoholischen Lösung entfernt man vorsichtshalber die erste Ausscheidung, und lässt dann den Rest auskrystallisiren. Die Analysen ergaben nun nur noch einen um etwa 0.3 pCt. zu hohen Kohlenstoffgehalt. Vollständig zufriedenstellende Zahlen erhält man aber nach dem Umkrystallisiren dieser Substanz aus siedendem Wasser, worin Flavopurpurin im frisch gefällten Zustande beträchtlich löslich ist.

Das bei 145° getrocknete Product ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8O_5$
C	65.56	65.51	65.62 pCt.
H	3.27	3.00	3.12 »

Zum Zwecke der Reinigung kleinerer Gewichtsmengen des technischen Productes (bis zu 50 g) kann man statt der wässrigen eine alkoholisch-alkalische Lösung zur Bleifällung verwenden. Die erforderlichen Filtrationen sowie das Auskochen des Bleiniederschlages mit Alkohol lassen sich dann sehr viel schneller durchführen. Das Fällen muss in entsprechend verdünnter Lösung geschehen und erfordert daher auf 50 g Ausgangsproduct immerhin 3—4 Liter Alkohol.

Aus der vom Flavopurpurinblei abgelaufenen, tiefrothen wässrigen Flüssigkeit scheiden sich nach einigem Stehen oder entsprechender Concentration prächtige, rubinrothe Nadeln in reichlicher Menge aus. Dieselben geben mit Säure übergossen ein Haufwerk gelber in Alkohol schwerlöslicher Nadeln. Um diese Verbindung rein zu erhalten, wird sie heiss in Alkohol gelöst und mit Bleiacetat-Lösung versetzt, solange noch ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag entsteht. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten ein Aggregat hellgelber, seidenglänzender Nadeln des freien Oxyanthrachinons aus, welche bei 130° getrocknet, die nachfolgenden Zahlen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_8O_4$
C	69.95	69.83	70.00 pCt.
H	3.73	3.50	3.33 »

Die Substanz ist in kaltem Barytwasser nur schwer löslich, leichter in siedendem, aus dem sie beim Erkalten in rothen Nadeln auskrystallisirt. In Kalkwasser ist das Product selbst beim Erhitzen kaum löslich. Sowohl diese Eigenschaften als auch das sonstige Verhalten und die Analysen zeigen daher, dass diese Substanz Anthraflavinsäure ist.

Das von mir untersuchte technische Flavopurpurin enthielt ca. 70 pCt. an reinem Flavopurpurin. Der Rest besteht zum grössten Theils aus Anthraflavinsäure.

Der Nachweis so grosser Mengen Anthraflavinsäure im technischen Flavopurpurin zeigt, dass die aus der Anthrachinondisulfosäure beim Verschmelzen mit Kali zuerst entstehende Anthraflavinsäure nach dem gegenwärtigen Schmelzverfahren nur ungenügend zu Flavopurpurin oxydirt wird.

Für die Technik dürfte sich daher hieraus der Fingerzeig ergeben, entweder durch verstärkte Oxydation für bessere Vollendung der Reaction zu sorgen, oder falls dies unthunlich ist, die Anthraflavinsäure, welche für die Färberei ja absolut werthlos ist, durch geeignete Behandlung vom Flavopurpurin, bevor dasselbe in den Handel kommt, abzutrennen und sie dann von Neuem für sich auf Farbstoff zu verarbeiten.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

466. C. Liebermann: Ueber die Spectra der Aether der Oxyanthrachinone.

(Eingegangen am 1. August.)

Die Aether der Oxyanthrachinone, welche ich gemeinschaftlich mit Dr. Jellineck[1]) untersucht habe, zeigen, wie wir damals schon beiläufig mittheilten, ähnliche spektroskopische Beziehungen zu ihren respektiven nicht ätherificirten Grundformen, wie die, welche früher von Kostanecki und ich für die Methylhomologen festgestellt haben. Hr. Dr. F. W. Schmidt hat nun die Güte gehabt, im Laboratorium des Hrn. Dr. Gerhard Krüss in München die Spectra dieser Aether genauer zu messen, und erlaube ich mir, die von ihm mir übergebenen Resultate, welche auch für etwas weitere Kreise von Interesse sein dürften, tabellarisch, unter Beifügung der z. Th. früher gemessenen Spectra der Grundformen, hier zusammenzustellen.

Die Spectra beziehen sich auf die Lösungen in kalter concentrirter Schwefelsäure, die Zahlen bedeuten Wellenlängen in Millionteln eines Millimeters unter Zugrundelegung der Ångström'schen Werthe.

Alizarin		605	493
Alizarinmonoäthyläther		598	487
Anthraflavinsäure	495	463	
Anthraflavinsäuredimethyläther	501	473	(437 äusserst schwach)
Anthraflavinsäurediäthyläther	504	477	(439 » »
Chinizarin	551	509	(483 schwach)
Chinizarinmonoäthyläther	564	520	(484 »
Chinizarindiäthyläther	577	535	(494 »
Isounthraflavinsäure		540	(494 unscharf)
Isoanthraflavinsäurediäthyläther		505	(492 »
Flavopurpurin		533	495
Flavopurpurindiäthyläther		542	501
Anthragallol	525	492	
Anthragallolmomoäthyläther	um 515 (nicht scharf messbar)		
Anthragalloldiäthyläther[2])	» 515 » » »		
Rufigallussäure		576	532
Rufigallussäuretriäthyläther		579	545

Nähere Details wird Hr. Dr. Schmidt gelegentlich an anderer Stelle mittheilen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1164.

[2]) Der Schmelzpunkt dieses Aethers ist (diese Berichte XXI, 1170) in Folge eines Druckfehlers zu 198° statt 138° angegeben.

467. C. Liebermann: Kleine Laboratoriumsapparate.

(Eingegangen am 1. August.)

1. Apparat zur Kalischmelze. (Hierzu Fig. 1.) Für die Kalischmelze erwiesen sich Schalen aus Nickel ganz vorzüglich geeignet. Behufs Erhitzung der Schmelze ist die Schale federnd in den aufgebogenen Ring des kupfernen Bades eingesetzt, welches dem constanten Trockenapparat von Vict. Meyer nachgebildet ist. Ein zweiter Rohrstutzen im Deckel des Bades dient zum Einsetzen eines

Fig. 1.

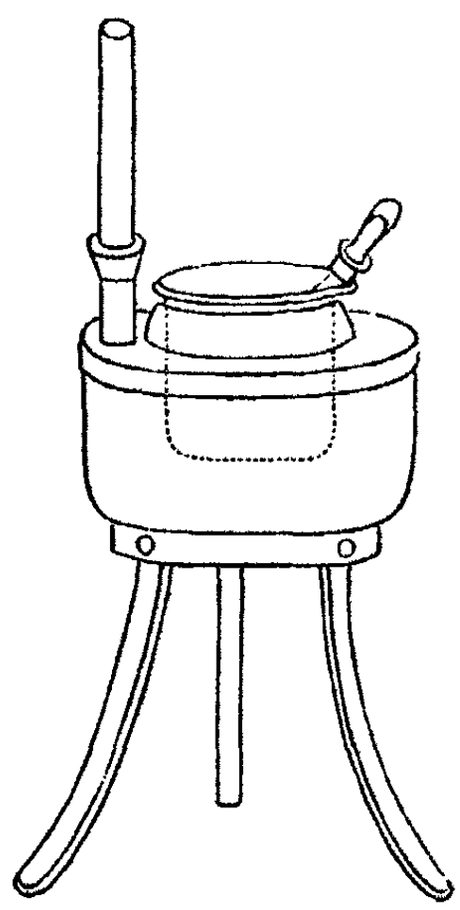
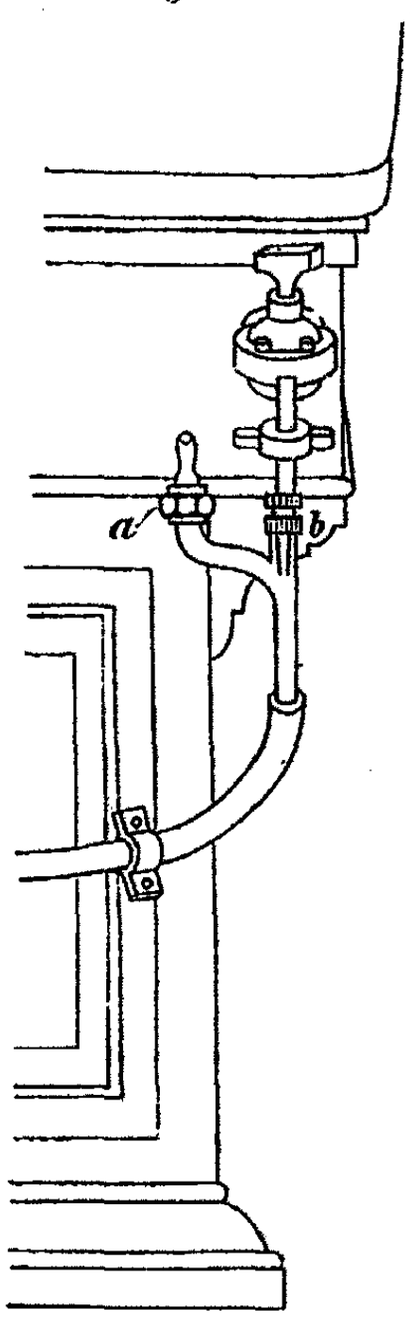


Fig. 2.



Kühlrohrs. Das Bad kann mit hochsiedenden Substanzen: Naphtalin, Anthracen, Anthrachinon u. A. beschickt und die Schmelze dadurch bei der Siedetemperatur dieser Verbindungen ausgeführt werden. Die Schmelze kann man fast ohne zu rühren sich selbst überlassen. Mein Assistent Hr. Dr. Bergami, hat auf meinen Wunsch einige Schmelzen

mit dieser Vorrichtung ausgeführt. Anthrachinonsulfosäure verschmolz sich mit Kali sehr gut im Dampfe des siedenden Naphtalins; Benzolsulfo-, Naphtalinsulfo-, Anthracensulfosäure verschmolzen nicht im Naphtalindampf, wohl aber sehr gut im Anthracendampf. Anthrachinondampf wird man daher nur in extremen Fällen zu benutzen genöthigt sein.

2. Exsiccator für lichtempfindliche Substanzen. Organische Substanzen sind viel lichtempfindlicher, als man gemeinhin annimmt; grössere Präparatensammlungen haben darunter sehr zu leiden. Auch Analysensubstanzen werden, namentlich wenn sie noch nicht völlig trocken in den Exsiccator kommen, oft sichtlich, oft auch dem Analysirenden weniger auffallend, dennoch vom Licht geschädigt, worunter auch die Analysenzahlen leiden. Bei meinen Arbeiten über Amidonaphtole, Anthrarobin, die Leukoverbindungen u. A. war mir dieser Umstand vielfach störend. Exsiccatoren aus dickem, braungelbem Glase derselben Art, wie es zu den Scheiben der photographischen Dunkelkammern benutzt wird, haben sich mir recht gut bewährt. Auch Trichter, Deckplatten und Krystallisationsschalen aus demselben Glase leisten oft gute Dienste.

3. Anbringung der Wasserstrahlpumpen. (Hierzu Fig. 2.) Bei der Neueinrichtung der Laboratorien der technischen Hochschule habe ich vernickelte Wasserstrahl- (Filtrir-)Pumpen einfachster Construction an jeder Schmalseite der Arbeitstische (zu 4 Plätzen) so anbringen lassen, dass sie in fester Verschraubung mit einem unterhalb der Tischplatte hervortretenden Wasserhahn stehen und andererseits durch ein Bleirohr mit dem Entwässerungssystem des Laboratoriums fest verlöthet sind. Diese Einrichtung hat sich in den 4 Jahren ihrer Benutzung sehr gut bewährt; sie vermeidet jede Beschmutzung der Arbeitsräume, die bei losen Strahlpumpen fast unvermeidlich ist. Auch die Pumpen haben sich so sehr gut gehalten und in der ganzen Zeit keine andere Reparatur erfordert als die gelegentliche (vor Beginn jedes Semesters) Auswechselung des Rückschlagsventils, das aus einem einfachen Kautschuckplättchen besteht, und das durch Lösung der Schraubenmutter *a* leicht zugänglich ist. Desgleichen gestattet die Schraube bei *b* die Ausflussspitze zu reinigen, falls dies einmal nöthig ist.

468. H. Sachse: Ueber die Configuration des Benzolmoleküls.

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

Von den drei gegenwärtig noch in Betracht kommenden Benzolformeln von Kekulé, Ladenburg und Claus besitzt die erste die grösste Wahrscheinlichkeit. Der einzige gegen dieselbe erhobene Einwand ist der, dass sie mehr als drei Disubstitutionsproducte zulasse. Kekulé nahm daher an, dass unsere graphische Darstellungsweise nur eine unvollkommene Wiedergabe der hier vorliegenden Verhältnisse gestatte, so dass eine Lösung dieses Conflictes nur von einer räumlichen Deutung unserer Formeln zu erwarten wäre. Die im folgenden aufgestellte Configuration, aus der sich alle Eigenthümlichkeiten des Benzolmoleküls mit Nothwendigkeit ergeben, lässt diese Vermuthung als gerechtfertigt erscheinen.

Als Voraussetzungen liegen dem folgenden die Hypothesen von vant'Hoff und Wislicenus zu Grunde. Nun hat aber bereits Lossen[1]) hervorgehoben, dass jene Hypothesen nothwendigerweise zu bestimmten Annahmen über die Gestalt der Atome führen, worin ihm Wislicenus[2]) vollkommen beistimmt. Ich kann daher von folgenden Sätzen ausgehen:

Das Kohlenstoffatom besitzt, gleichviel wie es im übrigen gestaltet sein mag, vier Punkte von grösster gleicher Entfernung vom Mittelpunkte, die in den Ecken eines regulären Tetraëders liegen, und nach denen die vier Affinitätskräfte gerichtet sind. Diese Punkte mögen daher als Affinitätspunkte bezeichnet werden. Eine n-fache Bindung zweier Kohlenstoffatome bedeutet soviel als eine solche Berührung, bei der sie n-Affinitätspunkte gemein haben. Ein einfach gebundenes Atompaar befindet sich daher in Ruhelage, wenn die beiden Schwerpunkte und der gemeinsame Berührungspunkt (Affinitätspunkt) in einer Geraden liegen, ein doppelt gebundenes Atompaar, wenn die beiden Schwerpunkte und die gemeinsame Kante in einer Ebene liegen.

Aehnlich, wie dem Kohlenstoffatom das Tetraëder, liegen auch den Atomen der übrigen Elemente gewisse durch Zahl und Lage der Affinitätspunkte bestimmte geometrische Ideale zu Grunde.

Man erfährt demnach, was eine jede der drei Benzolformeln im Sinne dieser Anschauungen gedeutet sagt, wenn man die Ecken von sechs gleichen regulären Tetraëdern entsprechend den in den einzelnen Formeln ausgesprochenen Forderungen verbindet. Dies führt aber bei allen drei Formeln zu Systemen, die den zu stellenden Anforderungen nicht genügen. Abgesehen von anderen Unvollkommenheiten lässt insbesondere kein System erkennen, warum gerade der sechsgliedrige

[1]) Diese Berichte XX, 3306.
[2]) Diese Berichte XXI, 581.

Ring vor allen anderen durch Leichtigkeit der Bildung, Stabilität und durch die Fähigkeit, sich zu Gruppen von mehreren Ringen zu condensiren, ausgezeichnet ist, keines giebt Aufschluss, warum diese Condensation gerade so erfolgen muss, dass je zwei zusammenhängende Ringe zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben. Dies alles sind aber Thatsachen, die mit der Aneinanderfügung der Kohlenstoffatome im Benzolmolekül offenbar im engsten Zusammenhange stehen.

Wir müssen daher annehmen, dass hier die Atome in einer von der gewöhnlichen abweichenden Weise mit einander verbunden sind. Es leuchtet auch ein, dass die Gesetze der molekularen Statik bei jenen Atomcomplexen, die man als »Kerne« bezeichnet, Modificationen erleiden werden. Man ist daher nicht berechtigt, jene Bindungsweisen, die man aus dem Verhalten der Kohlenstoffatome in offenen Ketten erschloss, auch für diese Atomgruppirungen als die einzig möglichen gelten zu lassen.

Zur Rechtfertigung unserer auf diese Anschauungen gegründeten Benzolconfiguration sei noch auf das in folgenden Sätzen niedergelegte Hauptergebniss der neuesten Experimentaluntersuchung v. Baeyer's [1]) hingewiesen:

»Aus diesem Grunde glaube ich, dass die Terephtalsäure eine Constitution besitzt, die durch keine der bisherigen Theorien erklärt wird . . .« Die Di- und Tetrahydrosäure tragen durchaus den Charakter ungesättigter fetter Säuren an sich, die Terephtalsäure ist dagegen im höchsten Grade beständig. Verschwunden ist die Aufnahmefähigkeit für Halogene, verschwunden ist die leichte Oxydirbarkeit, welche doch durch den Hinzutritt einer dritten doppelten Bindung verstärkt werden musste, da die Dihydrosäure schneller oxydirt wird als die Tetrahydrosäure. Hieraus folgt, dass die Terephtalsäure keine doppelten Bindungen im gewöhnlichen Sinn enthalten kann.«

In der That werden wir an unserem Benzolmolekül derartige für die aromatischen Kerne charakteristische, durch keine der bisherigen Theorien darstellbare Bindungsweisen vorfinden, die dann dazu führen, die gewöhnlichen Doppelbindungen als speciellen Fall von »Kantenbindungen« aufzufassen.

Die von mir angenommene Gestalt des Benzolmoleküls lässt sich am besten durch ein Modell [2]) wiedergeben, welches man leicht auf

[1]) Ann. Chem. Pharm. 245, 120. Die Ansichten indessen, zu denen A. v. Baeyer auf Grund dieser Ergebnisse gelangt, dürften mit den allgemein geltenden, Kräfte betreffenden Vorstellungen schwer vereinbar sein.

[2]) Da selbst die klarste Beschreibung dieser räumlichen Verhältnisse keinen genügenden Ersatz eines Modelles zu bieten vermag, Zeichnungen andererseits höchst complicirt ausfallen würden, so ist im Interesse möglichster Kürze alles folgende unter der Voraussetzung dargestellt, dass der geehrte Leser die weiteren Erörterungen durchweg am Modell verfolgt.

folgende Weise erhält. An einem Octaëdermodell (aus Carton) entfernt man zwei parallel liegende Dreiecke und befestigt auf jedem der sechs übrigen Dreiecke ein reguläres Tetraëder so, dass die ersteren die Grundflächen der aufsitzenden Tetraëder bilden. Die sechs Tetraëder stellen die sechs Kohlenstoffatome dar. An den freien Ecken hat man sich die Wasserstoffatome haftend zu denken. Die Verbindungslinie der Mittelpunkte jener beiden freigebliebenen Grenzflächen des octaëdrischen Hohlraums möge als die »Axe« dieses ganzen Körpers bezeichnet werden.

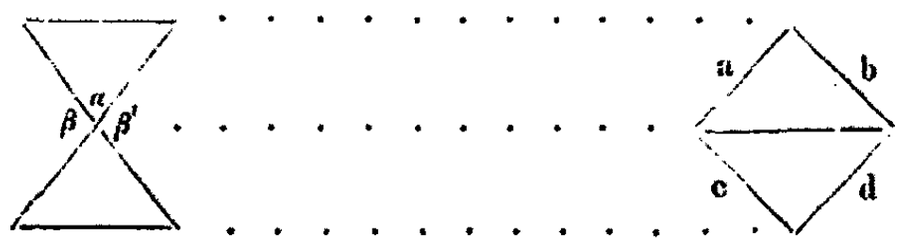
Ein Blick auf dieses Modell lässt erkennen, dass in unserem Benzolmolekül drei Affinitäten eines jeden Kohlenstoffatoms in solcher Weise von den beiden Nachbaratomen in Anspruch genommen sind, dass eine normale Bindung anderer Elemente durch dieselben ohne Aenderung des Systems nicht stattfinden kann. Ist daher diese Configuration die wahre, dann ist die Benzolformel Kekulé's allen anderen vorzuziehen, da sie die thatsächlichen Verhältnisse so vollkommen ausdrückt, als es überhaupt mit Hülfe unserer Formeln möglich ist.

Die Synthese aus Acetylen ist leicht verständlich. Bei der Temperatur, bei der das Benzol entsteht, ist eine der drei Kohlenstoffbindungen des Acetylens aufgelöst, so dass sich das Benzol durch directes Zusammentreten der Acetylenmoleküle bilden kann. Warum bei dieser Condensation gerade ein sechsgliedriger Ring entsteht, und warum dieser gerade die Gestalt unseres Systems annehmen soll, erklärt sich aus folgendem:

Der nach unserem System gebaute sechsgliedrige Ring ist der stabilste von allen möglichen aus beliebig vielen Kohlenstoffatomen in beliebiger Weise gebildeten Ringen, weil nur in ihm jedes Kohlenstoffatom so mit jedem seiner beiden Nachbaratome verbunden ist, dass es sich in Gleichgewichtslage befindet. und weil zugleich periodische Bewegungen einzelner Kohlenstoffatome in demselben nicht möglich sind, das System sich vielmehr nur als Ganzes bewegen kann.

Das letztere erkennt man sofort am Modell, das erstere ist leicht zu beweisen. Zwei Kohlenstofftetraëder nämlich, die eine Kante gemeinsam haben, befinden sich in Gleichgewichtslage, wenn die beiden in Fig. 1 mit β und β' bezeichneten Winkel, welche jene gemeinsame Kante zum Scheitel haben, gleich sind.

Fig. 1.



In diesem Falle beträgt die Grösse eines solchen Winkels $\beta = \frac{360^0 - 2 . \alpha}{2}$; der Tetraëderkantenwinkel ist bekanntlich gleich $70^0\ 32'$; setze ich diesen Werth für α ein, so erhalte ich $\beta = \beta' = 109^0\ 28'$. Dies ist aber genau die Grösse eines Octaëderkantenwinkels. Da nun, wie wir wissen, an unserem Modell der von lauter Tetraëderdreiecken begrenzte innere Hohlraum die Gestalt eines Octaëders hat, so ergiebt sich daraus mit Leichtigkeit, dass in der That jedes der sechs Tetraëder so mit seinem Nachbar verbunden ist, dass jene beiden oben bezeichneten Winkel gleich sind.

Bei der Benzolsynthese werden also die Acetylenmoleküle gerade in der Lage fixirt, die sie bei dieser Temperatur an sich schon beizubehalten streben.

Ein einziges System ist noch denkbar, welches ebenfalls die beiden angegebenen Eigenschaften hat, die dem Benzolmolekül jene Beständigkeit verleihen, dessen Bildung aber trotzdem nicht möglich zu sein scheint. Es ist dasjenige, dessen Modell man erhält, wenn man auf alle acht Dreiecke des Octaëders ein Tetraëder in der beschriebenen Weise aufsetzt. In diesem Systeme, dem eine dem Benzol ähnliche Verbindung C_8H_8 entsprechen würde, berührt ein jedes Tetraëder drei andere in je einer Kante, und zwar gehören diese drei Kanten einem und demselben Tetraëderdreieck an. Ueber die Möglichkeit einer solchen Aneinanderlagerung der Atome zu einem »Kern« kann aus oben angeführten Gründen nicht von vornherein entschieden werden. Da man aber keinen solchen Körper C_8H_8 mit acht gleichberechtigten Kohlenstoffatomen kennt, so müssen wir annehmen, dass eine derartige Kantenberührung, wie sie in diesem Systeme vorliegen würde, zufolge der Natur des Kohlenstoffatoms dauernd nicht stattfinden kann, worauf später zurückzukommen ist.

In ganz bestimmter Weise ergiebt sich aus unserem Bau des Benzolmoleküls jene charakteristische Art der Condensation mehrerer Benzolringe. Der mathematische Grund hierfür liegt wiederum in der Gleichheit jener von den zusammenstossenden Flächen zweier benachbarter Tetraëder gebildeten Winkel (β und β'), von denen der eine nach dem Innern des Moleküls, der andere nach aussen geöffnet ist. Letzterer giebt Gelegenheit zur Schliessung eines »Ringes«, der jenem, an dessen Bildung der innere Winkal theilnimmt, absolut gleich ist. Man sieht jetzt deutlich ein, warum die Condensation zweier Benzolkerne gerade so erfolgen muss, dass zwei Kohlenstoffatome beiden Kernen gemeinsam sind: Auf diese und nur auf diese Weise ist es möglich, dass beide Ringe zugleich die Gestalt jenes stabilsten aller Systeme beibehalten. Die beiden Kohlenstoffringe im Naphtalin haben genau dieselbe Gestalt wie der des Benzols.

Lässt man nun zwei Tetraëderpaare in geeigneter Weise an das Benzolmodell herantreten, so ergeben sich zwei verschiedene Systeme für das Naphtalin, je nachdem sich die beiden Tetraëderpaare an die Kanten a und d oder an c und b (Fig. 1) anschliessen. Diese beiden Systeme unterscheiden sich nämlich dadurch, dass bei dem einen die Axen (s. o.) der beiden Ringe parallel sind, bei dem andern dagegen die zweite Axe gegenüber der ersten in einer zu derselben parallelen Ebene um 70° 32′ gedreht erscheint. Bei ersterem System beträgt die Entfernung der beiden mit α^{I} und α^{II} bezeichneten Stellen (d. h.

der betreffenden Affinitätspunkte) 1 . k, bei dem andern dagegen $\sqrt{3}$. k, wo k die Länge der Kante des Kohlenstofftetraëders ist. Da man aber nur eine Modification des Naphtalins kennt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass nur eines dieser beiden Systeme existenzfähig ist. Für die Bestimmung, welches von beiden dem Naphtalin zukommt, bieten sich schon jetzt einige Anhaltspunkte. Dieselben sprechen in übereinstimmender Weise für das System mit parallelen Axen.

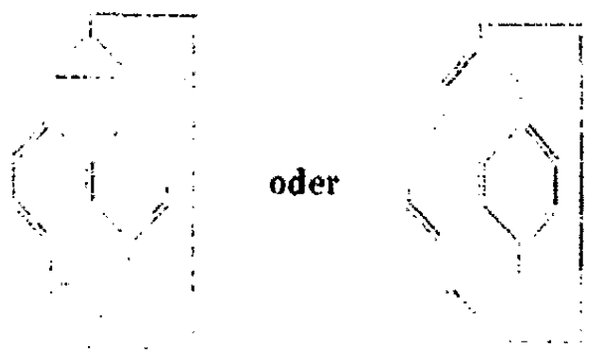
Nach Bamberger und Philip[1]) besteht nämlich das Pyren aus vier in folgender Weise symmetrisch condensirten Benzolkernen:

$C_{16}H_{10}$ =

Das Naphtalinmodell mit parallelen Axen bringt die Möglichkeit, die Gruppe $\alpha^{I} \varepsilon \alpha^{II}$ zum Benzolring zu ergänzen, auf das vollendetste zum Ausdruck, nach dem andern System ist dies unmöglich. Unser Modell lässt also alle vier Ringe des Pyrens als normale Benzolringe erscheinen, was mit seinem chemischen Verhalten gut übereinstimmt[2]).

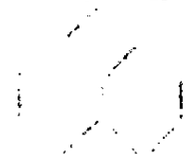
[1]) Diese Berichte XX, 365.

[2]) Die genannten Chemiker enthielten sich einer Entscheidung über die Details der Bindungen, bei der ihnen bisher nur die Wahl zwischen folgenden beiden wenig wahrscheinlichen Formelbildern blieb:



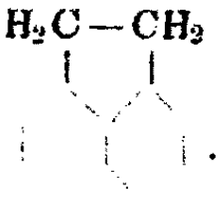
Ferner spricht für das System mit parallelen Axen der Umstand, dass unter den Producten der trocknen Destillation organischer Substanzen sich von Verbindungen der allgemeinen Form

$(CH_2)^n$



nur das Acenaphten vorfindet[1]), welches folgende Constitution hat:

$C_{12}H_{10}$ =



Hierbei werden nämlich immer die beständigsten Verbindungen entstehen, d. h. die, bei denen die Abweichung der Schwerpunkte der Atome von der Gleichgewichtslage die geringste ist.

Eine leichte Rechnung zeigt aber, dass nach dem Naphtalinsystem mit nicht parallelen Axen ein Körper

$(CH_2)_3$

zu erwarten wäre, nach unserem System hingegen das Acenaphten.

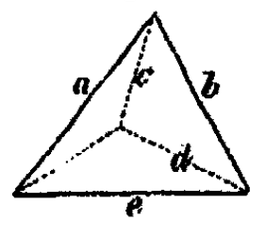
Wenn wir also nach unseren experimentellen Erfahrungen die Form mit nicht parallelen Axen als nicht existenzfähig betrachten müssen, so werden wir zu der Annahme geführt, dass eine derartige Kantenberührung, wie sie bei jenem System für die beiden mittleren Kohlenstoffatome stattfinden würde (Fig. 2: *abd*), zufolge der Natur des Kohlenstoffatoms dauernd nicht möglich ist.

Wir begegnen hier wiederum einer Einschränkung der Möglichkeiten von Kantenberührungen, die mit der oben erwänten leicht in Zusammenhang gebracht werden kann. Hiermit ist aber zugleich die Entscheidung für alle übrigen Fälle gegeben. Fasst man daher die erhaltenen Ergebnisse zusammen, so erhält man nur zwei zulässige Fälle von abnormen Bindungen (*ab* und *abc*). Sachgemässer erscheint es jedoch von unserem Standpunkte aus, anstatt zwischen einfacher und doppelter Bindung zwischen Ecken- und Kantenbindung zu unterscheiden. Dann würden die abnormen Bindungen nichts auffallendes

[1]) Diese Berichte XX, 237.

mehr bieten. Man hätte dann folgende zulässige Fälle der Kantenbindung:

Fig. 2.



1. Eine Kante: *a*.
2. Zwei Kanten:
   α) *ad*,
   β) *ab* (abnorm).
3. Drei Kanten: *abc* (abnorm).

Aus der Unmöglichkeit von *abd* und *abe* ergiebt sich die aller übrigen Fälle.

Dass jene Fälle *ab* und *abc* sich der Auffindung entziehen konnten und fast mussten, sieht man noch deutlicher, wenn wir die jetzt leicht zu erkennenden Gesetze dieser Bindungsweisen ableiten, deren innere Uebereinstimmung uns eine beachtenswerthe Bestätigung ihrer Wahrheit bietet.

Wie wir sehen, ist eine Kantenbindung unmöglich:

1. wenn beide oder ein Endpunkt der betreffenden Kante durch eine einwerthige Gruppe besetzt ist (vergl. Benzol u. a.);
2. wenn von den anstossenden Kanten beiderseit je eine bereits zu einer Kantenbindung verwandt wird;

dagegen möglich:

1. wenn keiner der beiden Endpunkte durch eine einwerthige Gruppe besetzt ist;
2. wenn nur einerseits anstossende Kanten zu Kantenverbindungen verwandt werden (a b und a b c).

Die Bindungen des zweiten Falles sind weniger fest, als die des ersten und haben daher nur unter besonderen Bedingungen (z. B. ringförmige Gruppirung) dauernden Bestand.

Da nun bei der Kantenbindung zweier Atome die gemeinsamen Affinitätspunkte nicht mit den beiden Schwerpunkten in einer Geraden liegen, also die Hauptkraftrichtungen einen Winkel mit einander bilden, so ist es leicht verständlich, dass die gegenseitige Neutralisation bei der Kantenbindung eine unvollständige ist, woraus sich obige Gesetze und insbesondere die Möglichkeit von Bindungen wie a b und a b c erklären. Man erkennt auch, dass jene Bindungsweise 2., β bei allen Verbindungen vorliegen kann, die die Gruppe $=CH-CH=$ enthalten, oder ganz allgemein bei Verbindungen von folgender Formel und zwar nur bei solchen:

$$\begin{array}{ccccc} X= & C & - & C & =Y \\ & | & & | & \\ & R & & S & \end{array}.$$

Dies Ergebniss fand vor kurzem eine Bestätigung durch die Entdeckung von V. Meyer[1]), dass es zwei isomere Benzildioxime giebt von der Formel:

$$\begin{array}{c} OHN = C - C = NOH \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ H_5C_6 \quad C_6H_5 \end{array};$$

eine Thatsache, die allerdings V. Meyer auf ganz andere Weise zu erklären sucht. Es ist leicht ersichtlich, dass bei einer Bindung gemäss 2., β zwei und nur zwei Isomere dieses Körpers möglich sind, ganz entsprechend der Isomerie von Fumar- und Maleïnsäure. Ich glaube daher auch der Zustimmung V. Meyer's sicher zu sein, wenn ich auf Grund der vorliegenden Ergebnisse in den Benzildioximen anstatt einer »zweiten Art der einfachen Bindung, bei welcher jene freie Beweglichkeit (der Kohlenstoffatome) aufgehört hat«, eine zweite Art der Kantenverbindung im Sinne von 2., β annehme, zumal da die Deutung dieses Chemikers statt zweier Isomere drei erwarten lässt.

In welchen anderen Verbindungen unserer allgemeinen Formel $X = CR - CS = Y$ nun ebenfalls eine solche Bindung statt der normalen anzunehmen ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Denn auch wenn keine Isomerie constatirt werden kann, ist die Möglichkeit jener Bindungsweise nicht ausgeschlossen, da der chemische Charakter der betheiligten Gruppen meist nur eine Anordnung zulassen wird.

Dass unser Modell die Isomerieverhältnisse des Benzols auf das vollkommenste wiedergiebt, bedarf wohl keiner Erörterung. Wie man sieht, enthält auch die Ladenburg'sche Prismenformel eine nicht unwesentliche Wahrheit, indem in ihr die Thatsache Ausdruck findet, dass die Schwerpunkte der sechs Kohlenstoffatome zu je dreien in zwei parallelen Ebenen liegen.

Von besonderem Interesse sind die Entfernungen zweier in Ortho-, Meta-, Parastellung befindlicher Affinitätspunkte. Bezeichnen wir sie mit o, m, p, so ist

$$o = \sqrt{2} \,.\, k;\; m = 2 \,.\, k;\; p = \sqrt{6} \,.\, k;$$

so dass

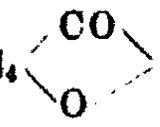
$$o : m : p = \sqrt{1} : \sqrt{2} : \sqrt{3} \text{ oder}$$
$$o^2 : m^2 : p^2 = 1 : 2 : 3;$$

wonach sich die gegenseitige Fernwirkung der in jenen Stellungen befindlichen Gruppen beurtheilen lässt.

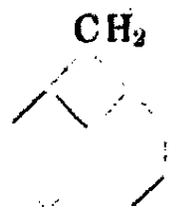
Dass die o-Dioxybenzole kein inneres Anhydrid zu bilden vermögen, während man doch das analoge Aethylenoxyd kennt, ergiebt sich leicht. Aus der Existenz der Verbindungen $C = O$ und $O = C = O$

[1]) Diese Berichte XXI, 784 u. 946.

folgt nämlich gemäss unserer Definition der Bindung, dass die Entfernung der beiden Affinitätspunkte des Sauerstoffatoms gleich der zweier Affinitätspunkte des Kohlenstoffatoms ($= k$) sein muss. Da nun die Kohlenstoffatome des Benzols unbeweglich sind, so ist wegen $o = \sqrt{2} . k > k$ eine solche Verbindung nicht möglich.

Gegen die Formel des Salicylids C_6H_4  ist dagegen von unserem Standpunkte aus nichts einzuwenden, wenn auch seine Bildung, ganz in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, schwieriger erscheint, als die des Phtalsäureanhydrids.

Hier sei auch erwähnt, dass nach unserem Naphtalinsystem von allen Dioxynaphtalinen nur das noch nicht dargestellte $\alpha\alpha$-Dioxynaphtalin ein inneres Anhydrid zu bilden vermag. Ferner erkennt man die Möglichkeit einer Verbindung von folgender Constitution:



Beide Körper würden weitere zwingende Beweise für das parallelachsige Naphtalinsystem liefern. ($a^{I}\, a^{II} = k$.)

Man sieht, dass sich in der That unter Zugrundelegung der angegebenen höchst einfachen Principien alle Eigenthümlichkeiten des Benzolmoleküls als in seiner Configuration und diese wiederum in der Natur des Kohlenstoffatoms begründet erweisen. Ich glaube darin eine Bestätigung der Kekulé'schen Ansichten über die Constitution des Benzols erblicken zu dürfen.

Weitere Anwendungen dieser Anschauungen, wie z. B. auf die Additionsproducte des Benzols, auf die Chinonderivate u. a. muss ich auf eine andere Gelegenheit versparen.

469. B. Rathke: Ueber Chlorthioameisensäuremethyläther, das polymere Thiocarbonylchlorid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. August.)

Bekanntlich wird das Thiocarbonylchlorid durch die Einwirkung des Sonnenlichts allmählich polymerisirt und in einen festen farblosen Körper verwandelt. Als ich denselben vor 15 Jahren beschrieb [1]), musste ich mich mit einigen dürftigen Angaben begnügen, weil mir nur sehr wenig davon zu Gebote stand. Inzwischen haben Hr. Kern und später unabhängig von ihm Hr. Klason in dem Zinnchlorür ein geeignetes Mittel gefunden, um die Umwandlung des Perchlormethylmercaptans, $CSCl_4$, in Thiocarbonylchlorid, $CSCl_2$, zu bewirken, das seitdem mühelos in grossen Mengen dargestellt werden kann. Der Güte des Hrn. Dr. Kern in Basel, dem ich dafür zu grossem Danke verpflichtet bin, verdanke ich ein reichliches Quantum desselben, das bereits zu einem grossen Theil in das Polymere übergegangen war. Ich habe gern diese Gelegenheit benutzt, die Natur und Constitution des letzteren festzustellen.

Ich bemerke zunächst, dass ich früher mehrmals vergeblich versucht habe, möglichst reines und trocknes Thiocarbonylchlorid, in Glasröhren eingeschlossen, durch Aussetzen an das Licht in den festen Körper überzuführen. Es will mir scheinen, dass dazu die Anwesenheit einer gewissen Menge von Chlorwasserstoff erforderlich ist, wie sie bei Aufbewahrung in unvollkommen verschlossenen Gefässen durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit sich bildet. Die gleiche Erscheinung ist in ähnlichen Fällen beobachtet worden; man weiss z. B. jetzt, dass die Polymerisirung des Cyanbromids durch ein wenig Bromwasserstoff sehr begünstigt wird.

Bezüglich der physikalischen Eigenschaften habe ich meiner früheren Mittheilung kaum etwas hinzuzufügen. Zurücknehmen muss ich die Angabe, dass die Verbindung nur schwachen Geruch besitze. Hat man eine einigermaassen erhebliche Menge vor sich, so erscheint der Geruch stark und beissend, wenn auch viel weniger heftig, als der des flüssigen Thiocarbonylchlorids. Der Schmelzpunkt, den ich früher zu $112^1/_2{}^0$ angegeben habe, scheint für ganz reine Substanz etwas höher, bei 116^0 zu liegen. (S. unten.)

Für die folgenden Versuche wurde die Substanz nach Abgiessen des unveränderten Thiocarbonylchlorids mit Chloroform gewaschen, was ohne gar zu grossen Verlust geschehen kann, und dann in Schwefelkohlenstoff gelöst. Sie ist darin sehr leicht löslich und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 205.

hinterbleibt nach seiner Verdunstung in farblosen Krystallen und Krusten. Gegen Feuchtigkeit ist sie nicht ganz unempfindlich.

Es kam vor Allem darauf an, die Grösse des Moleküls zu ermitteln. Ein Versuch, die Dampfdichte zu bestimmen (a. a. O.), war an dem Missstande gescheitert, dass die Substanz bei der hierzu erforderlichen Temperatur bereits zerfällt. Man ist daher auf das Studium chemischer Umsetzungen angewiesen. Ich versuchte zunächst die Einwirkung des Anilins, welche sogleich in erwünschter Weise zum Ziele führte und keinen Zweifel darüber lässt, dass der Verbindung die verdoppelte Formel des Thiocarbonylchlorids zukommt. Sie vollzieht sich nach folgender Gleichung:

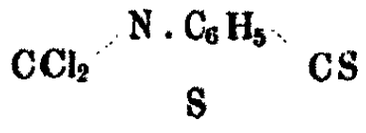
$$C_2S_2Cl_4 + 3NH_2 . C_6H_5 = C_2S_2Cl_2(NC_6H_5) + 2NH_2 . N_6H_5 , HCl.$$

Der Chlorschwefelkohlenstoff wurde in kochendem Benzol gelöst, das Anilin in berechneter Menge durch einen Tropftrichter zugegeben, und zur Vollendung der Reaction eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde Wasser zugesetzt, um das ausgeschiedene chlorwasserstoffsaure Anilin in Lösung zu bringen, die abgehobene Benzollösung der freiwilligen Verdunstung überlassen und die neue Verbindung (unter mechanischer Beseitigung der unreineren braun gefärbten Parthien) aus Aether krystallisirt, in welchem sie sehr leicht löslich ist, das Tageslicht muss dabei möglichst ausgeschlossen werden, da es Bräunung hervorruft. — Die Substanz bildet farblose glänzende rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 69.5°. Von den üblichen organischen Lösungsmitteln wird sie sehr leicht aufgenommen, durch Alkohol indess allmählich zersetzt.

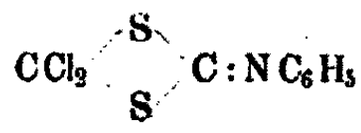
Ber. für $C_8H_5NS_2Cl_2$		Gefunden		
C	38.39	—	—	pCt.
H	2.00	—	—	»
N	5.62	5.73	—	»
S	25.64	25.52	25.68	»
Cl	23.35	28.27	—	»

Für einen Körper von solcher Zusammensetzung kommen folgende zwei Constitutionsformeln in Frage:

I.



II.



zwischen denen des Weiteren eine Entscheidung zu suchen war.

Die Verbindung wird (was mit beiden Formeln gleich gut vereinbar ist) leicht in Phenylsenföl und Thiocarbonylchlorid oder dessen Umwandlungsproducte gespalten. So bei der Destillation; es geht eine Flüssigkeit über, welche durch Fractioniren leicht in jene beiden Substanzen geschieden wird. Das Thiocarbonylchlorid wurde charakte-

risirt durch seine rothe Farbe und seinen Geruch, die Reactionen mit Anilin ($CSCl_2 + 4NH_2.C_6H_5 = CS(NH.C_6H_5)_2 + 2NH_2C_6H_5,HCl$) und mit Ammoniak (Bildung von Rhodanammonium); das Senföl durch den Geruch und die durch wässriges Ammoniak erfolgende Ueberführung in Monophenylthioharnstoff. — Einstündiges Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 100° bewirkte eine glatte Spaltung in Senföl und die Zersetzungsproducte des Thiocarbonylchlorids, nämlich Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff. Bei Destillation mit Wasserdampf tritt auch Thiocarbonylchlorid selbst auf.

Durch Digestion mit wässriger Kalilauge im Wasserbad wird die Verbindung nur langsam angegriffen, durch alkoholische Kalilauge dagegen schnell zerstört. Das einzig fassbare Product war Phenylxanthogenamid in verhältnissmässig geringer Menge — entstanden durch Vereinigung des Senföls mit Alkohol.

Auch durch Alkohol erfolgt schon bei kurzem Aufkochen eine Spaltung im gleichen Sinne, in Senföl und Thiocarbonylchlorid, welches letztere in $CS(OC_2H_5)_2$ und andere stinkende schwefelhaltige Oele übergeführt wird. Die Reaction wurde nicht eingehend untersucht.

Weiteren Aufschluss brachte der folgende Versuch. 1 Molekül des festen Chlorschwefelkohlenstoffs wurde, wie früher, mit 3 Molekülen Anilin in Benzollösung ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann nochmals die gleiche Menge Anilin und ein kleiner Ueberschuss zugegeben und wieder längere Zeit erhitzt. Als jetzt mit kaltem Wasser geschüttelt wurde (einem der Benzollösung etwa gleichen Volum), ging nicht mehr Alles in Lösung. Der Rückstand wurde durch ein Baumwollfilter von den beiden Flüssigkeitsschichten getrennt, abgepresst und dann mit kochendem Wasser und etwas Salzsäure extrahirt, wobei etwas Diphenylschwefelharnstoff zurückblieb. Der wässerige Auszug schied beim Erkalten das schwerlösliche Chlorwasserstoffsalz des Triphenylguanidins ab. (Schmelzpunkt der Base 144°; Platingehalt des unlöslichen Platinsalzes 19.75, berechnet 19.82).

Die durch das Filter gegangene Benzollösung wurde von der wässerigen Flüssigkeit (welche viel salzsaures Anilin enthält) getrennt und das Benzol im Wasserbad abdestillirt. Es hinterbleibt in der Retorte eine beträchtliche Flüssigkeitsmenge, welche aus Phenylsenföl besteht; wird dieses mittelst Wasserdampf übergetrieben, so lässt es nur noch etwas Diphenylschwefelharnstoff zurück. Es sind also entstanden: Phenylsenföl, Diphenylschwefelharnstoff, salzsaures Anilin und salzsaures Triphenylguanidin. Die Bildung des letzten Salzes aus einer Verbindung von der Constitution II ist sehr wenig wahrscheinlich. Eine solche könnte wohl nur zerfallen in Phenylsenföl und Thiocarbonylchlorid, welches letztere mit Anilin bekanntlich wieder Senföl

und weiter Schwefelharnstoff erzeugt. Dagegen kann eine Verbindung $CCl_2\begin{matrix}NC_6H_5\\S\end{matrix}CS$ theils zwar in dieselben Producte, theils aber auch in Schwefelkohlenstoff und den Rest $CCl_2NC_6H_5$ gespalten werden, welcher dann mit Anilin in folgender Weise reagirt: $CCl_2NC_6H_5 + 3NH_2C_6H_5 = C(NC_6H_5)(NHC_6H_5)_2, HCl + NH_2C_6H_5, HCl$. Der Schwefelkohlenstoff war durch das Kühlrohr entwichen, da nur Luftkühlung angewendet wurde. Die Reaction hatte sich nach folgenden beiden Gleichungen vollzogen: ($R = C_6H_5$).

1. $C_2S_2Cl_2 . NR + 3NH_2R = 2CSNR + 2NH_2R, HCl$ [1]).
2. $C_2S_2Cl_2 . NR + 3NH_2R = CS_2 + C(NR)(NHR)_2, HCl + NH_2R, HCl$.

Ist in dieser Weise festgestellt, dass das primäre Einwirkungsproduct des Anilins die Constitution I besitzt, so ergiebt sich die Natur des Chlorschwefelkohlenstoffs selbst, indem in dieser Formel das Radical NR rückwärts durch 2 Atome Chlor ersetzt wird. So kommt man zu der Formel $Cl-CS-S-CCl_3$, d. i. Ameisensäuremethyläther, in welchem der Wasserstoff durch Chlor, der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Die entsprechende Sauerstoffverbindung, der Perchlorameisensäuremethyläther, ist kürzlich von Hentschel durch Chlorirung des Ameisensäuremethyläthers dargestellt und näher studirt worden [2]). Soweit dadurch eine Vergleichung beider Körper ermöglicht wird, ergiebt sich grosse Aehnlichkeit des Verhaltens und damit eine sehr erwünschte Bestätigung für die von mir angenommene Constitution der Schwefelverbindung. Hentschel zeigt, dass sein gechlorter Aether (der im Anilindampf noch annähernd die richtige Dampfdichte besitzt) bei 305° in zwei Moleküle Phosgen zerfällt; noch leichter, nämlich schon im Dampf des siedenden Amylalkohols, beginnt die Spaltung meiner Verbindung in zwei Moleküle Thiophosgen [3]). Hentschel hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass Perchlorameisensäuremethyläther durch Aluminiumchlorid unter heftiger Reaction in Kohlensäure und Chlorkohlenstoff, CCl_4, zerfällt. Die Schwefelverbindung, welche überhaupt allen Agentien gegenüber indifferenter sich verhält, kann zwar in gepulvertem Zustand mit

[1]) Da das Senföl sich allen Anilins, welches es noch in freiem Zustande findet, sofort bemächtigt, um damit Diphenylschwefelharnstoff zu bilden, so tritt stets auch dieser auf. Ein Theil der ursprünglichen Verbindung findet dann kein Anilin mehr vor (falls nicht ein Ueberschuss angewandt wurde) und bleibt unverändert in der Benzollösung.

[2]) Journ. für prakt. Chem. XXXVI, 100, 305.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 167, 206.

Aluminiumchlorid zusammengeschüttelt werden, ohne dass zunächst eine Einwirkung stattfindet; durch mehrstündiges Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° wird sie aber dann in eine farblose (also kein Thiocarbonylchlorid enthaltende) Flüssigkeit verwandelt, ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff. Dieselbe wurde vom Aluminiumchlorid abgegossen und mit alkoholischem Kali vermischt, welches den ersteren in xanthogensaures Salz verwandelt und den Chlorkohlenstoff rein zurücklässt (Siedepunkt 77°).

[Auch das Thiocarbonylchlorid selbst erfährt durch gewisse Contactsubstanzen die gleiche Umwandlung:

$$2CSCl_2 = CS_2 + CCl_4,$$

so durch Benzamid[1]), durch Salmiak[2]) und, wie ich jetzt gefunden habe, auch durch Aluminiumchlorid. Den Schlüssel für diese sehr merkwürdige Umlagerung scheint mir die obige Beobachtung zu geben, welche leichter verständlich ist. Dass in der Verbindung $Cl-CS-S-CCl_3$ unter Umständen ein Atom Chlor seinen Platz wechselt und dann Zerfall in CS_2 und CCl_4 eintritt, ist nicht besonders auffallend. Man braucht jetzt nur anzunehmen, dass das Thiocarbonylchlorid wie durch das Licht, so zu einem geringen Theil auch durch Wärme polymerisirt wird, dass dieser Theil dann obige Verwandlung erfährt, damit aus der Lösung verschwindet und dass dadurch die Möglichkeit zum Fortschreiten des Processes gegeben ist, bis schliesslich nichts mehr von der Ursubstanz übrig bleibt.]

Die Einwirkung von Anilin auf Perchlorameisenester hat Hentschel ebenfalls untersucht (a. a. O. S. 310), doch wendete er stets einen Ueberschuss von Anilin an; andernfalls und unter Milderung der Reaction durch ein Verdünnungsmittel würde er vielleicht eine Verbindung $CCl_2\begin{cases}NC_6H_5\\O\end{cases}CO$ gefunden haben. Statt des von mir erhaltenen Senföls wäre Phenylcyanat zu erwarten gewesen; durch das überschüssige Anilin ging dieses natürlich in Carbanilid über. Ob auf salzsaures Triphenylguanidin gesucht wurde, ist nicht ersichtlich, doch kann dieses Salz trotz seiner Schwerlöslichkeit leicht übersehen worden sein, weil das Carbanilid mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde. Es wäre sehr dankenswerth, wenn Hr. Hentschel diesen Versuch wiederholen wollte.

Mit der Verbindung $C_2S_2Cl_4$ habe ich weiter noch folgende Versuche angestellt.

Mit concentrirtem wässrigem Ammoniak im Wasserbade digerirt, löst sie sich allmählich auf unter Hinterlassung eines geringen schwärz-

[1]) Rathke und Schäfer, Ann. Chem. Pharm. 169, 109.
[2]) Bergreen, diese Berichte XXI, 339.

lichen Rückstandes. Die Producte sind dieselben wie beim Thiocarbonylchlorid, nämlich Rhodanammonium und Chlorammonium. — Durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure findet ebenfalls langsame Auflösung statt, die aber hier wie im vorigen Falle durch reichliche Sublimation der Substanz an die Gefässwandungen erschwert wird. Nach dem Geruch zu urtheilen, entsteht etwas Trichlormethylsulfonchlorid, $CCl_3 . SO_2Cl$.

Mit Alkohol übergossen, verwandelt sich der Körper allmählich in ein Oel. Am Rückflusskühler mit Alkohol erwärmt löst er sich schnell auf unter lebhafter Reaction, es entweichen Ströme eines brennbaren Gases, welches neben Kohlenoxysulfid auch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff enthält. Auf Zusatz von Wasser fällt eine verhältnissmässig geringe Menge eines gelben stinkenden Oels aus, das Chlor und Schwefel enthält. Im Wasser fand sich nur Chlorwasserstoff. — Als $C_2S_2Cl_4$ in alkoholischer Kalilauge unter gelindem Erwärmen gelöst wurde, konnte nur Chlorkalium, Schwefelkalium und kohlensaures Kali, aber kein xanthogensaures Salz nachgewiesen werden.

Zu einer Lösung in Aether wurde überschüssiges alkoholisches Ammoniak, dann sogleich Wasser hinzugegeben und die ätherische Schicht abgehoben. Dieselbe hinterliess beim Verdunsten ungewöhnlich gut ausgebildete Krystalle der ursprünglichen Verbindung, die aber ein porcellanartiges Aussehen und einen etwas höheren Schmelzpunkt 116° (statt $112\frac{1}{2}$) zeigten. Dieser scheint also der vollkommen gereinigten Substanz zuzukommen. — Bei länger dauernder Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks entstehen reichlich schwarzbraune Massen neben Rhodan- und Chlorammonium.

Ich benutze die Gelegenheit, um einige Bemerkungen anzuschliessen, zu welchen mich die Abhandlung des Hrn. Klason »über die Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff [1])« veranlasst. — Das Thiophosgen hatte ich durch Eintragen von Silberstaub in Perchlormercaptan und Abdestilliren über freiem Feuer dargestellt. Klason findet, dass dabei eigentlich nur das von ihm isolirte Perchlormethylbisulfid entstehe, das nachher bei der Destillation zersetzt wird und unter Anderem Thiophosgen liefert; demgemäss sei auch die Ausbeute an letzterem gering. Das Alles trifft aber nur zu, wenn man eine so geringe Menge Silber einträgt, wie er gethan hat. Anderenfalls entsteht zunächst wohl auch nur das Disulfid $CCl_3 . S_2 . CCl_3$, denn aus dem Wasserbade lässt sich fast nichts abdestilliren (vergl. Ann. Chem. Pharm. 167, 204, wo ich darauf bereits hingewiesen); aber bei

[1]) Diese Berichte XX, 2376.

stärkerem Erhitzen giebt dieses Zwischenproduct an das noch reichlich vorhandene Silber Chlor ab, um in $CSCl_2$ überzugehen. Die Ausbeute ist denn auch keineswegs so gar schlecht; freilich ist das neue Verfahren, die Chorentziehung durch Zinnchlorürlösung, unvergleichlich empfehlenswerther.

Dass bei Einleiten von trocknem Chlor in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff das Thiocarbonylchlorid in kaum nennenswerther Menge auftritt, erklärt Klason ganz mit Recht durch die grosse Neigung desselben, sich höher zu chloriren. Indess war mir aufgefallen, dass bei Einwirkung von feuchtem Chlor, d. h. von Braunstein und Salzsäure, diese Verbindung in sehr viel reichlicherer Menge erhalten bleibt, und ferner, dass schwerflüchtige Chlorschwefelkohlenstoffe hierbei kaum auftreten. Beide Erscheinungen stehen in ursächlichem Zusammenhange und haben ihren Grund darin, dass der Chlorschwefel sogleich bei seiner Bildung durch das Wasser zerstört wird. Es lehrt das eine schon vor vielen Jahren von mir gemachte Beobachtung. Mischt man nämlich Thiocarbonylchlorid mit Chlorschwefel und lässt längere Zeit stehen, so verschwindet ersteres, und nach Behandeln mit Wasser und Aufnehmen mit Schwefelkohlenstoff bleibt als Verdunstungsrückstand des letzteren ein dickes Oel von schwachem Geruch, in welchem Krystalle von $C_2S_3Cl_6$ vertheilt sind, dieselben Producte also, welche aus Schwefelkohlenstoff und trocknem Chlor nach Abtreiben der flüchtigeren Producte gewonnen werden. Jene Krystalle sind entstanden nach der Gleichung: $2CSCl_2 + SCl_2 = CCl_3 . S_3 . CCl_3$. Ueber die begleitende Reaction, welcher das Oel seinen Ursprung verdankt, vermag ich keinen Aufschluss zu geben. Jedenfalls aber liegt hier die Quelle der schwerflüchtigen Bestandtheile, welche in meinem Rohproduct wohl doch schon enthalten waren und nicht, wie Hr. Klason vermuthet, erst bei der Destillation durch Einwirkung von Schwefel sich gebildet haben. Wenn sie von ihm nicht gefunden wurden, so liegt das einfach daran, dass er, wie aus einem Vergleich seiner mit meinen Angaben hervorgeht, viel länger Chlor eingeleitet und sie dadurch zerstört hat.

Auffallend ist die Angabe, dass die Verbindung $CCl_3 . S_2 . CCl_3$ trotz ihres so viel höheren Moleculargewichts niedriger sieden soll (bei 135° »im Vacuum«) als $CClS . SCl$ (bei 140° ebenfalls im Vacuum). Bei den wenig charakteristischen Eigenschaften dieser Oele bleibt immerhin ein gewisser Zweifel übrig, ob wirklich chemische Individuen vorgelegen haben, die jenen Formeln entsprechen; umsomehr ist es zu bedauern, dass der Verfasser auch hier Analysen mitzutheilen unterlassen hat.

470. Otto Brunn: Ueber die Einwirkung von Jod auf Arsen- und Antimonwasserstoffgas.

(Eingegangen am 6. August.)

Nachstehende Untersuchungen haben mich bereits vor längerer Zeit beschäftigt. Leider bin ich jedoch durch Arbeiten anderer Art bislang gehindert worden meine Resultate zu veröffentlichen.

Der Anlass zu diesen Untersuchungen war der Versuch der Reindarstellung des Schwefelwasserstoffgases, wie Jacobsen[1]) bereits derzeit mitgetheilt hat.

Um die Reaction von Jod auf ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff, wie ein solches bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus arsenhaltigen Materialien entsteht, kennen zu lernen, wurde folgendermaassen verfahren. Aus je einer Gasentbindungsflasche wurde Schwefelwasserstoff und stark arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas entwickelt. Beide Gase, mittelst eines Gabelrohrs zusammengeleitet, passirten zunächst zum Trocknen ein Chlorcalciumrohr und gelangten dann in ein innen ca. 12 mm weites Rohr, welches mit einer etwa 10 cm. langen Schicht zerriebenen Jods beschickt war[2]). Hinter die an beiden Enden durch Stopfen von Glaswolle zusammengehaltene Jodschicht bringt man mit Vortheil etwas mit Jodkaliumlösung angefeuchtete Glaswolle, um Spuren entweichenden Joddampfes zurückzuhalten. Das Gasgemisch gelangte nun durch zwei mit Bleiacetatlösung gefüllte Waschflaschen, um das Schwefelwasserstoffgas zu entfernen, in ein Berzelius'sches Rohr.

Zunächst wurde nun das mit Jod beschickte Rohr (der Kürze halber werde ich dasselbe in Folge immer als »Jodrohr« bezeichnen) aus dem oben beschriebenen Apparat fortgelassen und die Gasentwicklung begonnen. Beim Erhitzen des Berzelius'schen Rohrs wurde nun sofort ein starker Arsenspiegel erhalten. Sobald jedoch das Jodrohr an der angedeuteten Stelle in den Apparat eingefügt ward, wurde auch bei anhaltendem Durchleiten der Gase und Erhitzen des Berzelius'schen Rohrs in demselben keine Spur eines Arsenspiegels bemerkt, sondern alles Arsen als Jodür im Jodrohr zurückgehalten.

Die Zersetzung des Arsenwasserstoffs machte sich schon äusserlich dadurch bemerkbar, dass das Jod sich, in dem Maasse des Fort-

---

[1]) Diese Berichte XX, 1999.

[2]) Um weniger Jod zu verbrauchen, empfiehlt es sich kleine Mengen Jod und Pfropfen von Glaswolle abwechselnd in das Rohr zu bringen, so dass das Jod dem durchstreichenden Gasgemisch eine möglichst grosse Oberfläche darbietet.

schreitens der Zersetzung, mit einer gelben Schicht von Arsenjodür bedeckte.

Wie bekannt bleibt Schwefelwasserstoffgas in Berührung mit trocknem Jod ganz unverändert. Diese völlige Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch Jod legte den Gedanken nahe, das Arsenwasserstoffgas nach dieser Methode *quantitativ in Gasgemengen z. B. als* Verunreinigung von Schwefelwasserstoff oder Wasserstoff zu bestimmen.

Um die Richtigkeit dieses Verfahrens zu erweisen, wurde es für praktisch erachtet, von gleichen Mengen Arsenwasserstoff ausgehend, letzteren nach zwei verschiedenen Methoden zur Bestimmung zu bringen.

Ein Mittel, Arsenwasserstoffgas quantitativ in arsenige Säure überzuführen und zu bestimmen, bietet das salpetersaure Silber. Bekanntlich wird das Silbernitrat in wässriger Lösung bei diesem Vorgang zu metallischem Silber reducirt, während Arsenwasserstoff zu arseniger Säure oxydirt wird.

Zunächst handelte es sich darum, genau gleiche Mengen Arsenwasserstoff einerseits durch eine Lösung von Silbernitrat und andererseits über Jod zu leiten. Dies wurde am besten dadurch erreicht, dass ein Gemenge von Wasserstoff und Arsenwasserstoff (die Menge des letzteren ist unbekannt) in einem passenden Glasgasometer über Wasser aufgefangen ward. Durch Hinzufügen genau gemessener Wassermengen kann man dann leicht gleich grosse Volumina Gas aus dem Apparat verdrängen und durch die Zersetzungsapparate leiten.

Der von mir angewandte Apparat fasste ca. 10 Liter und trug oben zum Aufgiessen des Wassers ein Steigrohr, welches in einen Trichter endigte; an dem dünnen Rohr konnte der Stand des Wassers genau gekennzeichnet werden. Nachdem der Gasometer mit stark arsenwasserstoffhaltigem Wasserstoff angefüllt war, konnte der Apparat nach einander für mehrere Versuchsreihen benutzt werden.

Selbstverständlich mussten alle diese Versuche in einem Raume vorgenommen werden, der Temperaturänderungen so wenig wie möglich *ausgesetzt* war (Gasanalysenzimmer), auch war es nöthig, dass alles Wasser, welches zum Auffüllen benutzt werden sollte, genau die Temperatur des Raumes angenommen hatte.

Zunächst wurden nun 1000 ccm des Gasgemisches im langsamen Strom durch eine mässig verdünnte Lösung von Silbernitrat geleitet. Zu empfehlen ist hierbei, die Lösung auf mindestens 2 Fläschchen zu vertheilen, um das Entweichen von Spuren unzersetzten Arsenwasserstoffgases zu hindern.

Nach Beendigung des Durchleitens wurden die noch Silbernitrat enthaltenden Flüssigkeiten durch Ausfällen mit reiner Salzsäure von Silber befreit und die arsenige Säure enthaltende Flüssigkeit mit Jodlösung titrirt (Analysenresultate unten).

Mit genau denselben Vorsichtsmaassregeln wurden jetzt 1000 ccm desselben Gasgemisches durch ein mit Jod, in oben beregter Weise, beschicktes Rohr geleitet; hierbei empfiehlt es sich, um Verlusten vorzubeugen, das Jod auf eine grössere Strecke, etwa 20—25 cm, zwischen Glaswolle zu vertheilen.

Nach beendigtem Versuch wurde der gesammte Inhalt des Jodrohrs mit heissem Wasser in einen Kolben gespült und dann, erforderlichenfalls durch Leiten über Jod von Spuren von Arsenwasserstoff befreites Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Das Arsenjodür wird durch diese Behandlung vollständig in Schwefelarsen übergeführt und kann dann auf bekannte Weise mit grosser Genauigkeit als arsensaure Ammoniak-Magnesia bestimmt werden. Letztere, auf einem gewogenen Filter bei 102—103° (Fresenius) getrocknet, entspricht der Formel:

$$AsO_4(NH_4)Mg + H_2O.$$

Resultate der Analysen.

	Versuch	Menge des Gases in ccm	Dauer des Versuchs	Temp. des Raumes	Menge des gefundenen Arsens auf AsH_3 umgerechnet
I.	mit $AgNO_3$	1000	65 min.	21°	0.2325 g
	» Jod	1000	80 »	21°	0.2340 »
II.	» $AgNO_3$	1000	70 »	20°	0.2330 »
	» Jod	1000	75 »	20°	0.2320 »
III.	» $AgNO_3$	1500	90 »	16°	0.3460 »
	» Jod	1500	85 »	16°	0.3472 »

Die geringen Abweichungen obiger Resultate erklären sich zum Theil daraus, dass es, trotz der peinlichsten Vorsicht, kaum möglich ist, die Temperatur während der Dauer von 2 Versuchen ganz constant zu halten.

Aus diesen Beleganalysen geht klar hervor, dass die Umsetzung von Arsenwasserstoff mit Jod eine quantitative ist, und dass ein Gehalt von Arsenwasserstoff in Gasen nach dieser Methode leicht mit Genauigkeit bestimmt werden kann.

Ganz analog dem Arsenwasserstoff verhält sich der Antimonwasserstoff zu Jod.

Wenn man durch Antimonwasserstoff verunreinigtes Wasserstoffgas durch ein Jodrohr leitet, so wird das Antimonwasserstoffgas völlig

zerlegt und es entweicht reines Wasserstoffgas. Das Antimon kann dann leicht quantitativ in dem Inhalt des Rohrs bestimmt werden.

Directe Versuche, wie beim Arsenwasserstoff ausgeführt, liessen sich beim Antimonwasserstoff wegen der grossen Zersetzlichkeit des letzteren nicht ausführen.

Rostock, im August 1888.

---

471. Edward Gudeman: Ueber einige Anhydrobasen des unsymmetrischen *m*-Xylidins.

[*Mittheilung aus dem Berl. Univ.-Lab. I. No. DCCXX.*]

(Eingegangen am 6. August.)

Vor einigen Jahren stellte A. W. Hofmann[1]) vom Benzanilid ausgehend durch Schmelzen mit Schwefel die sogenannten Thioanhydrobasen her. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Hofmann untersuchte ich das Verhalten der höheren Homologen des Anilins nach dieser Richtung hin und theile im Folgenden die Resultate kurz mit.

Thioformxylid.

12 g Xylidin wurden mit 5 g Ameisensäure 4 Stunden am Rückflusskühler bei 150° erhitzt, die Masse dann in warmes Wasser gegossen, aus welchem sich beim Erkalten ein bei 108° schmelzender Körper ausscheidet. Gasiorowski und Merz[2]) haben diese Verbindung schon früher dargestellt und geben den Schmelzpunkt zu 111° an.

25 g Formxylid $C_6H_3(CH_3)_2NHCOH$, wurden mit 16 g Phosphorpentasulfid auf dem Wasserbade 30 Minuten lang erhitzt. Es entsteht dabei eine schmierige, beim Erkalten erstarrende Masse, die mit verdünnter Kalilauge ausgezogen wurde. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich ein gelber schwefelhaltiger Körper aus, welcher bei 105° schmilzt und aus Alkohol in kleinen feinen Nadeln krystallisirt.

---

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte XII, 2360; XIII, 1223.

[2]) Gasiorowski und Merz, diese Berichte XVIII, 1011.

Die Schwefel-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0.5642 g Substanz gaben 0.1078 g Schwefel.

	Berechnet für $C_9H_{11}NS$	Gefunden
S	19.39	19.11 pCt.

Der Körper ist also ein Thioformxylid $C_6H_3(CH_3)_2NHCSH$.

---

180 g Thioformxylid wurden nach der Methode von P. Jacobson[1]) mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung behandelt. Nach 48 Stunden hatte sich eine kleine Menge eines Oeles abgeschieden, welches mit Aether ausgezogen und nach Verdunsten desselben mit Wasserdampf destillirt wurde, wobei es als eine schwere gelbliche Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch übergeht. Die Base wurde in das salzsaure Salz verwandelt, von welchem etwa 1 g gewonnen wurde, und ein Theil desselben in das Platindoppelsalz übergeführt. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

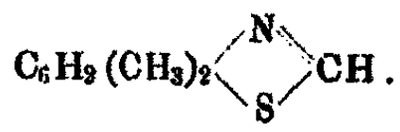
0.3402 g Platindoppelsalz gaben 0.0901 g Platin.

	Berechnet für $(C_9H_{10}NSCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	26.69	26.48 pCt.

0.5004 g salzsaures Salz ergaben 0.0796 g Schwefel.

	Berechnet für $C_9H_9NS.HCl$	Gefunden
S	16.04	15.91 pCt.

Die Zahlen stimmen also auf das Methenylamidoxylilmercaptan,



Doch reichte die Substanz zu weiteren Versuchen, die über die Natur des vorliegenden Körpers sicheren Aufschluss hätten geben können, nicht aus. A. W. Hofmann[2]) hat bei Anwendung von Thioformanilid durch Einwirkung von Kaliumferricyanid die Methenylbase nicht gewinnen können, sondern nur die Bildung von Anilin und Azobenzol beobachtet. Bei den äusserst geringen Ausbeuten, welche ich erhalten habe, liegt die Annahme nahe, dass bei Anwendung von grossen Quantitäten von Thioformanilid vielleicht eine kleine Menge Methenylamidophenylmercaptan sich bilden wird, und werde ich daher diese Versuche wieder aufnehmen.

---

[1]) P. Jacobson, diese Berichte XIX, 1068.

[2]) A. W. Hofmann, diese Berichte XX, 2261.

Thioacetxylid.

25 g Xylidin wurden mit 40 g Eisessig 8 Stunden am Rückflusskühler auf 150° erhitzt. In Wasser gegossen scheidet sich sofort ein weisser Körper aus. Aus Alkohol oder Wasser krystallisirt er in langen flachen Nadeln, welche bei 127° schmelzen. Der Körper ist das von Hofmann [1]) schon beschriebene Acetxylid $C_6H_3(CH_3)_2 . NHCOCH_3$.

10 g desselben wurden mit 6 g Phosphorpentasulfid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, die Masse mit Kaliumhydrat und dann mit Salzsäure behandelt. Das Product zeigt aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 80°.

Die Schwefel-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0.4987 g Substanz gaben 0.0881 g Schwefel.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}NS$	Gefunden
S	17.87	17.67 pCt.

Der Körper ist also Thioacetxylid, $C_6H_3(CH_3)_2NHCSCH_3$.

Aethenylamidoxylilmercaptan.

10 g Thioacetxylid in 300 g Wasser mit 75 ccm Natronlauge (33 pCt.) wurden zu 60 g Ferricyankalium in 200 g Wasser gegeben. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, welcher später verschwindet, dagegen beginnt bald die Abscheidung eines Oeles, dessen Menge nach 36—48 Stunden nicht mehr zunimmt. Dieses wurde mit Aether ausgezogen und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die Analyse des Platindoppelsalzes und die Schwefel-Bestimmung des salzsauren Salzes ergaben:

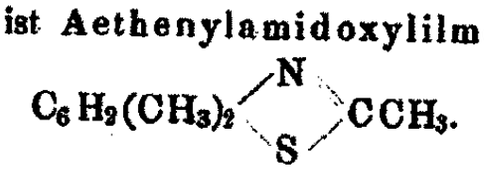
0.6324 g Platindoppelsalz gaben 0.1634 g Platin.

	Berechnet für $(C_{10}H_{12}NSCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	25.72	25.84 pCt.

0.5000 g des salzsauren Salzes gaben 0.0741 g Schwefel.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NS.HCl$	Gefunden
S	14.99	14.82 pCt.

Die freie Base ist Aethenylamidoxylilmercaptan,



Zu bemerken ist, dass die Ausbeute an Thioacetxylid sowie auch die der freien Base eine sehr geringe ist.

Thiobenzxylid.

24 g Xylidin wurden mit 36 g Benzoësäure 8 Stunden bei einer Temperatur von 200—230° erhitzt und dann destillirt. Das

[1]) Ders. diese Berichte IX, 1295.

Destillat wurde mit Alkali und dann mit Säure behandelt. Der Rückstand krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 187—189° schmelzen.

Eine Stickstoff-Bestimmung ergab:

	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
N	6.66	6.97 pCt.

Der Körper ist also Benzxylid, $C_6H_3(CH_3)_2NHCOC_6H_5$.

50 g Benzxylid wurden mit 35 g Phosphorpentasulfid auf dem Sandbade erhitzt, da beim Erhitzen auf dem Wasserbade keine Reaction eintritt. Die gelblich-grüne Masse wurde mit verdünntem Alkali ausgezogen und hierauf mit Salzsäure zersetzt. Der Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, welche bei 90° schmelzen. Eine Schwefel-Bestimmung ergab:

0.4500 g Substanz gaben 0.0612 g Schwefel.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}NS$	Gefunden
S	13.28	13.60 pCt.

Der Körper ist Thiobenzxylid, $C_6H_3(CH_3)_2NHCSC_6H_5$. Die Ausbeute ist sehr klein, da beim Erhitzen mit Schwefelphosphor sowie auch beim Behandeln mit Alkali eine Zersetzung eintritt.

Benzenylamidoxylilmercaptan.

10 g Thiobenzxylid in 500 ccm Wasser mit 75 ccm Natronlauge (33 pCt.) wurde zu 80 g Ferricyankalium in 250 ccm Wasser gesetzt. Es scheidet sich sofort eine gelbe Masse aus, welche allmählich verschwindet. Nach 72 Stunden wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, bei dessen Verdunstung ein schweres Oel zurückbleibt. Mit Wasserdampf verflüchtigt es sich als ein weisses Oel, welches aber an der Luft sehr bald eine grünlich-gelbe Farbe annimmt.

Die Analyse des Platindoppelsalzes und die Schwefel-Bestimmung des salzsauren Salzes ergaben folgende Resultate:

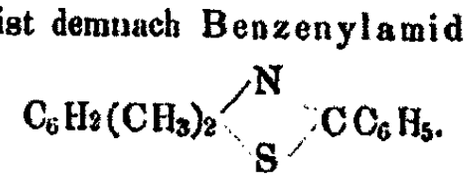
0.6094 g Platindoppelsalz gaben 0.1343 g Platin.

	Berechnet für $(C_{15}H_{14}NSCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	22.14	22.03 pCt.

0.5037 g salzsauren Salzes ergaben 0.0575 g Schwefel.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}NS.HCl$	Gefunden
S	11.61	11.41 pCt.

Die freie Base ist demnach Benzenylamidoxylilmercaptan,



$$C_6H_2(CH_3)_2 \begin{matrix} N \\ S \end{matrix} CC_6H_5.$$

Die Ausbeute an Base beträgt nicht über 1 pCt.

Es sind auch Versuche von mir angestellt worden, von den Benzoylverbindungen des Cumidins, Xylidins und des *o*- und *p*-Toluidins ausgehend direct durch Einwirkung von Schwefel die Thioanhydrobasen herzustellen [1]).

Die Versuche sind bis jetzt alle, ausgenommen der mit *o*-Toluidin, ohne Erfolg geblieben. Bei niedriger Temperatur, im Oelbad, reagiren die Körper nicht aufeinander, und bei höherer Temperatur tritt eine Zersetzung, unter starker Entwicklung von Schwefelwasserstoff, ein.

Das *o*-Benztoluid mit einem Drittel seines Gewichts Schwefel destillirt giebt eine Masse, aus der concentrirte Salzsäure einen Körper auszieht, welcher aus Alkohol umkrystallisirt bei 124 bis 125° schmilzt. Der Körper stimmt mit der Anhydrobase überein, welche Hess [2]) durch Reduction der Toluidin-nitro-sulfosäure erhielt. Die Ausbeute auf dem directen Wege ist eine sehr kleine.

Die *o*- und *p*-Benztoluide sowie das Benzcumid lassen sich mit grosser Leichtigkeit herstellen, indem man die Amine mit einem Ueberschuss von Benzoësäure destillirt. Sie sind alle sehr leicht löslich in Alkohol und in concentrirter Salzsäure, unlöslich in Wasser und in Alkali.

o-Benztoluid schmilzt bei 131°.
p-Benztoluid schmilzt bei 154°.
Benzcumid schmilzt bei 167°.

o-Benztoluid krystallisirt aus Alkohol in langen, breiten Nadeln, *p*-Benztoluid in ganz dünnen, kleinen Nadeln und Benzcumid in langen, grossen Nadeln.

Stickstoff-Bestimmungen ergaben:

		Berechnet	Gefunden
für *o*-Benztoluid $C_{14}H_{13}NO$	N	6.63	6.78 pCt.
für *p*-Benztoluid $C_{14}H_{13}NO$	»	6.63	6.85 »
für Benzcumid $C_{16}H_{18}NO$	»	5.83	5.90 »

Berlin, im Juli 1888.

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte XIX, 1067.
[2]) Hess, diese Berichte XIV, 492.

472. Karl Metzeler: Ueber ein Jodderivat des Chinons.

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

(Eingegangen am 6. August.)

Nachdem Chlor- und Bromderivate des Chinons und Hydrochinons aus Chinon selbst wie aus den verschiedensten anderen Körpern der aromatischen Reihe erhalten worden und hauptsächlich durch die eingehenden Arbeiten von Wöhler[1]), Städeler[2]), Graebe[3]), Stenhouse[4]), Hofmann[5]), Wichelhaus[6]), Sarauw[7]) und endlich von G. Schultz und S. Levy[8]) auf das genaueste erforscht sind, musste es merkwürdig erscheinen, dass von den Jodderivaten des Chinons bis jetzt kein einziges bekannt ist. Somit war es denn wünschenswerth, den Versuch zu machen, ob sich diese Lücke in der Kenntniss der Chinongruppe nicht ausfüllen liesse, und habe ich deshalb auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. v. Baeyer nachstehende Untersuchungen vorgenommen.

Zwar hat schon Wöhler in seinen oben erwähnten »Untersuchungen über die Chinongruppe« darauf hingewiesen, dass eine dem Monochlorhydrochinon analoge Verbindung durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chinon nicht hervorgebracht werden kann. Ebenso blieb ein Versuch von G. Schultz und Levy[9]), durch Jod und Jodsäure Jod in Chinon einzuführen, erfolglos; auch bei Gegenwart von Quecksilberoxyd trat Jod nicht ein.

In der Hoffnung, dass es doch gelingen würde, durch Einwirkung von Jodsäure allein auf Hydrochinon ein Jodchinon zu erhalten, liess ich eine angesäuerte Lösung von jodsaurem Kali auf Hydrochinon einwirken. Doch schied sich nur freies Jod ab, während das Hydrochinon zu Chinon oxydirt wurde. Nun versuchte ich die Einwirkung von Chlorjod, durch welche Schützenberger[10]) Trijodphenol, Stenhouse[11]) Trijodorcin erhalten hatten und welche Methode von

[1]) Ann. Chem. Pharm. 51, 145.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 69, 300.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 146, 1.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 91, 307.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 52, 55.
[6]) Diese Berichte XII, 1504.
[7]) Diese Berichte XIII, 209.
[8]) Ann. Chem. Pharm. 210.
[9]) Ann. Chem. Pharm. 210.
[10]) Jahresberichte 1865, 524.
[11]) Ann. Chem. Pharm 134, 212.

A. Michael und Norton[1]) mit grossem Vortheile zur Darstellung von Jodanilinen angewendet wurde. Nach Angabe von Michael und Norton liess ich Chlorjod mittelst eines Aspirators dampfförmig in eine wässerige Hydrochinonlösung eintreten. Doch konnte auch auf diese Weise kein Resultat erzielt werden. Chlorjod scheint einfach zerlegt zu werden; es scheidet sich freies Jod aus, während sich aus der Lösung Chinon ausäthern liess.

Ein günstiges Resultat wurde indessen durch Behandlung des Diacetylhydrochinons mit einer wässerigen Lösung von Jodsäure erzielt. Digerirt man einen Theil Diacetylhydrochinon mit einer durch verdünnte Schwefelsäure angesäuerten Lösung von vier Theilen jodsaurem Kali bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein anfangs bräunlicher, zuweilen schmutzig-grüner Niederschlag ab, der bei längerem Digeriren in goldgelbe Blättchen übergeht. Nach dem Erkalten wurde derselbe abfiltrirt und ein bis zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch die Substanz in Form von gelben Nadeln erhalten wurde. Der Körper ist nicht, wie man erwarten konnte, Tetrajodchinon, sondern Dijodchinon vom Schmelzpunkte 157—159° C. (uncorr.).

I. 0.1355 g der exsiccatortrockenen Substanz gaben 0.1765 g Jodsilber.

II. 0.2567 g gaben 0.3317 g Jodsilber.

III. 0.2256 g gaben 0.1668 g Kohlensäure und 0.0171 g Wasser.

Berechnet

für $C_6J_4O_2$			für $C_6J_2H_2O_2$		
C_6	72	11.76 pCt.	C_6	72	20.00 pCt.
J_4	508	83.00 »	J_2	254	70.55 »
O_2	32	5.24 »	H_2	2	0.55 »
	612	100.00	O_2	32	8.90 »
				360	100.00

Gefunden

	I.	II.	III.	
J	70.33	68.90	—	pCt.
C	—	—	20.12	»
H	—	—	0.84	»
O	—	—	8.71	»

Der Vorgang dürfte wohl so zu erklären sein, dass zuerst zwei Wasserstoffatome des Diacetylhydrochinons durch Jod substituirt und dann erst die Acetylgruppen abgespalten werden, da Jodsäure auf Hydrochinon, wie ich oben gezeigt, nur oxydirend wirkt.

Um das Dijodchinon in die Hydroverbindung zu verwandeln, suspendirte ich dasselbe in Wasser, in dem es unlöslich ist, und leitete

[1]) Diese Berichte XI, 107.

bis zur Sättigung schweflige Säure durch. Nach wenigen Stunden haben sich an Stelle der gelben Nadeln blassrothe, verfilzte Nädelchen abgesetzt, welche man durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle weiss erhalten kann. Die so erhaltenen feinen, seidenglänzenden Nadeln schmelzen bei 142.5° C. (uncorr.). Das Dijodhydrochinon ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in Benzol. Durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, verdünnte Salpetersäure wird es zu Dijodchinon oxydirt. Da der Procentgehalt an Kohlenstoff, Jod und Wasserstoff zwischen dem Dijodchinon und Dijodhydrochinon nur um 0.2—0.4 pCt. differirt, habe ich zur Feststellung der Zusammensetzung der Hydroverbindung das Acetylderivat derselben dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde das Dijodhydrochinon mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler erwärmt; es löst sich darin ganz auf und erstarrt nach dem Erkalten zu einem gelblichen Krystallbrei, der aus Alkohol, wenn die Lösung concentrirt war, in rhombischen Täfelchen, wenn verdünnt, in feinen, farblosen Nadeln krystallisirte. Der Körper schmilzt bei 148° C. (uncorr.).

Die Analyse bestätigte die Formel $C_6J_2H_2(O.C_2H_3O)_2$.

I. 0.3407 g gaben exsiccatortrocken 0.3576 g Jodsilber.

II. 0.2282 g gaben 0.2282 g Kohlensäure und 0.0396 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{10}	120	26.90	—	27.25	pCt.
J_2	254	56.95	56.70	—	»
H_8	8	1.79	—	1.92	»
O_4	64	14.36	—	14.13	»
	446	100.00		100.00	

Das Diacetyldijodhydrochinon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht dagegen in der Wärme.

Ich beabsichtige, noch zu versuchen, ob es gelingt, auch das Tetrajodchinon darzustellen und das Verhalten des Dijodchinons eingehender zu studiren.

München, den 4. August 1888.

473. Heinrich Goldschmidt und Ettore Molinari: Ueber die Diazoamidoverbindungen.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor kurzem hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit J. Holm[1]) ein Verfahren zur Bestimmung der Constitution gemischter Diazoamidoverbindungen veröffentlicht, das darin besteht, dass der Diazoamidokörper durch Phenylcyanat in einen Diazoharnstoff übergeführt wird, der dann durch Kochen mit Säuren gespalten wird. Es resultirt hierbei ein disubstituirter Harnstoff, an dessen einem Stickstoffatom sich die vom Phenylcyanat herrührende Phenylgruppe befindet, während das zweite Stickstoffatom jenes Radical gebunden hält, das im ursprünglichen Diazoamidokörper am Imidrest sitzt. So wurde aus dem Diazobenzolbenzylamin ein Diazoharnstoff von der Formel

$$CO\begin{cases} N<\begin{matrix} N_2 . C_6H_5 \\ CH_2 . C_6H_5 \end{matrix} \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$$

erhalten, der bei der Spaltung Benzylphenylharnstoff, $CO<\begin{matrix} NH . CH_2 . C_6H_5 \\ NH . C_6H_5 \end{matrix}$ lieferte. Aus dem Auftreten dieses Spaltungsproductes wurde die oben gegebene Formel des Diazoharnstoffs abgeleitet, und weiter daraus geschlossen, dass der Ausgangskörper, das Condensationsproduct von Diazobenzolchlorid und Benzylamin, wirklich Diazobenzolbenzylamin, $C_6H_5 . N_2 . NH . CH_2 . C_6H_5$ ist. Diese Methode der Constitutionsbestimmung haben Goldschmidt und Holm zunächst nur auf die vom Benzylamin derivirenden Diazoamidokörper angewandt. Es schien nun von Interesse, auch die gewöhnlichen Diazoamidokörper, in denen nur rein aromatische Radicale enthalten sind, auf ihre Constitution zu prüfen. Die gewöhnlichen Methoden, die hierzu angewandt wurden, haben sich in den meisten Fällen als nicht genügend erwiesen, da sie widersprechende Resultate ergeben haben. Es ist bei diesen eben nicht die Anwesenheit von Wasser und dem Wasser ähnlich wirkenden Agentien ausgeschlossen und hiermit die Möglichkeit zu Umlagerungen gegeben, wie dies in der oben citirten Abhandlung näher auseinandergesetzt ist.

Zunächst hat Hr. Holm einige Versuche mit dem aus *p*-Toluidin und Diazobenzolchlorid bereiteten Diazoamidobenzoltoluol vorgenommen[2]). Dieser Körper wurde in Ligroïnlösung mit der äqui-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1016.

[2]) Hr. Prof. E. Nölting hat, wie er mir mittheilte, schon vor einigen Jahren die Einwirkung von Phenylcyanat auf Diazoamidobenzoltoluol versucht. Da er aber das Einwirkungsproduct nicht rein erhielt und bei der Spaltung desselben aus Gründen, die im Verlauf unserer Arbeit dargelegt werden, zu keinem Resultat gelangt, das mit einer der beiden möglichen Constitutions-

valenten Menge Phenylcyanat gekocht. Hierbei schied sich als scheinbar amorpher, gelblicher Niederschlag ein Körper ab, der den Analysen zu Folge ein nicht ganz reiner Diazoharnstoff, $C_{20}H_{18}N_4O$, war. Die Constitution des Körpers war davon abhängig, ob das Diazoamidobenzoltoluol Diazobenzol-*p*-Toluidin oder *p*-Diazotoluolanilin ist. Es waren also für den Diazoharnstoff folgende zwei Formeln möglich

$$\text{I. } CO\begin{cases} N<^{N_2 . C_6H_5}_{C_7H_7} \\ NH . C_6H_5 \end{cases} \qquad \text{II. } CO\begin{cases} N<^{N_2 . C_7H_7}_{C_6H_5} \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$$

Welche der beiden Formeln die richtige ist, musste sich durch die Spaltung entscheiden lassen. Beim Kochen des Diazoharnstoffs mit Säuren unter Rückfluss bildeten sich nach den Untersuchungen von Holm neben Stickstoff einerseits Phenole, die nach Beendigung der Zersetzung mit Wasserdämpfen übergetrieben wurden, andererseits Basen, die in der sauren Flüssigkeit gelöst waren und ein fester Körper, der offenbar der gesuchte Harnstoff war. Die Phenole erwiesen sich als ein Gemenge von Phenol und *p*-Kresol, die Basen waren Anilin und *p*-Toluidin. Das feste Zersetzungsproduct erwies sich durch Schmelzpunkt und Analyse als eine Mischung von viel *p*-Tolylphenylharnstoff mit wenig Diphenylharnstoff. Dass zwei Phenole und zwei Basen gefunden wurden, konnte nicht befremden, denn schon bei den Untersuchungen in der Benzylaminreihe hatte es sich ergeben, dass die Diazoharnstoffe beim Kochen mit Säuren nur zum Theil nach Art der Diazokörper gespalten werden, während gleichzeitig eine Nebenreaction vor sich geht, indem unter Bildung von Anilin und Kohlensäure der Diazoamidokörper regenerirt wird; dieser wird dann durch die Säure gewöhnlich nach zwei Richtungen gespalten. In dem von Hrn. Holm untersuchten Fall war nun die intermediäre Regenerirung von Diazoamidobenzoltoluol möglich, das bekanntlich durch Säuren in Anilin, Toluidin, Phenol und Kresol zerfällt. Gänzlich unverständlich erschien aber das Auftreten von zwei Harnstoffen. Denn wenn die Formel I des Diazoharnstoffs die richtige ist, so kann als Spaltungsproduct nur *p*-Tolylphenylharnstoff auftreten, ist die Formel II richtig, so soll nur Diphenylharnstoff entstehen. Dass nun alle beide Harnstoffe beobachtet wurden, schien dafür zu sprechen, dass der aus dem Diazoamidobenzoltoluol entstandene Diazoharnstoff ein Gemenge von zwei Isomeren sei. Weiter musste

---

formeln in Einklang zu bringen war, hat er den Gegenstand nicht weiter verfolgt und nur eine Notiz darüber im Bulletin de la société de Mulhouse (1887, 42) veröffentlicht. Wir sind Hrn. Prof. Nölting zu ganz besonderem Danke für die Liebenswürdigkeit verpflichtet, mit welcher er uns ein grösseres Quantum Phenylcyanat zur Verfügung stellte.

man, da ja bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf den Diazoamidokörper eine Umlagerung nicht gut möglich ist, annehmen, dass das Diazoamidobenzoltoluol sich gleichzeitig als Diazobenzoltoluidin, $C_6H_5 . N_2 . NH . C_7H_7$, und Diazotoluolanilin, $C_7H_7N_2 . NH . C_6H_5$, verhalte. Diese Ansicht ist schon früher von Laar[1]) ausgesprochen worden, der die gemischten Diazoamidokörper zu den »tautomeren« Verbindungen rechnet.

Eine Beobachtung indessen, die wir bald, nachdem Hr. Holm die oben angegebenen Resultate erzielt hatte, machten, schien Aufschluss über das so befremdende Auftreten von zwei Harnstoffen zu geben. Wir beobachteten nämlich, dass beim Spalten von Diazoharnstoffen mit Säuren stets mehr oder minder stark der charakteristische Geruch des Phenylcyanats auftrat. Wenn nun dieser Körper bei der Zerlegung entstand, so war es klar, dass sich derselbe, wenn unter Rückfluss gekocht wurde, im Kühler mit den condensirten Wasserdämpfen zu Diphenylharnstoff umsetzte. Kommt nun dem vom Diazoamidobenzoltoluol derivirenden Diazoharnstoff die Formel I zu, so ist natürlich das Spaltungsproduct, *p*-Tolylphenylharnstoff, mit dem aus dem Phenylcyanat entstandenen Diphenylharnstoff verunreinigt.

Wenn man die Constitutionsbestimmung eines gemischten Diazoamidokörpers nach der Phenylcyanatmethode vornehmen will, muss man eben mit dem Auftreten von Phenylcyanat rechnen und dessen Umwandlung in Diphenylharnstoff vermeiden.

Wir haben nun, um über den Verlauf der Spaltung der Diazoharnstoffe ins Klare zu kommen, zunächst die von symmetrischen Diazoamidokörpern derivirenden Diazoharnstoffe untersucht. Dann haben wir die aus Phenylcyanat und gemischten Diazoamidokörpern erhaltenen Diazoharnstoffe dargestellt und durch ihre Spaltung die Constitution der gemischten Diazoamidoverbindungen bestimmt.

A) *Symmetrische Diazoamidoverbindungen.*

Diazoamidobenzol und Phenylcyanat.

Gleiche Moleküle Diazoamidobenzol und Phenylcyanat wurden in Ligroïnlösung zusammengebracht, worauf schwach erwärmt wurde. Beim Abkühlen schied sich ein fast weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Durch Auskochen mit Ligroïn und Aether gereinigt zeigte er den Schmelzpunkt 125°. Der Analyse zufolge besass der Körper die Formel $C_{19}H_{16}N_4O$.

0.1365 g Substanz gaben 22 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	17.69	17.72 pCt.

[1]) Diese Berichte XIX, 736.

Seiner Bildungsweise nach war er Diazobenzoldiphenylharnstoff:

$$C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5 + C_6H_5 . NCO = CO \begin{cases} N < \begin{matrix} N_2 . C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$$

Es ist auffällig, dass dieser Diazoharnstoff, wie auch alle übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen, weit zersetzlicher ist, als die von Goldschmidt und Holm dargestellten analogen Körper der Benzylaminreihe. Während diese ohne Veränderung in Alkohol, selbst in warmem, gelöst werden können und erst beim Kochen mit ziemlich concentrirten Säuren zersetzt werden, zerfallen die rein aromatischen Diazoharnstoffe beim Kochen mit Alkohol unter Stickstoffentwicklung, und selbst ganz verdünnte Säuren bewirken in den meisten Fällen rasche Zersetzung. Werden die Diazoharnstoffe erwärmt, so schmelzen sie unter plötzlicher, starker Gasentwicklung.

Die Spaltung wurde mit 10procentiger Schwefelsäure ausgeführt und zwar in der Weise, dass in die Mischung des Körpers und der Säure Wasserdampf eingeleitet wurde. Die mit dem Wasserdampf flüchtigen Producte wurden in einer Vorlage aufgefangen. Als der Diazobenzoldiphenylharnstoff (2 g) in dieser Weise behandelt wurde, fand sofort lebhafte Gasentwicklung statt. Das zuerst überdestillirende Wasser zeigte intensiv den Geruch nach Phenylcyanat, später reinen Phenolgeruch. In der Vorlage setzten sich bald weisse Kryställchen ab. Im Kolben hinterblieb ein in einer röthlichen Flüssigkeit schwimmender bräunlich gefärbter Körper. Dieser wurde abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Sein Gewicht betrug 1.3 g. Diese Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie besass den Schmelzpunkt 232°, war demnach Diphenylharnstoff, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0.1095 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$
N	13.35	13.21 pCt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt etwas Anilin gelöst, das durch die Chlorkalkreaction und den Schmelzpunkt der Acetylverbindung identificirt wurde. Der Inhalt der Vorlage wurde filtrirt, der auf dem Filter zurückgebliebene Körper besass nach dem Umkrystallisiren den Körper 230°, war demnach Diphenylharnstoff, der jedenfalls aus dem übergegangenen Phenylcyanat entstanden war. Im Filtrat wurde reichlich Phenol durch Ueberführung in symmetrischen Tribromphenol nachgewiesen.

Die Entstehung dieser Körper ist folgendermaassen zu erklären. Der grössere Theil des Körpers erleidet eine Spaltung im folgenden Sinne:

$$CO \begin{cases} N < \begin{matrix} N_2 . C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ NH . C_6H_5 \end{cases} + H_2O = N_2 + C_6H_5 OH + CO < \begin{matrix} NH . C_6H_5 \\ NH . C_6H_5 \end{matrix}$$

Diese Art der Spaltung wollen wir als die Diazospaltung bezeichnen. Weiter aber verläuft noch eine andere Reaction, die wir Cyanatspaltung nennen. Es wird nämlich unter Regenerirung von Diazoamidobenzol Phenylcyanat gebildet, ähnlich der Entstehung von Senfölen aus den Thioharnstoffen.

$$CO\begin{cases} N < \begin{matrix} N_2 C_6 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \\ NH . C_6 H_5 \end{cases} = C_6 H_5 . N_2 . NH . C_6 H_5 + C_6 H_5 . NCO.$$

Das Diazoamidobenzol zerfällt natürlich sofort in Stickstoff, Anilin und Phenol. Das Phenylcyanat wird zum Theil mit den Wasserdämpfen übergetrieben und bildet dann in der Vorlage Diphenylharnstoff, zum Theil wird es von der kochenden Säure sofort in Kohlensäure und Anilin zerlegt.

Diazoamidobenzol und *p*-Tolylcyanat.

Auch mit *p*-Tolylcyanat reagirt Diazoamidobenzol unter Bildung eines Diazoharnstoffs. Die Bedingungen der Darstellung und Reinigung des Körpers sind dieselben wie beim Diazobenzoldiphenylharnstoff. Die neue Verbindung bildet mikroskopische, feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 134°. Sie ist der Bildung nach Diazobenzolphenyl-*p*-tolylharnstoff,

$$CO\begin{cases} N < \begin{matrix} N_2 C_6 H_5 \\ C_6 H_5 \end{matrix} \\ NH . C_7 H_7 \; p. \end{cases}$$

0.1048 g Substanz gaben 16.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 725 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O$
N	17.20	16.97 pCt.

Die Spaltung wurde in derselben Weise vorgenommen, wie bei der vorigen Verbindung. Auch hier wurde starker Cyanatgeruch wahrgenommen. Im Kolben hinterblieb ein fester Körper, der sich als *p*-Tolylphenylharnstoff erwies. Er zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist den richtigen Schmelzpunkt 211°, die Analyse stimmte auf die Formel $C_{14}H_{14}N_2O$.

0.152 g Substanz gaben 17 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 722 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	12.18	12.39 pCt.

In der vom Tolylphenylharnstoff abfiltrirten Flüssigkeit wurde sowohl Anilin, als auch *p*-Toluidin nachgewiesen. In der Vorlage wurden geringe Menge eines festen Körpers vom Schmelzpunkt 245° gefunden, offenbar *p*-Ditolylharnstoff, ferner war Phenol vorhanden. Der *p*-Tolylphenylharnstoff verdankt seine Entstehung der Diazospaltung des Diazobenzolphenyl-*p*-tolylharnstoffs, der *p*-Ditolyl-

harnstoff hingegen der Cyanatspaltung, indem sich das zuerst entstandene *p*-Tolylcyanat in diesen Körper umwandelt. Das *p*-Toluidin rührt von jenem Theil des Tolylcyanats her, der nicht mit den Wasserdämpfen übergegangen ist.

p-Diazoamidotoluol und Phenylcyanat.

Das in gewöhnlicher Weise bereitete Reactionsproduct bildet feine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 116°. Es ist seiner Entstehung nach *p*-Diazotoluol-*p*-tolylphenylharnstoff,

$$CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_7H_7\\ C_7H_7\end{matrix} \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$$

0.121 g gaben 18.6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 714 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_4O$
N	16.48	16.28 pCt.

Bei der Spaltung blieb im Kolben *p*-Tolylphenylharnstoff zurück, der durch den Schmelzpunkt 211° und die Analyse identificirt wurde.

0.122 g gaben 13.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$
N	12.28	12.39 pCt.

Ferner wurden Anilin und *p*-Toluidin nachgewiesen. In der Vorlage hatte sich Diphenylharnstoff abgeschieden, im Wasser waren reichliche Mengen *p*-Kresol gelöst. Der Diphenylharnstoff und das Anilin sind als Umsetzungsproducte des bei der Cyanatspaltung freigewordenen Phenylcyanats aufzufassen.

p-Diazoamidotoluol und *p*-Tolylcyanat.

Das Einwirkungsproduct bildet lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Es ist *p*-Diazotoluol-*p*-Ditolylharnstoff,

$$CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_7H_7\ p\\ C_7H_7 p\end{matrix} \\ NH . C_7H_7\quad p \end{cases}$$

0.1152 g gaben 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O$
N	15.73	15.64 pCt.

Bei der Spaltung blieb im Kolben *p*-Ditolylharnstoff zurück. Dieser besass nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 261°.

0.158 g gaben 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 727 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$
N	11.36	11.67 pCt.

Weiter war *p*-Toluidin entstanden, in der Vorlage fand sich ebenfalls *p*-Ditolylharnstoff und *p*-Kresol.

Es hat sich also aus dem Studium der symmetrischen Diazokörper ergeben, dass die aus ihnen durch Einwirkung von Phenyl- oder *p*-Tolylcyanat entstehenden Diazoharnstoffe beim Erwärmen mit Säuren stets nach zwei Richtungen zerfallen. Einerseits erfolgt die Diazospaltung, andererseits die Cyanatspaltung. Das Product derselben, das Cyanat, lässt sich, wenn man im Wasserdampfstrom arbeitet, entfernen, und man hat es also in seiner Gewalt die Umbildung desselben in einen Harnstoff in der Reactionsmischung selbt zu verhindern. Nachdem dieses Resultat erzielt war, stand nichts mehr im Wege, die Phenylcyanatmethode zur Constitutionsbestimmung rein aromatischer gemischter Diazoamidokörper zu verwenden, wie wir dies im zweiten Theil unserer Arbeit zeigen.

B) *Gemischte Diazoamidoverbindungen.*

1. Diazoamidobenzoltoluol.

Diese längst bekannte Verbindung, die durch die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf *p*-Toluidin oder von *p*-Diazotoluolchlorid auf Anilin erhalten werden kann, ist ihrer Constitution nach noch nicht sicher aufgeklärt, da sie, wie neuerdings wieder von Nölting und Binder[1]) dargethan wurde, bald wie Diazobenzol-*p*-toluidin, bald wie *p*-Diazotoluolanilin und endlich auch wie ein Gemenge dieser Isomeren reagiren kann. Zum Zweck der Constitutionsbestimmung stellten wir uns den Körper nach der von Nölting und Binder (loc. cit.) angegebenen Vorschrift dar, in dem wir 1 Molekül Diazochlorid auf 1 Molekül Base, die in einer Lösung von Natriumacetat suspendirt war einwirken liessen, und zwar liessen wir sowohl Diazobenzolchlorid auf *p*-Toluidin, wie auch *p*-Diazotoluolchlorid auf Anilin einwirken. Die auf beide Weise gewonnenen Präparate wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gereinigt.

Diazoamidobenzoltoluol und Phenylcyanat.

Der Diazoamidokörper (aus Diazobenzolchlorid und Toluidin bereitet) wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylcyanat erwärmt. Die Anfangs klare Lösung begann bald reichlich feine, weisse Naeeln abzuscheiden. Diese wurden durch Auskochen mit Aether gereinigt und zeigten dann den Schmelzpunkt 126°. Unter dem Mikroskop betrachtet erwies sich die Substanz völlig einheitlich. Der Analyse zufolge lag ein Additionsproduct gleicher Moleküle Diazoamidobenzoltoluol und Phenylcyanat vor.

0.1582 g gaben 25.5 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O$
N	17.16	16.97 pCt.

[1]) Diese Berichte XX, 3004.

Da ein unzweifelhaft einheitliches Reactionsproduct erhalten worden war, so war damit schon ausgeschlossen, dass das Diazoamidobenzoltoluol ein Gemenge von zwei Isomeren ist oder doch bei Ausschluss von Wasser wie ein solches reagirt. Es war nur noch zu entscheiden, welche der beiden Formeln $C_6H_5 . N_2 . NH . C_7H_7$ und $C_7H_7 . N_2 . NH . C_6H_5$ ihm zukommt. Je nachdem die eine oder die andere richtig ist, kommt dem bei 126° schmelzenden Diazoharnstoff entweder die Formel $CO\begin{cases} N < \begin{matrix} N_2 . C_6H_5 \\ C_7H_7 \end{matrix} \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$ (I) oder $CO\begin{cases} N < \begin{matrix} N_2 . C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$ (II) zu.

Die Spaltung mit Schwefelsäure, unter den oben angegebenen Bedingungen ausgeführt, musste dies entscheiden. Im ersten Fall musste als Spaltungsproduct *p*-Tolylphenylharnstoff zurückbleiben, im zweiten Diphenylharnstoff.

Die Spaltung des Diazoharnstoffs verlief ebenso wie bei den Diazoharnstoffen der symmetrischen Diazoamidokörper. Es fand lebhafte Gasentwickelung statt und mit den Wasserdämpfen destillirte etwas Phenylcyanat, das sich alsbald zu Diphenylharnstoff umsetzte, sowie viel phenolartige Substanzen. Der im Kolben zurückgebliebene Harnstoff wurde von etwas beigemengtem Farbstoff in der Weise gereinigt, dass die alkoholische Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure gekocht wurde. So wurde sie stark entfärbt. Aus der Lösung wurden 5 Krystallisationen des Harnstoffs gewonnen. Sie zeigten folgende Schmelzpunkte:

Fraction	Schmelzpunkt
I	210°
II	210°
III	210—211°;
IV	209°
V (stark gefärbt)	207°

Der Schmelzpunkt des *p*-Tolylphenylharnstoffs ist zu 211° angegeben, der des Diphenylharnstoffs zu 235°. Es geht also aus diesen Versuchen hervor, dass nur *p*-Tolylphenylharnstoff als directes Spaltungsproduct entstanden war. Zum Ueberflüss wurden Fraction I und III analysirt.

Fraction I. 0.0902 g gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 723 mm Druck.

Fraction III. 0.1592 g gaben 17.8 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 723 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	Fract. I	Fract. II	für $C_{14}H_{14}N_2O$
N	12.24	12.27	12.39 pCt.

Ausser *p*-Tolylphenylharnstoff waren bei dem Spaltungsprocess noch Anilin, *p*-Toluidin, Phenol und *p*-Kresol entstanden, ferner

wie schon vorhin erwähnt, Phenylcyanat, das sich in Diphenylharnstoff verwandelt in der Vorlage vorfand. Die Entstehung desselben, sowie der Basen, des Kresols und eines Theils des Phenols erklärt sich durch die Cyanatspaltung. Die Diazospaltung hingegen hat den *p*-Tolylphenylharnstoff und die Hauptmenge des Phenols geliefert. Jedenfalls ergiebt der Versuch mit Sicherheit, dass der bei 126° schmelzende Diazoharnstoff Diazobenzol-*p*-tolylphenylharnstoff, $CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\ C_7H_7\end{matrix} \\ NH . C_6H_5\end{cases}$, ist, denn nur ein solcher kann die angegebenen Spaltungsproducte bei der Diazospaltung liefern:

$$CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ C_7H_7\end{matrix} \\ NH . C_6H_5\end{cases} + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + CO<\begin{matrix}NH . C_7H_7\\ NH . C_6H_5\end{matrix}$$

Weiter folgt dann aus der Constitution des Diazoharnstoffs, dass der Ausgangskörper, des Diazoamidobenzoltoluol, Diazobenzol-*p*-toluidin, $C_6H_5 . N_2 . NH . C_7H_7$, ist.

Wir haben weiter ein Diazoamidobenzoltoluol, das aus *p*-Diazotoluolchlorid und Anilin bereitet war, unter den gleichen Bedingungen mit Phenylcyanat behandelt. Wie nicht anders zu erwarten war, erwies sich das Einwirkungsproduct mit dem Diazobenzol-*p*-tolylphenylharnstoff als in jeder Hinsicht identisch.

Diazoamidobenzoltoluol und *p*-Tolylcyanat.

Um die oben erhaltenen Resultate zu prüfen, haben wir den Diazoamidokörper (ein Präparat, das aus *p*-Diazotoluolchlorid und Anilin bereitet war) noch mit *p*-Tolylcyanat behandelt und zwar sowohl in Ligroïn-, als auch in ätherischer Lösung. In beiden Fällen erwiesen sich die Reactionsproducte als einheitlich. Der aus Ligroïn gewonnene Körper bildete kleine, dicke, glänzende Prismen, der aus Aether gewonnene concentrische Nadelbüscheln. Schmelzpunkt 130°. Die Analyse ergab die Formel $C_{21}H_{20}N_4O$.

0.1706 g gaben 25.1 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	16.04	16.28 pCt.

Die Verbindung musste nach Analogie mit der aus Phenylcyanat erhaltenen Diazobenzol-*p*-Ditolylharnstoff, $CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\ C_7H_7\end{matrix} \\ NH . C_7H_7\end{cases}$, sein. In der That verhielt sie sich bei der Spaltung, wie ein derartiger Körper, indem im Kolben *p*-Ditolylharnstoff zurückblieb. Das in ähnlicher Weise, wie bei der vorigen Verbindung ent-

färbte Spaltungsproduct wurde in 3 Krystallisationen gewonnen, wovon die erste den Schmelzpunkt 260°, die zweite den Schmelzpunkt 258° zeigte, während die dritte, stark gefärbte bei 245° schmolz. *p*-Ditolylharnstoff schmilzt bei 263°. Die erste Krystallisation wurde analysirt.

0.1636 g gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$
N	11.74	11.67 pCt.

Die weiteren Spaltungsproducte waren wieder Anilin, *p*-Toluidin und in der Vorlage Phenol, *p*-Kresol, sowie *p*-Ditolylharnstoff, der abgespaltenem *p*-Tolylcyanat seine Entstehung verdankt.

Auch der Versuch mit Tolylcyanat ergiebt als sicheres Resultat, dass dem Diazoamidobenzoltoluol die Formel $C_6H_5 . N_2 . NH . C_7H_7$ zukommt.

2. Diazoamidobenzol-β-naphtalin.

Dieser Diazoamidokörper wurde nach den Angaben von Nölting und Binder aus β-Diazonaphtalinchlorid und Anilin bereitet und zeigte die von diesen Forschern angegebenen Eigenschaften. Zum Zweck der Constitutionsbestimmung wurde der Körper in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylcyanat erwärmt. Sofort schied sich ein Diazoharnstoff aus, der nach dem Waschen mit Aether weisse, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 123° bildete. Er besass die Zusammensetzung $C_{23}H_{18}N_4O$.

0.142 g gaben 20.7 ccm feuchten Stickstoff bei 20.5° und 714 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	15.60	15.30 pCt.

Dem Diazoamidokörper konnte entweder die Formel $C_6H_5 . N_2 . NH . C_{10}H_7$ oder die Formel $C_{10}H_7 . N_2 . NH . C_6H_5$ zukommen. Für letztere sprach die Bildungsweise. Je nachdem war dann der Diazoharnstoff Diazobenzol-β-naphtylphenylharnstoff, $CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\ C_{10}H_7\end{matrix} \\ NH . C_6H_5\end{cases}$, oder β-Diazonaphtalindiphenylharnstoff, $CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_{10}H_7\\ C_6H_5\end{matrix} \\ NH . C_6H_5\end{cases}$. Bei der Spaltung musste erstere Verbindung β-Naphtylphenylharnstoff, $CO<\begin{matrix}NH . C_{10}H_7\ \beta\\ NH . C_6H_5\end{matrix}$ liefern, letztere hingegen Diphenylharnstoff.

Bei der Zersetzung, die in gewöhnlicher Weise unter Phenylcyanatentwickelung verlief, hinterblieb im Kolben ein intensiv roth-

gefärbter fester Körper. Dieser wurde in heissem Alkohol, der ihn ziemlich schwer aufnimmt, gelöst und mit Zinnchlorür gekocht, bis die rothe Farbe verschwunden war. Dann wurde mit Wasser gefällt und der weisse Niederschlag aus vielem heissen Alkohol umkrystallisirt. So wurden kurze, weisse, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 220 bis 221° erhalten, die die Zusammensetzung eines Naphtylphenylharnstoffs besassen.

0.2084 g gaben 20.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$
N	10.84	10.69 pCt.

Um die Identität dieses Körper mit dem noch nicht beschriebenen β-Naphtylphenylharnstoff nachzuweisen, stellten wir uns diese Verbindung aus β-Naphtylamin und Phenylcyanat dar. Der so erhaltene Körper stimmte in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Spaltungsproducte völlig überein. Dass er wirklich β-Naphtylphenylharnstoff war, bewies die Analyse.

0.1232 g gaben 12.5 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$
N	10.94	10.69 pCt.

Das Auftreten von β-Naphtylphenylharnstoff beweist unzweideutig, dass dem Diazoharnstoff die Formel $CO\begin{matrix} N<\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ C_{10}H_7\ \beta\end{matrix} \\ NH.C_6H_5\end{matrix}$ zukommt, und der Diazoamidokörper selbst ist Diazobenzol-Naphtylamin, $C_6H_5.N_2.NH.C_{10}H_7\ \beta$. Es ist also, wie bei den Diazoamidokörpern so häufig, bei der Bildung des Körpers aus β-Diazonaphtalinchlorid und Anilin eine Umlagerung eingetreten.

3. Diazoamidotoluol-β-naphtalin.

Diesen Diazoamidokörper bereiteten wir durch Einwirkung von β-Diazonaphtalinchlorid (1 Molekül) auf *p*-Toluidin (1 Molekül), das in einer Lösung von Natriumacetat suspendirt ist. Der gelbe Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt. So wurden feine, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132° erhalten. Der Analyse zufolge besass der Körper die Formel $C_{17}H_{15}N_3$.

0.128 g gaben 19.2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	16.24	16.09 pCt.

Um zu entscheiden, ob *p*-Diazotoluol-β-naphtylamin, $C_7H_7.N_2.NH.C_{10}H_7$, oder β-Diazonaphtalin-*p*-toluidin, $C_{10}H_7.N_2.NH.C_7H_7$, vorlag, wurde wieder der Diazoharnstoff mittelst Phenylcyanat bereitet und zwar unter den bei der vorigen Verbindung angegebenen Be-

dingungen. Der neue Körper bildete feine, weisse Nadeln, die bei 110° schmolzen. Er besass die Zusammensetzung $C_{24}H_{20}N_4O$.

0.1137 g gaben 15.9 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	14.96	14.74 pCt.

Der Körper ist der Spaltung zufolge *p*-Diazotoluol-β-naphtylphenylharnstoff, $CO\begin{cases} N<\begin{matrix} N_2 . C_7H_7\ p \\ C_{10}H_7\ \ \beta \end{matrix} \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$. Als Spaltungsproduct wurde nämlich wiederum β-Naphtylphenylharnstoff gewonnen, wie aus den Eigenschaften und der Analyse des erhaltenen Productes hervorging.

0.1092 g gaben 11.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20.5° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$
N	11.12	10.69 pCt.

4. *p*-Bromdiazoamidobenzoltoluol.

Der Diazoamidokörper wurde durch Einwirkung von *p*-Bromdiazobenzolchlorid (aus *p*-Bromanilin) (1 Molekül) auf in Alkohol gelöstes *p*-Toluidin (2 Molekül) und Ausfällen der Mischung mit Wasser gewonnen. Er wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. So wurden, gelbe, lange, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 126° erhalten. Der Analyse zufolge hat der Körper die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}BrN_3$.

0.1234 g gaben 17.1 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	14.82	14.48 pCt.

Die möglichen Formeln des Körpers sind $C_7H_7 . N_2 . NH . C_6H_4Br$ und $C_6H_4Br . N_2 . NH . C_7H_7$. Das Einwirkungsproduct von Phenylcyanat bildete weisse, glänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 124°. Es besitzt die Formel $C_{20}H_{17}BrN_4O$.

0.1354 g gaben 18 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	14.04	13.69 pCt.

Bei der Spaltung wurde ein fester Rückstand erhalten, der nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist weisse Kryställchen vom nicht ganz scharfen Schmelzpunkt 245° bildete. Er war der Analyse nach *p*-Bromdiphenylharnstoff, $CO<\begin{matrix} NH . C_6H_4Br\ p \\ NH . C_6H_5 \end{matrix}$.

0.1124 g gaben 0.0698 g Bromsilber.

0.1175 g gaben 11.1 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}BrN_2O$
Br	26.65	27.49 pCt.
N	9.91	9.63 »

Aus der Mutterlauge, aus welcher dieses Product auskrystallisirt war, wurde durch Eindunsten eine neue Krystallisation erhalten, die ebenfalls um 245° schmolz. Der Analyse nach bestand sie gleichfalls aus *p*-Bromdiphenylharnstoff.

0.2134 g gaben 19.5 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	9.78	9.63 pCt.

p-Bromdiphenylharnstoff ist demnach, Farbstoffe abgerechnet, das einzige im festen Rückstand der Spaltung enthaltene Product. Wir haben übrigens diese Verbindung, um sie noch näher zu charakterisiren, auch direct aus *p*-Bromanilin und Phenylcyanat bereitet. Die Eigenschaften stimmten mit den oben angegebenen überein. Auch bei diesem völlig reinen Product konnte kein ganz scharfer Schmelzpunkt beobachtet werden.

Von weiteren Spaltungsproducten beobachteten wir *p*-Bromanilin, Anilin und etwas *p*-Toluidin, in der Vorlage fand sich etwas Diphenylharnstoff, sowie eine Mischung von viel *p*-Kresol mit wenig *p*-Bromphenol.

Aus dem Resultat der Spaltung folgt, dass der Diazoharnstoff *p*-Diazotoluol-*p*-bromdiphenylharnstoff,

$$CO\begin{cases} N<\begin{matrix} N_2 . C_7H_7 \\ C_6H_4Br \end{matrix} \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$$

, ist.

Der Diazoamidokörper ist demnach *p*-Diazotoluol-*p*-Bromanilin, $p\text{-}C_7H_7 . N_2 . NH . C_6H_4Br\text{-}p$.

Wir haben aus dieser Verbindung durch Einwirkung von *p*-Tolylcyanat auch den *p*-Diazotoluol-*p*-Bromphenyl-*p*-Tolylharnstoff, $CO\begin{cases} N<\begin{matrix} N_2 . C_7H_7 \\ C_6H_4Br \end{matrix} \\ NH . C_7H_7, \end{cases}$ dargestellt. Dieser bildet weisse, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 129°.

0.1197 g gaben 14.9 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{19}BrN_4O$
N	13.17	13.23 pCt.

5. *p*-Bromdiazoamidobenzol.

Aus diesem schon lange bekannten Diazoamidokörper entsteht durch Phenylcyanat ein bei 115° schmelzender Diazoharnstoff, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{19}H_{15}BrNO_4$ ausgedrückt wird.

0.1715 g lieferten 0.0836 g Bromsilber. 0.1 g gaben 12.8 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 730 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
Br	20.74	20.25 pCt.
N	14.18	14.18 »

Der Körper ist, wie aus der Spaltung hervorgeht, Diazobenzol-*p*-bromdiphenylharnstoff, $CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\ C_6H_4Br\end{matrix} \\ NH . C_6H_5\end{cases}$. Als Spaltungsproduct entsteht nämlich *p*-Bromdiphenylharnstoff, wie aus dem Schmelzpunkt und der Analyse hervorging.

0.154 g gaben 13.9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 727 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}BrNO_2$
9.82	9.63 pCt.

Damit ist nachgewiesen, dass das *p*-Bromdiazoamidobenzol als Diazobenzol-*p*-Bromanilin, $C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_4Br$ aufzufassen ist.

Durch Einwirkung von *p*-Tolylcyanat auf *p*-Bromdiazoamidobenzol entsteht der bei 138° schmelzende Diazobenzol-*p*-bromphenyl-*p*-tolylharnstoff, $CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\ C_6H_4Br\end{matrix} \\ NH . C_7H_7\end{cases}$.

0.1018 g gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 715 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{17}BrN_4O$
N	13.81	13.69 pCt.

6. *p*-Bromdiazoamidobenzol-β-naphtalin.

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von β-Diazonaphtalinchlorid (1 Mol.) auf *p*-Bromanilin (1 Mol.), das in eine Natriumacetatlösung eingetragen war, dargestellt. Der gelbe Niederschlag wurde aus Benzol umkrystallisirt. So wurden kleine, derbe, gelbe Prismen erhalten, die bei 164° schmolzen. Die Analyse ergab die Formel $C_{16}H_{12}BrN_3$.

0.172 g gaben 20.6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	12.94	12.88 pCt.

Der Diazoharnstoff, der durch Einwirkung von Phenylcyanat auf die ätherische Lösung des Diazoamidokörpers bereitet wurde, bildete weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 139—140°. Er besass die Zusammensetzung $C_{23}H_{17}BrN_4O$.

0.1512 g gaben 18.25 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	12.98	12.58 pCt.

Der Körper ist, wie aus der Gleichung hervorgeht, β-Diazonaphtalin-*p*-bromdiphenylharnstoff, $CO\begin{cases} N<\begin{matrix}N_2 . C_{10}H_7\\ C_6H_4Br\end{matrix} \\ NH . C_6H_5\end{cases}$. Beim Kochen mit Säuren wird Phenylcyanatgeruch wahrgenommen, *p*-Bromphenol destillirt über, während im Kolben nach dem Erkalten ein

rother Niederschlag vermischt mit glänzenden, weissen Blättchen wahrzunehmen war.

Dieses Gemenge wurde abfiltrirt, gewaschen und dann mit kalter Natronlauge behandelt. Hierbei gingen die Blättchen in Lösung. Sie erwiesen sich als β-Naphtol. Der rothe Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und die rothe Lösung mittels Zinnchlorür entfärbt. Aus ihr schieden sich beim Erkalten schöne, weisse Krystalle aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 238—245° schmolzen. Sie erwiesen sich als *p*-Bromdiphenylharnstoff.

0.1424 g gaben 0.0914 g Bromsilber.

0.2058 g gaben 18.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}BrN_2O$
Br	27.31	27.49 pCt.
N	9.73	9.63 »

Nachdem auf diese Weise die Constitution des Diazoharnstoffes festgestellt ist, folgt für den Diazoamidokörper die Formel β-$C_{10}H_7 . N_2 . NH . C_6H_4Br\,p$. Er ist also β-Diazonaphtalin-*p*-bromanilin.

7. *p*-Nitrodiazoamidobenzol.

Wir haben diesen Körper, der nach der Vorschrift von Nölting und Binder dargestellt worden war, zuerst in Benzollösung der Einwirkung von Phenylcyanat unterworfen. Hierbei zeigte es sich, dass nach kurzem Erwärmen der Mischung lebhafte Gasentwickelung eintrat. Die Lösung färbte sich tief dunkel und setzte reichliche Mengen eines krystallinischen Niedenschlages ab. Dieser wurde mit Benzol gewaschen und sodann aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt. So wurden hellgelbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 202° erhalten. Der Analyse zufolge lag eine Verbindung der Formel $C_{13}H_{11}N_3O_3$ vor.

0.1504 g gaben 23.1 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	16.22	16.39 pCt.

Der Körper war nichts anderes, als *p*-Nitrodiphenylharnstoff, $CO<^{NH.C_6H_4.NO_2p}_{NH.C_6H_5}$. Dies wurde, da diese Verbindung noch nicht beschrieben zu sein scheint, noch dadurch festgestellt, dass sie mit Kali zerlegt wurde. Hierbei entstanden Kohlensäure, Anilin, Ammoniak und *p*-Nitrophenol.

Die Entstehung des *p*-Nitrodiphenylharnstoffes erklärt sich in der Weise, dass der Diazoamidokörper zunächst mit Phenylcyanat einen Diazoharnstoff liefert, der sich aber bei der Temperatur des siedenden Benzols unter Stickstoffentwickelung zersetzt. In der That haben wir bei diesen und ähnlichen nitrirten Diazoharnstoffen beobachtet, dass sich dieselben beim Ermärmen mit Benzol unter Gasentwickelung und

Bildung eines Nitroharnstoffes einerseits, Schmieren andererseits zersetzten.

Da in unserem Falle *p*-Nitrodiphenylharnstoff gebildet wurde, so musste der intermediär entstandene Diazoharnstoff Diazobenzol-*p*-nitrodiphenylharnstoff, $CO\left\langle\begin{matrix} N<\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\ C_6H_4NO_2\end{matrix} \\ NH, C_6H_5\end{matrix}\right.$ *p* gewesen sein. Dem *p*-Nitrodiazoamidobenzol kommt dann die Formel $C_6H_5N_2 . NH . C_6H_4NO_2$ *p* zu, es ist also Diazobenzol-*p*-nitranilin.

Um den Diazoharnstoff zu isoliren, liessen wir Phenylcyanat auf die ätherische Lösung des *p*-Nitrodiazoamidobenzols einwirken. So wurden weisse, büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 115° erhalten. Die Analyse bewies das Vorliegen des Diazobenzol-nitrodiphenylharnstoffes.

0.1197 g gaben 21.3 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{15}N_5O_3$
N	19.09	19.39 pCt.

In heissem Benzol löste sich der Körper unter Gasentwickelung und Abscheidung von *p*-Nitrodiphenylharnstoff.

Wir versuchten, den Diazoharnstoff durch Säuren zu spalten. Die Zersetzung geht sehr rasch vor sich, verläuft aber fast ausschliesslich im Sinne der Cyanatspaltung. In der Vorlage sammelte sich eine weit reichlichere Menge von Diphenylharnstoff als sonst an, während im Kolben eine klare Lösung, der nur wenig dunkles Harz beigemengt war, zurückblieb. Sie enthielt grosse Mengen von *p*-Nitranilin. Der Diazoharnstoff zerfällt demnach beim Kochen mit Säuren zuerst fast ausschliesslich im Sinne folgender Gleichung:

$$CO\left\langle\begin{matrix} N<\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\ C_6H_4NO_2\end{matrix} \\ NH . C_6H_5\end{matrix}\right. = C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_4NO_2 + C_6H_5 . NCO.$$

Der regenerirte Diazomidokörper zerfällt natürlich sofort weiter in *p*-Nitranilin, Stickstoff und Phenol, während das Phenylcyanat Diphenylharnstoff liefert. Wie man sieht, kann man die Spaltung mit Säuren bei derartigen Körpern nicht zur Constitutionsbestimmung anwenden, einen Ersatz hierfür bietet die oben angegebene Zersetzung durch Kochen mit Benzol.

8. *m*-Nitrodiazoamidobenzol.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden gleiche Moleküle von *m*-Nitrodiazobenzolchlorid und Anilin bei Gegenwart von Natriumacetatlösung zusammengebracht. Das gelbe Reactionsproduct wurde aus Aether umkrystallisirt, wobei gelbe, zugespitzte, dicke Prismen

vom Schmelzpunkt 131° erhalten wurden. Die Analyse bewies das Vorliegen von *m*-Nitrodiazomidobenzol.

0.1447 g gaben 32.3 ccm feuchten Stickstoff bei 27° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{10}N_4O_2$
N	23.25	23.14 pCt.

Die ätherische Lösung wurde mit Phenylcyanat erwärmt und sodann mit Ligroïn versetzt. Der Diazoharnstoff schied sich in feinen, fast weissen, verzweigten Nadeln aus, die bei 104° schmolzen.

0.1164 g gaben 22 ccm feuchten Stickstoff bei 26° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{15}N_5O_3$
N	19.74	19.39 pCt.

Dieser Diazoharnstoff wird, wie die analoge Verbindung des *p*-Nitrodiazoamidobenzols durch Säuren nur im Sinne der Cyanatspaltung zerlegt. Wir kochten ihn daher zum Zweck der Constitutionsbestimmung mit Benzol. Hierbei entwich Stickstoff, sowie etwas Phenylcyanat, das durch den Geruch nachgewiesen wurde, während sich aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit ein gelber Niederschlag in reichlicher Menge absetzte. Dieser wurde mit Benzol gewaschen und sofort analysirt, wobei er sich als ein Nitrodiphenylharnstoff erwies.

0.1124 g gaben 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 724 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N	16.15	16.39 pCt.

Der Körper war offenbar *m*-Nitrodiphenylharnstoff. Für diesen hat Brückner[1]) den Schmelzpunkt 187° angegeben. Wir fanden denselben etwas höher, nämlich bei 197°.

Die Entstehung dieses Körpers beweist unzweifelhaft, dass der Diazoharnstoff ein Diazobenzol-*m*-nitrodiphenylharnstoff,

$$CO\begin{cases} N<\begin{matrix} N_2 . C_6H_5 \\ C_6H_4 . NO_2\ m \end{matrix} \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$$

ist. Das *m*-Nitrodiazoamidobenzol ist demnach Diazobenzol-*m*-nitranilin, $C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_4 . NO_2\ m$.

9. *m*-Nitrodiazoamidobenzoltoluol.

m-Nitrodiazobenzolchlorid (1 Molekül) wurde zu *p*-Toluidin (1 Molekül), das in einer Natriumacetatlösung suspendirt war, eingetragen. Der zuerst harzige Niederschlag verwandelte sich nach zweistündigem Stehen in eine krystallinische Masse, die aus Benzol umkrystallisirt wurde. So gereinigt stellte das *m*-Nitrodiazoamidobenzoltoluol goldgelbe, glänzende Nädelchen vor, die bei 107° schmolzen.

0.1316 g geben 26.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4O_2$
N	22.16	21.88 pCt.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1236.

Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf die ätherische Lösung in der Wärme und Verdunstenlassen des Aethers wurde ein Diazoharnstoff von der Formel $C_{20}H_{17}N_5O_3$ erhalten.

0.1514 g gaben 25.7 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	18.70	18.67 pCt.

Der Körper bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 96°. Auch bei dieser Verbindung konnte die Zersetzung mit Säuren nicht zur Constitutionsbestimmung verwendet werden, da wieder nur Cyanatspaltung eintrat. Daher wurde der Diazoharnstoff mit Benzol gekocht, wobei erst Lösung, dann Gasentwickelung, Dunkelfärbung und endlich Ausscheidung eines starken, gelben Niederschlags eintrat. Dieser wurde durch Waschen mit kaltem Benzol gereinigt. Durch den Schmelzpunkt 197° und die Analyse wurde er als *m*-Nitrodiphenylharnstoff erkannt.

0.1404 g gaben 21.0 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N	16.46	16.39 pCt.

Nach diesem Resultat ist der Diazoharnstoff *p*-Diazotoluol-*m*-nitrodiphenylharnstoff, $CO\begin{cases} N<\begin{matrix} N_2 . C_7H_7 \; p \\ C_6H_4NO_2 \; m \end{matrix} \\ NH . C_6H_5 \end{cases}$ und der ursprüngliche Diazoamidokörper *p*-Diazotoluol-*m*-nitranilin, $p . C_7H_7 . N_2 . NH . C_6H_4 . NO_2$ *m*.

10. *p*-Nitro-*p*-Bromdiazoamidobenzol.

Zur Darstellung dieses Diazoamidokörpers liessen wir *p*-Nitrodiazobenzolchlorid auf *p*-Bromanilin, das in einer Lösung von Natriumacetat suspendirt war, einwirken.

Die aus Benzol umkrystallisirte Verbindung bildete orangerothe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 184°.

0.1348 g gaben 22.5 ccm feuchten Stickstoff bei 24.5° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9BrN_4O_2$
N	17.61	17.45 pCt.

Der Diazoharnstoff, durch Einwirkung von Phenylcyanat auf die ätherische Lösung des Diazoamidokörpers in der Wärme bereitet, bildete kleine Kryställchen vom Schmelzpunkt 129°. Er besass die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}BrN_5O_3$.

I. 0.143 g gaben 21 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 722 mm Druck.
II. 0.1399 g gaben 21 ccm bei 19° und 720 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
N	15.96	16.33	15.91 pCt.

Während die bisher beschriebenen nitrirten Diazoharnstoffe bei der Zersetzung mit Säuren fast ausschliesslich die Cyanatspaltung erlitten, verhält sich diese Verbindung wie die übrigen Diazoharnstoffe, indem die Cyanatspaltung nur bei einer kleinen Menge des Körpers vor sich geht und der grösste Theil die für die Constitutionsbestimmung wichtige Diazospaltung erleidet. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Diazoharnstoffe anderer, durch Combination von Nitrodiazobenzolchloriden mit Bromanilinen erhaltenen Diazoamidokörper.

Wird der bei 129° schmelzende Diazoharnstoff mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so geht nur wenig Phenylcyanat über, im Kolben hinterbleibt ein gelber Niederschlag, der sich nach dem Abfiltriren und Waschen als völlig bromfrei erwies. Er wurde durch Umkrystallisiren aus heissem verdünten Weingeist gereinigt. Die Verbindung schmolz bei 202°, wodurch das Vorliegen von *p*-Nitrodiphenylharnstoff bewiesen war.

Danach ist der Diazoharnstoff als *p*-Bromdiazobenzol-*p*-nitrodiphenylharnstoff, $CO\left\langle\begin{matrix} N\left\langle\begin{matrix} N_2 . C_6H_4Br\ p \\ C_6H_4 . NO_2\ p \end{matrix}\right. \\ NH . C_6H_5 \end{matrix}\right.$ anzusprechen. Der Diazoamidokörper ist dann *p*-Bromdiazobenzol-*p*-nitranilin, $p . C_6H_4Br . N_2 . NH . C_6H_4 . NO_2\ p$.

11. *m*-Nitro-*p*-Bromdiazoamidobenzol.

Diese Verbindung wurde in analoger Weise wie die vorige bereitet. Aus Benzol umkrystallisirt bildet sie gelbe Nadelbüschel, Schmelzpunkt 155°.

0.1502 g gaben 24.5 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 723 mm Druck.
0.1785 g gaben 0.1056 g Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_9BrN_4O_2$
N	17.72	17.45 pCt.
Br	25.29	24.92 »

Der mittelst Phenylcyanat in ätherischer Lösung bereitete Diazoharnstoff bildet mikroskopische Nädelchen vom Schmelzpunkt 134°. Man kann diesen Körper auch aus der Benzollösung der Diazoamidoverbindung darstellen, schon dies beweist, dass er beständiger ist, als die von nicht bromsubstituirten Nitrodiazoamidokörpern derivirenden. Die Analyse stimmte auf die erwartete Formel $C_{19}H_{14}BrN_5O_3$.

0.1246 g gaben 18.2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	15.98	15.91 pCt.

Bei der Spaltung mit Schwefelsäure (dieselbe muss in diesem Fall eine grössere Concentration besitzen, als sonst angewandt wurde) wurde wieder Entwickelung von etwas Phenylcyanat beobachtet. Im

Kolben hinterblieb ein bromfreier, gelber Niederschlag, der aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt wurde. Er erwies sich durch den Schmelzpunkt 197° und die Analyse als *m*-Nitrodiphenylharnstoff.

0.1529 g gaben 22.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N	16.33	16.39 pCt.

Im Filtrat von dem Nitrodiphenylharnstoff fand sich m-Nitranilin, wenig Bromanilin und Anilin, letzteres wohl von der Zersetzung eines Theils des abgespaltenen Phenylcyanats durch die Säure herrührend. In der Vorlage fand sich etwas Diphenylharnstoff und viel *p*-Bromphenol.

Nach dem Ergebniss der Spaltung war das Einwirkungsproduct von Phenylcyanat auf *m*-Nitro-*p*-bromdiazoamidobenzol *p*-Bromdiazobenzol-*m*-nitrodiphenylharnstoff,

$$CO\left\langle\begin{array}{l} N\left\langle\begin{array}{l} N_2 . C_6H_4Br\ p \\ C_6H_4NO_2\ m \end{array}\right. \\ NH . C_6H_5 \end{array}\right.$$

Dem *m*-Nitro-*p*-bromdiazoamidobenzol kommt daher die Formel $p . C_6H_4Br . N_2 . NH . C_6H_4 . NO_2\ m$ zu, es ist *p*-Bromdiazobenzol-*m*-nitranilin.

12. *m*-Nitro-*m*-bromdiazoamidobenzol.

Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise wie die oben besprochenen aus *m*-Nitrodiazobenzolchlorid und *m*-Bromanilin bereitet. Sie bildet, durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroïn gereinigt, schöne gelbe Nadeln, die bei 106° schmelzen.

0.1372 g gaben 22.4 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9BrN_4O_2$
N	17.83	17.45 pCt.

Da der Diazoamidokörper in Aether ziemlich schwer löslich ist, so muss man ihn zur Bereitung des Diazoharnstoffs in Aether suspendiren und längere Zeit mit Phenylcyanat erwärmen. So werden weisse Nadeln erhalten, die durch Auskochen mit viel Aether gereinigt werden. Der Körper schmilzt bei 128° und besitzt die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}BrN_5O_3$.

0.1494 g gaben 22.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	16.04	15.91 pCt.

Bei der Spaltung, die wie bei der vorigen Verbindung mit etwas stärkerer Schwefelsäure als gewöhnlich vorgenommen wurde, erhielten

wir einen bromfreien gelben Körper, der sich durch den Schmelzpunkt (196°) und die Analyse als *m*-Nitrodiphenylharnstoff erwies.

0.068 g gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei 20.5° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$
N	15.88	16.39 pCt.

Darnach war der bei 128° schmelzende Körper *m*-Bromdiazobenzol-*m*-nitrodiphenylharnstoff, $CO\begin{cases} N<\begin{matrix} N_2C_6H_4Br\ m \\ C_6H_4NO_2\ m \end{matrix} \\ NH.C_6H_5 \end{cases}$

Die aus *m*-Nitrodiazobenzolchlorid und *m*-Bromanilin bereitete Verbindung ist also *m*-Bromdiazobenzol-*m*-nitranilin, $m\ C_6H_4Br.N_2.NH.C_6H_4NO_2\ m$.

Wir haben auch versucht, das *m*-*p*-Dinitrodiazoamidobenzol mit Phenylcyanat zu condensiren, um dessen Constitution zu ergründen. Es gelang uns aber leider nicht, daraus einen Diazoharnstoff zu erhalten. Die Ursache hiervon ist vielleicht die äusserst geringe Löslichkeit des Körpers in den bei der Phenylcyanatreaction anwendbaren Lösungsmitteln.

Fasst man die von uns erhaltenen Resultate zusammen, so findet man, dass die gemischten Diazoamidokörper sich sämmtlich als völlig einheitliche Verbindungen von ganz bestimmter Constitution verhalten. Weder ist man berechtigt anzunehmen, dass in manchen derselben, wie z. B. in dem ganz besonders auffallend im Sinne zweier Formeln reagirenden Diazoamidobenzoltoluol, durch Krystallisation nicht trennbare Mischungen zweier isomerer Verbindungen vorliegen, noch auch, dass sie »tautomere« Körper sind, in denen das Imidwasserstoffatom zwischen zwei Stickstoffatomen hin und her schwingt. Diese Annahmen sind durch unsere Beobachtung, dass alle gemischten Diazoamidoverbindungen nur einen, völlig einheitlichen Diazoharnstoff liefern, unhaltbar geworden. Das merkwürdige Verhalten mancher Glieder dieser Körperklasse, gleichzeitig im Sinne zweier Formeln zu reagiren, ist darauf zurückzuführen, dass alle derartigen Reactionen in Gegenwart von Wasser, Säuren, Alkalien, Phenolen u. s. w. vor sich gehen, wobei Umlagerungen wohl möglich sind. Wenn das Diazoamidobenzoltoluol von verdünnten Säuren in ein Gemenge von Anilin, Toluidin, Phenol und Kresol gespalten wird, so findet das seine Erklärung darin, dass in der wässrigen Flüssigkeit zunächst ein Hydrat

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N—N—N.C_7H_7 \\ \quad\ \ \ |\quad\ \ |\quad\ \ | \\ \quad\ \ \ H\ \ OH\ \ H \end{array}$$

oder vielleicht auch ein analog constituirtes Additionsproduct gleicher Moleküle Diazoamidokörper und

Säure gebildet wird. Ein solcher Körper kann dann eben nach zwei Richtungen zerfallen. Aehnliche Verhältnisse dürften auch bei anderen Umsetzungen, wie z. B. bei der Reduction, wobei zwei Hydrazine und zwei Basen der Anilinreihe entstehen[1]), vorherrschen[2]).

Was die Vertheilung der zwei in den gemischten Diazoamidokörpern enthaltenen Radicale an dem Complex $-N=N.NH$ anbelangt, so gestatten auch hierin unsere Untersuchungen einen Schluss zu ziehen. Es hat sich gezeigt, dass in den von uns untersuchten Verbindungen die Gruppe $NO_2.C_6H_4.N=N-$ niemals vorkommt, gleichgültig, wie die Stellung der Nitrogruppe ist. Weiter haben wir gefunden, dass in den nicht nitrirten bromhaltigen Diazoamidokörpern der Bromphenylrest nie an die Diazogruppe, sondern stets an die Imidgruppe gebunden ist. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass von zwei stark verschiedenen Radicalen stets das negativere an die Imidgruppe gebunden ist. Dies gilt aber nur für solche Diazoamidokörper, die rein aromatische Radicale enthalten. In den von Goldschmidt und Holm beschriebenen Verbindungen aus Diazochloriden und Benzylamin ist es im Gegentheil gerade der positivere Benzylrest, der an die Imidgruppe gebunden ist. Zu obigem Satz ist auch schon A. Sarauw[3]) gekommen, dem allerdings ein viel geringeres Beobachtungsmaterial zu Gebot stand. Ob die Regel bei zwei einander sehr ähnlichen Radicalen stets eintrifft, oder aber ob hierbei nicht vielleicht das Moleculargewicht des Radicals eine Rolle spielt, lässt sich auf Grund unserer Versuche noch nicht entscheiden. Wird der Phenyl- und der *p*-Tolylrest combinirt, so tritt letzterer mit der Imidgruppe in Verbindung. Es ist aber noch durchaus nicht entschieden, ob der *p*-Tolylrest der negativere ist. Nach Thomsen[4]) haben Anilin und Toluidin gleich grosse Neutralisationswärmen, nach

---

[1]) Nölting und Binder, diese Berichte XX, 3005.

[2]) Da es sich gezeigt hat, dass die gemischten Diazoamidokörper bei Ausschluss von Wasser, als Körper von ganz bestimmter Constitution reagiren, so lag der Gedanke nahe, auch andere als tautomer (im Sinne von Laar) betrachtete Verbindungen unter ähnlichen Verhältnissen zu untersuchen. Das so reactionsfähige Phenylcyanat bot auch hierzu ein geeignetes Mittel. Ich habe gemeinschaftlich mit Hrn. A. Meissler die Einwirkung dieses Körpers auf eine Reihe von als tautomer geltenden Verbindungen zu studiren begonnen, um zu sehen, in welchem Sinne sie bei Ausschluss von Wasser reagiren. Diese Untersuchung, die unter Anderem auch die Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers umfasst, ist schon ziemlich weit vorgeschritten, und hoffen wir in nicht zu langer Zeit darüber berichten zu können.

H. Goldschmidt.

[3]) Diese Berichte XV, 45.

[4]) Untersuchungen, I, S. 410.

Luginin[1]) kommt sogar dem Toluidin eine etwas grössere Neutralisationswärme zu, der *p*-Tolylrest wäre demnach also der positivere. Ueber diese Verhältnisse sollen neue Untersuchungen, die im Wintersemester angestellt werden, Aufschluss geben.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

---

474. E. Eger: Ueber *p*-Nitro-*m*-amidobenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 10. August.)

Wenn im Allgemeinen die Nitrirung aromatischer Amine sehr leicht vor sich geht, so wird sie durch eine in den Benzolkern eingetretene Sulfogruppe um ein Erhebliches erschwert und ist bis jetzt blos gelungen, wenn die Amidogruppe vorher acetylirt wurde.

Die erste Nitrirung einer Amidosulfonsäure wurde von R. Nietzki und Th. Benckiser[2]) mit der Acetylsulfanilsäure ausgeführt. Es war dabei von vornherein anzunehmen, dass die Nitrogruppe in die Orthostellung zur Amidogruppe treten würde, da die Parastellung durch die Sulfogruppe besetzt war

Bei der Metamidobenzolsulfosäure liegen die Verhältnisse insofern anders, als hier von vornherein ein Schluss auf die Constitution der etwa entstehenden Nitrosulfosäure nicht möglich war; denn bei dieser Säure fallen die bestimmenden Einflüsse der Acetylamido- und Sulfogruppe nicht wie bei der Sulfanilsäure auf einen Punkt zusammen. Ich habe daher auf Veranlassung des Hrn. Dr. Witt eine Nitrirung der Acetylmetamidobenzolsulfonsäure vorgenommen. Die Nitrogruppe konnte dabei sowohl in die Ortho- oder Parastellung zur Amidogruppe als auch in die Metastellung zur Sulfogruppe eintreten, da alle diese Stellungen frei sind.

Es wurde zunächst das rohe Natriumsalz der Metamidobenzolsulfonsäure, von welchem ich durch die Freundlichkeit der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin eine grössere Menge erhielt, mit dem Doppelten der berechneten Menge Essigsäureanhydrid acetylirt und der entstehende dicke Brei sofort zur Nitrirung verwandt. Die rohe Reactionsmasse wurde in dem fünffachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Salpetersäure (spec. Gewicht 1.385), welche vorher ihrem vierfachen Gewicht con-

---

[1]) Jahresbericht 1877, 103.

[2]) Diese Berichte XVIII, 294.

centrirter Schwefelsäure beigemischt war, versetzt, nachdem beide Theile gut gekühlt waren. Das Gemenge blieb etwa zwei bis drei Stunden stehen und wurde alsdann auf Eis gegossen. Die entstehende Lösung wurde sich selbst überlassen und nach mehreren Stunden hatte sich daraus ein gelber Körper abgeschieden, der abgesaugt und auf Thonplatten getrocknet wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bis zur völligen Entfernung der Schwefelsäure wurde bei 120° getrocknet. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_3.NH_2.NO_2.SO_3H$	Gefunden I.	II.	III.	
C	33.03	33.31	—	—	pCt.
H	2.75	3.18	—	—	»
N	12.84	—	13.27	—	»
S	14.68	—	—	14.73	»

Die so erhaltene Nitrometamidobenzolsulfosäure krystallisirt in schönen hellgelben Nadeln, ist mässig löslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Wasser; schwer löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Zur Krystallisation eignet sich Wasser am besten: die Säure schiesst beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in feinen blassgelben Nädelchen an.

Bei den späteren Darstellungen dieser Säure bin ich vom Baryumsalz der Metamidobenzolsulfosäure ausgegangen, um den Verunreinigungen des Natriumsalzes auszuweichen. Ich stellte aus diesem durch Hinzufügen der berechneten Menge Salzsäure die freie Amidobenzolsulfosäure dar, welche bis zur völligen Reinheit aus Wasser umkrystallisirt wurde. Eine concentrirte Lösung der Säure wurde mit Barytwasser versetzt; der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt, abfiltrirt und die Lösung des Barymsalzes zur Trockne eingedampft. Das Salz wurde so als weisses krystallinisches Pulver erhalten, das äusserst leicht in Wasser löslich ist.

Dieses Salz wurde zur Acetylirung scharf bei 120—130° getrocknet und dann mit dem Doppelten der berechneten Menge Essigsäureanhydrid behandelt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde in Wasser gelöst und fast bis zur Trockne eingedampft. Dies Verfahren wurde unter Zusatz von Alkohol wiederholt, um die freie Essigsäure gänzlich zu entfernen. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisirte das acetylamidobenzolsulfosaure Baryum in seidigen Nadeln, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, zuerst bei 150°, schliesslich bei 190° getrocknet und der Analyse unterworfen wurden. Es wurde gefunden:

	Berechnet für $(C_6H_4NH.C_2H_3O.SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	24.25	24.18 pCt.

Wie oben beim Natriumsalz beschrieben, wurde nun dies Baryumsalz in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Salpetersäure, die vorher mit vier Theilen concentrirter Schwefelsäure gemischt war, versetzt. Aus der auf Eis gegossenen Lösung schied sich alsbald das bereits beschriebene Product in reichlicher Menge aus. Die Ausbeute betrug 30 g Nitrosäure aus 65 g angewandten acetylmetamidobenzolsulfosauren Baryums, was 60 pCt. der Theorie entspricht.

Aus der reinen Nitrometamidobenzolsulfosäure habe ich zunächst einige Salze dargestellt. Das Kaliumsalz bildet glänzende, goldgelbe Blättchen, die sich leicht aus Wasser umkrystallisiren lassen. Es wurde erhalten durch Versetzen einer concentrirten Lösung der Säure mit Kaliumcarbonat, wobei es sich in der beschriebenen Form ausschied. Die Kaliumbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_6H_3.NH_2.NO_2.SO_3K$	Gefunden
K	15.23	15.45 pCt.

Das Natriumsalz bildet hellgelbe, glänzende Nadeln, ist gleichfalls in Wasser leicht löslich und auf dieselbe Weise erhalten worden wie das erste Salz.

Ich habe alsdann einige Versuche zur Bestimmung der Stellung der eingetretenen Nitrogruppe unternommen. Ich behandelte zunächst die Säure in der von Nietzki und Benckiser l. c. angegebenen Weise: der Körper wurde mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) zwei Stunden auf 200° erhitzt. Die erwartete Zersetzung in ein Nitranilin unter Abspaltung der Sulfogruppe trat nicht ein. Aether nahm aus der verdünnten Lösung des Röhreninhaltes einen Körper auf, der stark chinonartigen Geruch entwickelte; aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit konnte keine Spur eines Nitranilins erhalten werden. Es hatte offenbar tiefgreifende Zersetzung auf Kosten des Sauerstoffes der Nitrogruppe stattgefunden.

Günstiger verliefen die zur Reduction der neuen Säure unternommenen Versuche. Es wurde die Lösung der Säure mit Zinkstaub unter Zusatz von ganz wenig Salzsäure reducirt. Anfangs trat violette Färbung auf, die dann in hellgelb überging. Aus der filtrirten Lösung schieden sich sehr bald schöne Nadeln einer Phenylendiaminsulfosäure aus.

Wenn schon die citronengelbe Färbung der Nitrosäure und ihrer Salze als Anzeichen dafür gelten konnte, dass sich die Nitrogruppe in der Parastellung befände, so gaben folgende Versuche mit dem Reductionsproduct, der Phenylendiaminsulfosäure, sicheren Aufschluss. Auf Zusatz einer Lösung von Phenanthrenchinon ergab sich keine Azinbildung, so dass die Orthostellung ausgeschlossen war. Auf Zusatz von Kaliumnitrit ergab das Reductionsproduct keine Gelbfärbung,

folglich ist auch die Metastellung der beiden Amidogruppen unwahrscheinlich. Es verblieb somit als einzige Möglichkeit die Parastellung der beiden Amidogruppen, welche in der That auf das Schärfste durch die Indaminbildung beim Zusatz von Metatoluylendiamin und Eisenchlorid bewiesen wurde. Selbst in der allerverdünntesten Lösung des beschriebenen Reductionsproductes brachten die genannten Reagentien eine prachtvolle Violettfärbung zu Wege.

Die weitere Untersuchung der beschriebenen Nitroamidobenzolsulfosäure sowie ihres Reductionsproductes behalte ich mir vor.

Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin. Juli 1888.

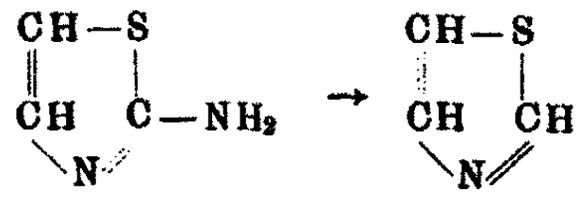
---

475. A. Hantzsch und G. Popp: Ueber das Thiazol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August.)

Homologe des Thiazols, noch nicht aber das Thiazol selbst, sind bisher nach zwei Methoden erhalten worden: erstens durch Condensation von Thioamiden mit Körpern der Form CHCl—CO, beispielsweise mit Chloraceton[1]); zweitens durch Reduction der Oxythiazole vermittels Zinkstaub[2]). Diesen Bildungsweisen kann noch eine dritte, bereits vor einiger Zeit von uns aufgefundene hinzugefügt werden, welche deshalb ein besonderes Interesse besitzt, weil sie unter anderem auch die Gewinnung des ursprünglichen Thiazols gestattet. Dieselbe besteht, ganz analog der bekannten Griess'schen Reaction in der Benzolreihe, in der Umwandlung der Amidothiazole (der Condensationsproducte von Thioharnstoff mit Körpern der Form CHCl—CO) in Thiazole vermittels der Diazoverbindungen. Durch Kochen der Einwirkungsproducte von salpetriger Säure auf Amidothiazole mit Alkohol wird das Amid durch Wasserstoff ersetzt; man erhält alsdann aus dem Condensationsproduct von Thioharnstoff mit Dichloräther, dem Amidothiazol oder Thiazylamin, das freie Thiazol:



[1]) Diese Berichte XXI, 942.

[2]) Diese Berichte XXI, 941.

Dasselbe unterscheidet sich vom Pyridin hinsichtlich seines Geruches gar nicht, hinsichtlich seines Siedepunktes nur wenig, hinsichtlich seiner Salze dagegen nicht unerheblich.

Genauere Angaben über das Thiazol und andere nach dieser Methode gewonnene Homologe werden demnächst in den »Annalen der Chemie« publicirt werden.

Zürich, im August 1888.

476. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Oxallävulinsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

Aus meinen Versuchen zur Synthese von Ketonsäureestern[1]) geht hervor, dass sich jene Ester, welche eine CH_2-Gruppe benachbart zur Carbäthoxylgruppe enthalten, durch Natrium oder Natriumäthylat, besonders leicht mit Oxalsäureester, in Reaction bringen lassen. Nachstehend soll über die Versuche mit Lävulinsäureester berichtet werden, indem ich mir Mittheilungen über die Vereinigung von Oxalester mit Bernsteinsäureester, Acetessigester und Malonsäureester vorbehalte.

Oxallävulinsäureester.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung ist conform mit der zweiten von mir angegebenen (a. a. O. S. 315) Bereitungsweise des Oxalessigesters.

Nachdem man sich trockenes Natriumäthylat aus einer gewogenen Menge Natrium bereitet hat, übergiesst man es mit der zehnfachen Menge absolutem Aether, fügt etwas mehr als die für 1 Molekül berechnete Menge Oxalester unter anhaltendem Schütteln hinzu und lässt nach der Lösung des Aethylates ca. 12 Stunden ruhig stehen. Dann wird die berechnete Menge Lävulinsäureester zugegeben. So vermeidet man, dass letzterer noch freies Natriumäthylat vorfindet, auf welches er lebhaft einwirkt, welches aber bei obigem Verfahren vollständig vom Oxalester gebunden wird. Nach mehrtägigem Stehen wird die trübe ätherische Lösung mit Wasser unter Kühlung geschüttelt, die ätherische Schicht, welche noch Oxalester enthält, abgehoben und die alkalische wässrige Lösung angesäuert. Dabei scheidet

[1]) Ann. Chem. Pharm. 246, 306 ff.

sich der Oxallävulinsäureester als helles Oel ab, welches mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird dann mit wenig Soda gewaschen, filtrirt und bei gelinder Temperatur von Aether befreit.

Der rohe Oxallävulinsäureester (ca. 80 pCt. vom angewandten Lävulinsäureester) lässt sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren. Man kann ihn aber durch Ansäuern der unten beschriebenen Kupfer- oder Kaliumverbindung und Ausäthern in reinerem, destillirbarem Zustande gewinnen.

Er siedet dann unter einem Drucke von 27 mm bei 198° und stellt ein farbloses, dickliches Oel dar, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth. Barytwasser erzeugt einen weissen Niederschlag. Die Zusammensetzung der Verbindung ist die erwartete $C_{11}H_{16}O_6$ und ist durch directe Analyse wie durch die Analyse mehrerer Derivate festgestellt.

0.1622 g gaben 0,3200 g Kohlensäure und 0.1010 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	53.84	54.09 pCt.
H	6.94	6.56 »

Die Constitution dieses Esters ist noch nicht ermittelt. Er könnte nach folgender Gleichung entstanden sein:

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOC_2H_5 + COOC_2H_5.COOC_2H_5$$
$$= CH_3.CO.CH_2.\underset{\underset{CO.COOC_2H_5}{|}}{CH}.COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass der Oxalester-Rest auch an ein zur Ketogruppe benachbartes Kohlenstoffatom tritt.

Kupferoxallävulinsäureester.

Diese Verbindung entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung des freien Esters mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer versetzt. Es scheidet sich alsdann ein schmutzig-grüner Niederschlag ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus viel siedendem absolutem Alkohol erhält man ihn rein in Form dunkelgrüner, sehr kleiner Nädelchen, die unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol sind und zwischen 190 und 200° langsam unter Zersetzung schmelzen.

I. 0.1594 g gaben 0.0225 g Kupferoxyd.

II. 0.1905 g gaben 0.3327 g Kohlensäure und 0.0977 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{15}O_6)_2Cu$
C	47.63	48.09 pCt.
H	5.71	5.46 »
Cu	11.27	11.48 »

Kaliumoxallävulinsäureester.

Dieser Körper wurde erhalten, als die ätherische Lösung des Esters mit festem Kaliumcarbonat versetzt wurde. Nach längerem Stehen hatte sich eine weisse, voluminöse Krystallmasse gebildet, welche aus siedendem Alkohol in haarfeinen, glänzenden, verfilzten Nädelchen krystallisirte. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung giebt Niederschläge mit den Salzen der Schwermetalle. Bei 180—183° schmilzt die Verbindung unter lebhafter Gasentwickelung.

0.2507 g gaben 0.0778 g K_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet
K	13.93	13.83 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxallävulinsäureester.

Gleiche Moleküle der beiden Körper wirken bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt und Bildung eines öligen Productes auf einander ein. Erwärmt man aber das Reactionsgemisch einige Stunden auf dem Wasserbade, dann bildet sich ein fester Körper, welcher durch Waschen mit verdünnter Essigsäure und Ausbreiten auf Thontellern von öliger Verunreinigung befreit wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr wenig absolutem Alkohol oder aus Ligroïn erhält man dann seideglänzende, büschelartig vereinigte Nadeln, welche unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol sind. Die Substanz besitzt schwachbasische Eigenschaften: sie löst sich in concentrirter Salzsäure und fällt beim Verdünnen wieder heraus. Der Schmelzpunkt liegt bei 83—84°.

0.1743 g gaben 14.3 ccm Stickstoff bei 744 mm und 21°.

0.1623 g gaben 0.3821 g Kohlensäure und 0.0972 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$
C	64.21	64.56 pCt.
H	6.67	6.33 »
N	9.14	8.86 »

Der Analyse zufolge sind also gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Oxallävulinsäureester unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zusammengetreten:

$$\underset{\text{Oxallävulinsäureester}}{C_{11}H_{16}O_6} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5.N_2H_3} = C_{17}H_{20}N_2O_4 + 2H_2O.$$

Offenbar hat eine Ringschliessung stattgefunden, indem die beiden Stickstoffatome des Phenylhydrazins sich zwischen die beiden Ketokohlenstoffatome eingefügt haben. Ob der neue Körper aber den Pyridazinen [1]) oder den Pyrazolen [2]) zuzurechnen ist, muss bis zur

[1]) Knorr, diese Berichte XVIII, 304; 1568.

[2]) Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 137.

Feststellung der Constitution des Oxallävulinsäureesters dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist er ein Dicarbonsäureester, wie die Verseifung beweist. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das Kalisalz einer Säure $C_{13}H_{12}O_4N_2$, welche man der angesäuerten wässerigen Lösung derselben durch Aether entziehen kann. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in Nädelchen mit einem Molekül Krystallwasser. In Alkohol und Sodalösung löst sie sich leicht, in letzterer unter Kohlensäureentwickelung. Der Schmelzpunkt der trockenen Verbindung liegt bei 165—167°.

I. 0.0695 g verloren bei 107° 0.0045 g Wasser.
II. 0.1514 g gaben 0.3111 g Kohlensäure und 0.0719 g Wasser.
III. 0.1359 g gaben 0.2799 g Kohlensäure und 0.0646 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	$C_{13}H_{12}O_4N_2 + H_2O$
H_2O	6.47	—	—	6.47 pCt.
C	—	56.04	56.17	56.11 »
H	—	5.29	5.30	5.04 »

Würzburg, 10. Aug. 1888.

---

477. F. Schütt: Analyse eines Gemenges von Chlornatrium und Chlorkalium auf polaristrobometrischem Wege.

(Eingegangen am 11. August.)

Der Einfluss, den inactive Körper auf die Rotation circularpolarisirender Substanzen ausüben, ist neuerdings zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht worden[1]) und wurde von Landolt darauf hingewiesen und durch ein Beispiel an der Borsäure demonstrirt, wie dieser Einfluss umgekehrt benutzt werden kann, um die in einer Lösung befindliche Menge inactiver Substanz neber einer bekannten Menge activer quantitativ zu bestimmen. Als besonders geeignet erwies sich durch ihre leichte Veränderlichkeit die Weinsäure nebst ihren Salzen. Es lag deshalb nahe, die Brauchbarkeit derselben für die optische Analyse solcher Körper näher zu prüfen, deren Be-

[1]) Vergl. H. Landolt, Sitzungsbericht d. Kgl. preuss. Akad. d. Wissensch., physik. mathem. Classe 1887, 24. November oder diese Berichte XXI, 191. Přibram, Sitzungsbericht d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu Wien, mathem. nat. Classe, Bd. XCVII, Abth. II b. April 1888 und ibid. b. Juni 1888.

stimmung nach den bisher bekannten Methoden nicht sicher oder nur mit grossem Zeitaufwand auszuführen war.

Zu diesen gehören das Chlornatrium und Chlorkalium, welche neben anderen Substanzen gewöhnlich so bestimmt werden, dass man zunächst beide gemeinsam als Chloride abscheidet und dann aus dem erhaltenen Gemenge das Kaliumchlorid mit Hülfe von Platinchlorid für sich niederschlägt.

Auf polarimetrischem Wege gelingt es nun in viel kürzerer Zeit in einem Gemenge von Kaliumchlorid und Natriumchlorid das Verhältniss beider zu einander festzustellen, nachdem, in der bisher üblichen Weise, die Abscheidung aller fremden Körper vorausgegangen ist.

Als active Substanz wurde für dieses Verfahren das neutrale weinsaure Kali, $C_4H_4K_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$, gewählt und zur Feststellung der anzuwendenden Methode folgende Vorversuche angestellt:

A. Löslichkeit des Natriumchlorids und Kaliumchlorids in Lösungen von weinsaurem Kali.

Es wurden Lösungen von weinsaurem Kali in verschiedenen Concentrationen hergestellt und zunächst die Löslichkeit des Natriumchlorids und Kaliumchlorids, jedes für sich, in diesen Lösungen untersucht. Die folgende Zusammenstellung zeigt unter »Weinsaures Kali«, wieviel Gramm dieses Salzes zunächst gelöst wurden, und die daneben stehende Rubrik, wieviel Gramm Natriumchlorid oder Kaliumchlorid sich mit dieser Lösung zu 100 ccm gesättigter Lösung vereinigen liessen. Die Summe je zweier, zusammengehöriger Zahlen wie 0 + 32, 10 + 29.5 u. s. w. giebt jedesmal die Gesammtconcentration an.

Weinsaures Kali in 100 ccm Gramm	NaCl in 100 ccm Gramm	Weinsaures Kali in 100 ccm Gramm	NaCl übersättigt in 100 ccm Gramm	Weinsaures Kali in 100 ccm Gramm	KCl in 100 ccm Gramm
0	32	0	32	0	30
10	29.5	10	30.5	10	26
20	23.5	20	28	20	22
30	14.5	30	24	30	18
40	9	40	20	40	15
50	6	50	16	50	12
60	3.5	60	12	60	9
70	2	70	8	70	6

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass das Natriumchlorid zuerst in erheblicherer Menge sich auflöste und eine übersättigte Lösung bildete, aus der sich aber bald ein Theil des gebildeten weinsauren Natriums in feinen Nadeln abschied, nach deren Wiederauflösung die Gesammtconcentration nun eine geringere war.

Auch diese normal gesättigte Lösung war dadurch interessant, dass je nach den äusseren Bedingungen weinsaures Natrium, Seignettesalz oder Chlornatrium und Chlorkalium aus derselben auskrystallisirten.

Die Löslichkeit von Gemischen aus Natriumchlorid und Kaliumchlorid in weinsaurem Kali zeigte sich niemals geringer, als die des weniger löslichen Bestandtheiles.

B. Einfluss des Natriumchlorids und Kaliumchlorids auf die optische Drehung des weinsauren Kalis.

Das Instrument, mit dem die folgenden Messungen ausgeführt wurden, war das in der Rübenzucker-Industrie neuerdings viel verbreitete Saccharimeter von Schmidt und Haensch, welches im allgemeinen ein Halbschattenapparat mit Quarzkeilcompensation ist, der die von Ventzke für die Polarisation des Zuckers eingeführte, empirische Skala trägt. Seine leichte Handhabung und die Annehmlichkeit, dass es zur Einstellung nur gewöhnliches Lampenlicht erfordert, gaben ihm den Vorzug vor anderen, complicirteren Apparaten. Es empfiehlt sich, ein Instrument zu verwenden, welches zur Aufnahme eines 4 dm-Rohres geeignet ist.

Da es sich stets nur um relative Drehungen bei den folgenden Untersuchungen handelte, beziehen sich alle Angaben direct auf die Skala des benutzten Apparates. Auf die Prüfung desselben, und die beim Ablesen erforderlichen Vorsichtsmaassregeln, wie jedesmalige Einstellung des Nullpunktes, Auswahl der Verschlussplatten des Rohres und Vermeidung jeden Druckes auf dieselben, brauche ich nicht näher einzugehen.

Mit Hülfe eines 50 ccm-Kölbchens wurde eine Reihe von Lösungen hergestellt; je drei hatten einen gleichen Gehalt an weinsaurem Kali, eine davon enthielt ausserdem eine bestimmte Menge Natriumchlorid, eine andere die gleiche Menge Kaliumchlorid, und zwar wurde die Quantität der Chloride so gross gewählt wie möglich, ohne dem, aus der vorangegangenen Tabelle ersichtlichen Sättigungspunkt zu nahe zu kommen.

Alle für diese Vorversuche hergestellten Lösungen wurden der starken Drehungen wegen im 2 dm Rohre polarisirt und die Drehungen in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Unter »Concentration«, d. h. Gramme Substanz in 100 ccm Lösung, wurde jedesmal die partielle Concentration des angeführten Salzes verstanden.

Weinsaures Kali, Concentration	Polarisation im 2dm-Rohre, Theilstriche	Concentration des zugesetzten Chlorides	Art des Zusatzes	Polarisation im 2dm-Rohre, Theilstriche	Unterschied
40	65.8	8	NaCl KCl	62.8 66.8	4.0
30	48.7	14	NaCl KCl	44.7 49.9	5.2
22	35.3	20	NaCl KCl	31.0 36.8	5.8
20	31.8	22	NaCl KCl	27.5 33.3	5.8
10	15.6	25	NaCl KCl	13.2 16.7	3.5

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass ein Zusatz von Natriumchlorid die Polarisation des weinsauren Kalis herabsetzt, ein Zusatz von Kaliumchlorid dieselbe in geringerem Maasse erhöht. Das Verhältniss der Erhöhung durch Kaliumchlorid zur Verminderung durch Natriumchlorid ist kein constantes, sondern ist bei den Concentrationen

40 = 1 : 3.0
30 = 1 : 3.3
20 = 1 : 2.8
10 = 1 : 2.2

also einer stetigen Aenderung unterworfen.

Der grösste Unterschied in der Drehung der activen Flüssigkeit durch Zusatz des einen oder anderen der Chloride wurde bei den Concentrationen 20—22 erreicht, es musste also auch umgekehrt die Bestimmung der Chloride mit Hülfe des Drehungsunterschiedes bei diesen Concentrationen am genauesten ausfallen.

Für die Ausführung der Analyse wurde als normale Concentration des weinsauren Kalis 22, der Chloride 20 festgesetzt, d. h. es wurden stets 22 g weinsaures Kali und 20 g des zu prüfenden Gemenges von Natriumchlorid und Kaliumchlorid zum Volumen = 100 ccm gelöst. Es blieb also in allen Fällen das Volumen der Lösung, Menge und Concentration des activen sowohl, wie beider inactiven Salze zusammen, constant.

Ausführung der Analyse.

Handelt es sich um die Bestimmung des Natriums und Kaliums oder der Chloride beider Metalle neben anderen Substanzen, so ist, wie bereits erwähnt, eine Reinabscheidung derselben als Chloride analog dem gewichtsanalytischen Verfahren geboten. Von den gut getrockneten Salzen werden sodann 10 g in ein Kölbchen gebracht,

welches genau 50 Mohr'sche Cubikcentimeter fasst, d. h. dessen Inhalt an destillirtem Wasser bis zur Marke bei 17.5° C. genau 50 g wiegt. Dazu kommen in dasselbe Kölbchen 11 g neutrales, weinsaures Kali, $C_4H_4K_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$, welches bei 110° C. einige Stunden getrocknet worden ist. Es schien nicht gerathen, das wasserfreie Salz hierzu zu verwenden, da das Krystallwasser erst bei ca. 140° zu entweichen beginnt, und die partielle Zersetzung des Salzes bei so hohen Temperaturen zu befürchten war. Bei Mangel an zu prüfender Substanz kann zur Noth auch ein 25 ccm Kölbchen und die Hälfte der genannten Menge an activer und inactiver Substanz angewendet werden, falls das Polarisationsrohr nicht über 20 ccm Flüssigkeit zur Füllung bedarf, doch muss dann der Hals bei der Marke genügend eng sein, um noch eine genaue Einstellung zu erlauben. Die eingewogenen Salze werden in warmem Wasser aufgelöst, der ganze Inhalt auf die Temperatur von 20° C. abgekühlt und genau bis zur Marke aufgefüllt, während das nachgefüllte Wasser bisweilen durch Schwenken mit der Salzlösung vermischt wird. Endlich schüttelt man das Ganze tüchtig durch und filtrirt schnell durch ein kleines, bereitgehaltenes, trockenes Filter in ein Reagirglas, wobei man den Trichter mit einem Uhrglase bedeckt. Die Filtration darf nur 1 bis 2 Minuten beanspruchen. Das Filtrat wird sodann der Polarisation im 4 dm Rohre, ebenfalls bei 20° C. unterworfen.

Nach diesem Verfahren wurde in erster Linie die Drehung von reinem Natriumchlorid mit weinsaurem Kali in der Normalconcentration (20 g Natriumchlorid und 22 g weinsaures Kali zu 100 ccm gelöst) wiederholt genau ermittelt; es ergab sich eine Ablenkung von 62.06 Theilstrichen, und analog für reines Kaliumchlorid eine Ablenkung von 73.72 Theilstrichen nach rechts als Mittelwerth.

Die Gesammtdifferenz, entsprechend 100 pCt., war also 11.66 Theilstriche, und da man im Stande ist, noch $\frac{1}{20}$ Theilstrich mit Sicherheit abzulesen, wird bei sorgfältiger Arbeit auch das Resultat noch bis auf den $\frac{1}{234}$ Theil des Gesammtunterschiedes, oder 0.43 pCt. genau sein müssen, vorausgesetzt, dass die optische Wirkung der beiden Chloride ihrem Mengenverhältniss proportional ist.

Letzteres wurde durch eine Reihe weiterer Beobachtungen geprüft, indem das Natriumchlorid, welches die kleinste Ablenkung ergeben hatte, von 5 zu 5 pCt. durch Kaliumchlorid ersetzt wurde.

Zur Veranschaulichung der Beziehung zwischen dem Gehalte des untersuchten Gemenges an Kaliumchlorid und seiner optischen Drehung wurde in einem rechtwinkligen Coordinatensystem die Zahl der Theilstriche, um welche die Polarisation höher ausfiel als 62.06 (entsprechend 0 pCt. Kaliumchlorid) als Abscissen und als Ordinaten der entsprechende procentische Gehalt an Kaliumchlorid aufgetragen. Die Endpunkte der Ordinaten liegen dann auf einer Curve, die nur wenig

von einer geraden Linie verschieden ist und sich auf ihrer ganzen Erstreckung zwischen den beiden Endpunkten als gleichmässig gekrümmt erwies, nach Eliminirung der kleinen, durch Beobachtungsfehler hervorgebrachten Schwankungen.

Bezeichnet x den Ueberschuss der erhaltenen Ablenkung über 62.06 in $^1/_{10}$ Theilstrichen, y die im untersuchten Gemenge enthaltenen Procente Kaliumchlorid, so ist:

$$y = 3340.4 - \sqrt{11\,158\,270 - (5527.3\,x + x^2)}\ ^{1)}$$

Da es jedoch zu zeitraubend sein würde, den Werth von y für jede einzelne Bestimmung nach dieser Formel zu berechnen, so wurde nach derselben die folgende Tabelle zusammengestellt, aus der man für jede beobachtete Drehung von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ Theilstrich die entsprechenden Procente Kaliumchlorid entnehmen kann. Für die noch beobachteten hundertstel Theilstriche (als Mittel mehrerer Ablesungen auf $^1/_{20}$ Theilstrich sind die noch zu addirenden Procente Kaliumchlorid aus der darunter stehenden kleinen Tabelle innerhalb der angegebenen Grenzen zu entnehmen.

(Siehe Tabelle auf Seite 2592)

Z. B. beobachtet die Drehung 66.76:

Nach der oberen Tabelle entsprechen einer Drehung von 66.70 Theilstrichen 38.94 pCt. Kaliumchlorid, nach der Tabelle darunter (Grenzen 66.0—67.9) entsprechen der Drehung 0.06 = 0.51 pCt. Kaliumchlorid, also zusammen 39.45 pCt. Kaliumchlorid, woraus sich 60.55 pCt. Natriumchlorid ergeben.

---

[1]) Durch Ableitung der Differentialquotienten aus den beobachteten Werthen für x und y und Vergleichung mit den analogen Werthen bei anderen Curven, endlich durch Berechnung des Krümmungsradius an verschiedenen Stellen der Curve ergab sich, dass dieselbe am besten durch den Kreis wieder zu geben war.

Die allgemeine Beziehung zwischen x und y musste also durch die Formel $y = -b \pm \sqrt{r^2 - (a + x)^2}$ gegeben werden, worin a, b und r Constanten, und zwar:

a = Abstand des neuen Coordinatenursprungs (x = 0, y = 0) vom Kreismittelpunkt in der Richtung der x-Axe.

b = dem entsprechenden Abstand in der Richtung der y-Axe.

r = dem Radius des Kreises.

Da jede Beobachtung einen Werth für x und y lieferte, konnten aus je drei von den vorhandenen 21 Beobachtungen in beliebiger Combination die drei unbekannten Constanten abgeleitet werden, es ergab sich:

$$a = 2763.6 \qquad b = -3340.4 \qquad r = 4335.4$$

$$y = 3340.4 - \sqrt{4335.4^2 - (2763.6 + x)^2}$$

welche Formel die gefundenen Werthe besser vereinigte, als die übliche parabolische von der Form: $y = a + bx + cx^2$.

Drehung Theilstriche	KCl pCt.	Drehung Theilstriche	KCl pCt.	Drehung Theilstriche	KCl pCt.	Drehung Theilstriche	KCl pCt.	Drehung Theilstriche	KCl pCt.	Drehung Theilstriche	KCl pCt.
62.00	0.00	64.00	16.13	66.00	33.00	68.00	50.04	70.00	67.30	72.00	84.79
10	0.33	10	16.97	10	33.84	10	50.89	10	68.17	10	85.67
20	1.16	20	17.81	20	34.69	20	51.75	20	69.04	20	86.55
30	1.99	30	18.65	30	35.54	30	52.61	30	69.91	30	87.43
40	2.81	40	19.49	40	36.39	40	53.47	40	70.78	40	88.32
50	3.64	50	20.33	50	37.24	50	54.33	50	71.65	50	89.20
60	4.47	60	21.18	60	38.09	60	55.19	60	72.52	60	90.08
70	5.30	70	22.02	70	38.94	70	56.06	70	73.39	70	90.96
80	6.13	80	22.86	80	39.79	80	56.92	80	74.27	80	91.85
90	6.96	90	23.70	90	40.64	90	57.78	90	75.14	90	92.73
63.00	7.79	65.00	24.54	67.00	41.49	69.00	58.65	71.00	76.02	73.00	93.61
10	8.62	10	25.39	10	42.34	10	59.51	10	76.90	10	94.50
20	9.45	20	26.23	20	43.20	20	60.38	20	77.77	20	95.38
30	10.29	30	27.07	30	44.05	30	61.24	30	78.65	30	76.27
40	11.12	40	27.92	40	44.90	40	62.10	40	79.53	40	97.16
50	11.95	50	28.76	50	45.76	50	62.97	50	80.40	50	98.04
60	12.79	60	29.60	60	46.61	60	63.83	60	81.28	60	98.93
70	13.62	70	30.45	70	47.47	70	64.70	70	82.16	70	99.82
80	14.46	80	31.30	80	48.32	80	65.56	80	83.03	72	100.00
90	15.29	90	32.15	90	49.18	90	66.43	90	83.91		
62.0—63.9		64.0—65.9		66.0—67.9		68.0—69.9		70.0—71.9		72.0—73.7	

Drehung	pCt. KCl	Drehung	pCt. KCl	Drehung	pCt. KCl	Drehung	pCt. KCl	Drehung	pCt. KCl	Drehung	pCt. KCl
0.01	0.08	0.01	0.08	0.01	0.09	0.01	0.09	0.01	0.09	0.01	0.09
0.02	0.17	0.02	0.17	0.02	0.17	0.02	0.17	0.02	0.17	0.02	0.18
0.03	0.25	0.03	0.25	0.03	0.26	0.03	0.26	0.03	0.26	0.03	0.27
0.04	0.33	0.04	0.34	0.04	0.34	0.04	0.34	0.04	0.35	0.04	0.35
0.05	0.42	0.05	0.42	0.05	0.43	0.05	0.43	0.05	0.44	0.05	0.44
0.06	0.50	0.06	0.51	0.06	0.51	0.06	0.52	0.06	0.52	0.06	0.53
0.07	0.58	0.07	0.59	0.07	0.60	0.07	0.60	0.07	0.61	0.07	0.62
0.08	0.67	0.08	0.67	0.08	0.68	0.08	0.69	0.08	0.70	0.08	0.71
0.09	0.75	0.09	0.76	0.09	0.77	0.09	0.78	0.09	0.79	0.09	0.80

Die vorstehende Tabelle wird auch für alle anderen gleichconstruirten und geprüften Saccharimeter benutzt werden können, wovon man sich durch eine Bestimmung der beiden Hauptpunkte überzeugen kann. Eine gleichmässige Verschiebung beider Punkte kann leicht durch eine Aenderung der Lage des Nullpunktes ausgeglichen werden, eine Abweichung in der Distanz beider Punkte ist bei genauer Befolgung der angegebenen Methode ausgeschlossen.

Es bleibt noch übrig zu zeigen, wie weit die nach dieser Tabelle aus den beobachteten Ablenkungen berechneten Werthe für den Procentgehalt an Kaliumchlorid mit den angewandten Mengen übereinstimmen, um ein Criterium für die Genauigkeit der Analyse zu erhalten.

Die folgende Tabelle giebt neben der beobachteten Ablenkung die daraus berechneten und wirklich angewandten Procente Kaliumchlorid und in der vorletzten Spalte die Differenz beider Werthe. In der vierten Spalte sind umgekehrt aus den angewandten Procenten Kaliumchlorid die entsprechenden Ablenkungen berechnet, welche mit den beobachteten Ablenkungen verglichen, die in Spalte 6 niedergelegten Beobachtungsfehler ergeben.

Beobachtete Ablenkung	Berechnete Procente Kaliumchlorid	Angewandte Procente Kaliumchlorid	Den angewandten Procenten Kaliumchlorid entsprechende Ablenkung	Differenz der Procente Kaliumchlorid	Differenz der Ablenkungen
62.70	5.30	5	62.66	− 0.30	− 0.04
63.27	10.03	10	63.27	− 0.03	± 0.00
63.82	14.63	15	63.87	+ 0.37	+ 0.05
64.46	20.00	20	64.46	± 0.00	± 0.00
65.07	25.13	25	65.05	− 0.13	− 0.02
65.69*	30.36	30	65.65	− 0.36	− 0.04
66.25	35.12	35	66.24	− 0.12	− 0.01
66.82*	39.96	40	66.83	+ 0.04	+ 0.01
67.43	45.16	45	67.41	− 0.16	− 0.02
68.03	50.30	50	68.00	− 0.30	− 0.03
68.55	54.76	55	68.58	+ 0.24	+ 0.03
69.15*	59.94	60	69.16	+ 0.06	+ 0.01
69.69	64.60	65	69.74	+ 0.40	+ 0.05
70 32*	70.08	70	70.31	− 0.08	− 0.01
70.82	74.44	75	70.88	+ 0.56	+ 0.06
71.50	80.40	80	71.45	− 0.40	− 0.05
71.98	84.61	85	72.02	+ 0.39	+ 0.04
72.63	90.35	90	72.59	− 0.35	− 0.04
73.13	94.77	95	73.16	+ 0.23	+ 0.03
67.64	46.95	47.25	67.67	+ 0.30	+ 0.03

Selbstredend erhöht sich die Genauigkeit, wenn man eine Analyse mehrere Male wiederholt und die Mittelzahl der Werthe nimmt. Die mit einem Stern bezeichneten Ablenkungen sind solche Mittel aus meist zwei Analysen. Ausser diesen Beobachtungen wurden noch einige an einem 2 dm-Rohre ausgeführt und durch Verdopplung des Ablenkungswinkels auf die gleichen Werthe, wie die vorhergehenden gebracht. Die folgende Tabelle zeigt, wie sich damit auch die Fehler verdoppelten, die hier bis auf stark 1 pCt. ansteigen, während bei den Polarisationen im 4 dm-Rohr die Ungenauigkeit der Bestimmungen selten 0.5 pCt. übersteigt. Man wird daher, wenn es sich nicht nur um eine Annäherung handelt, stets zum 4 dm-Rohre greifen.

Beobachtete Ablenkung im 2 dm-Rohr (verdoppelt)	Daraus berechnete Procente Kaliumchlorid	Angewandte Procente Kaliumchlorid	Differenz der Procente Kaliumchlorid
63.26	9.9	10	+ 0.1
64.90	23.7	25	+ 1.3
65.54	29.1	28.25	— 0.8
66.80	39.8	40	+ 0.2
68.00	50.0	50	± 0.0
69.14	59.9	60	+ 0.1
70.98	75.9	74.6	— 1.3
70.80	74.3	75	+ 0.7
72.56	89.7	90	+ 0.3

In Bezug auf Polarisationsinstrumente mit Gradtheilung sei noch erwähnt, dass ein Theilstrich des benutzten Saccharimeters ziemlich genau = $^1/_3$ Kreisgrad gesetzt werden kann. Jeder Apparat, an dem man noch im Stande ist, den zwanzigsten Theil dieses Winkels, also 1 Bogenminute mit Sicherheit abzulesen, wird mit derselben endlichen Genauigkeit für die Ausführung der Analyse brauchbar sein, wie der hier angewandte.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Landolt für die Bereitwilligkeit, mit der er mir bei den vorliegenden Untersuchungen die Mittel des von ihm geleiteten Laboratoriums zur Verfügung stellte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

478. Julius Culmann: Ueber die Einwirkung secundärer, aromatischer Amine und Hydrazine auf Bromacetophenon.

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

(Eingegangen am 13. August.)

Bromacetophenon und Monomethylanilin.

Im Anschluss an ihre Versuche über das Pr 3-Phenylindol haben E. Fischer and Th. Schmitt vor Kurzem die Beobachtung[1]) gemacht, dass aus Bromacetophenon und Monomethylanilin unter gewissen Bedingungen ein neues Methylphenylindol entstehe. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer habe ich diese Reaction näher untersucht und theile meine Resultate mit, weil Hr. Staedel[2]) dieselbe Arbeit in Angriff genommen hat.

Ein Gemisch von 1 Molekül Bromacetophenon und 2 Molekülen Methylanilin erwärmt sich von selbst und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. Hierbei entsteht neben salzsaurem Methylanilin nur die von Staedel und Siepermann[3]) längst beschriebene Base, das Phenacylmethylanilid.

Erwärmt man aber das obige Gemisch von Bromid und Methylanilin bis zum Sieden, so tritt eine heftige Reaction ein. Die Flüssigkeit bräunt sich und erstarrt beim Erkalten zu einem Harz. Wird dieses Product mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, so bleibt eine dunkle, zähe Masse ungelöst, welche sehr stark die Fichtenspanreaction der Indole zeigt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1812.

[2]) Diese Berichte XXI, 2196. — Am Schusse dieser Mittheilung reclamirt Herr Staedel die Darstellung von Indolen aus Bromacetophenon und secundären oder tertiären Aminen als sein Arbeitsgebiet. Ich bemerke dazu, dass die Publication von Staedel und Siepermann über das sog. Methylphenacylanilid vor 7 Jahren erschienen ist und dass darin von der Bildung eines Indolderivates keine Rede ist.

Zur Unterstützung seiner Ansprüche fügt Hr. Staedel bei, dass in der Inaugural-Dissertation von Siepermann eine hochschmelzende Verbindung erwähnt sei, welche bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Dimethylanilin als Nebenproduct entsteht. Hr. Siepermann hat aber sicherlich keine Ahnung davon gehabt, dass dieser Körper ein Indol sei; ferner kann eine solche Notiz, welche in einer Dissertation versteckt ist, doch unmöglich als eine Publication angeführt werden, mit welcher die Fachgenossen zu rechnen hätten.

Ich kann deshalb die Reclamation des Hrn. Staedel nicht als begründet ansehen; sie kommt ausserdem zu spät, da die Versuche von Culmann bereits definitive und über die Mittheilung von Staedel hinausgehende Resultate ergeben haben. E. Fischer.

[3]) Diese Berichte XIV, 983.

Dieses Product besteht zum Theil aus Pr 2-Phenylindol, enthält aber aller Wahrscheinlichkeit nach auch das später zu erwähnende Methylphenylindol. Die völlige Reinigung des letzteren ist mir noch nicht gelungen.

Destillirt man die ganze Masse bei gewöhnlichem Druck, so geht ein hellgelbes Oel über, welches sehr bald krystallinisch erstarrt. Aus Ligroïn umkrystallisirt lieferte dasselbe reines Pr 2-Phenylindol, welches durch die Analyse, den Schmelzpunkt und die Umwandlung in das sehr charakteristische Nitrosoderivat identificirt wurde.

Die Verbindung entsteht aus dem zuerst gebildeten Phenacylmethylanilid durch einen complexen Process, d. h. durch die gleichzeitige Loslösung von Methyl und die Bildung des Indolringes. Der Vorgang erinnert an die Entstehung des Pr 2-Phenylindols aus Anilin und Bromacetophenon.

Um das in dem oben erwähnten Rohprodukt neben Pr 2-Phenylindol enthaltene andere, leichter schmelzbare und deshalb schwer zu reinigende Indol zu gewinnen, habe ich das aus Bromacetophenon und Methylanilin zuerst entstehende Phenacylmethylanilid zunächst isolirt und dann durch Schmelzen mit Chlorzink in Indol verwandelt. Derselbe Versuch ist schon im letzten Heft dieser Berichte von Staedel kurz erwähnt; aber meine Resultate sind unabhängig von Hrn. Staedel gewonnen und weiter ausgeführt. Phenacylmethylanilid wird mit der fünffachen Menge Chlorzink gemischt und einige Zeit im Oelbad auf 180° erhitzt. Die roth gefärbte Schmelze hinterlässt beim Auskochen mit verdünnter Säure ein rothbraunes Oel, das beim Erkalten erstarrt. Dasselbe wird mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum destillirt. Das hellgelbe Oel erstarrt in der Vorlage zum allergrössten Theil. Die Krystallmasse wird zunächst mit kaltem Ligroïn ausgewaschen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet farblose Prismen, welche bei 101° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{15}H_{13}N$	Gefunden
N	6.76	6.82 pCt.

Diese Verbindung ist längst bekannt, was Hr. Staedel übersehen hat. Sie wurde von Degen[1]) aus dem Acetophenonmethylphenylhydrazon durch die Chlorzinkschmelze gewonnen. Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften meines Productes sind dieselben, wie bei dem Präparat von Degen. Die Verbindung ist mithin das Pr 1n, 2-Methylphenylindol[2]). Ihre Entstehung entspricht durchaus der Bildung von Pr 2-Phenylindol aus Bromacetophenon und Anilin.

---

[1]) Annal. d. Chem. 236, 155.

[2]) Das isomere Pr 1n, 3-Methylphenylindol besitzt ganz andere Eigenschaften. Nach den Versuchen des Hrn. Walther Ince entsteht dasselbe aus dem Phenylacetaldehyd-Methylphenylhydrazon durch alkoholische Salz-

Bromacetophenon und Methylphenylhydrazin.

Durch Combination von Bromacetophenon mit Phenylhydrazin erhielt O. Hess eine schön krystallisirende Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$, welche aus gleichen Molekülen der Componenten durch Austritt von Wasser und Bromwasserstoff entsteht. Um Aufschluss über die Natur dieser eigenthümlichen Substanz, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin, zu gewinnen, habe ich Bromacetophenon mit Methylphenylhydrazin combinirt. Der Vorgang ist jedoch hier ein ganz anderer.

3 Moleküle der Base werden in der fünffachen Menge eiskaltem Alkohol gelöst und 1 Molekül Bromacetophenon zugegeben. Die mit Eis gekühlte Flüssigkeit färbt sich nach einigen Stunden dunkelroth. Lässt man dieselbe dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich im Verlauf von acht Tagen eine reichliche Menge von rothen Krystallen, gemengt mit einem dunklen Harz, ab. Die Masse wird filtrirt, der harzige Theil durch Waschen mit Aether entfernt und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so gelbrothe Prismen, welche bei 151° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{22}H_{22}N_4$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	77.20	77.14	77.18	pCt.
H	6.43	6.71	6.67	»
N	16.37	16.38	—	»

Die Verbindung ist offenbar ein Osazon von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CH \\ \quad\quad\;\; \| \quad\;\; \| \\ \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}>N-N \quad N-N<\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{array};$$

und wäre hiernach als Phenylglyoxalmethylphenylosazon zu bezeichnen. Ihre Bildung erfolgt somit offenbar in ähnlicher Weise, wie die Entstehung der Osazone aus den Aldehyd- oder Ketonalkoholen. Die entsprechende nicht methylirte Verbindung ist in dieser Weise aus Benzoylcarbinol und Phenylhydrazin von Laubmann[1]) gewonnen worden.

---

säure. Es schmilzt bei 65°, destillirt im Vacuum unzersetzt und verwandelt sich beim Schmelzen mit Chlorzink auf 220° in die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 101°. E. Fischer.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 243, 247.

479. Helen C. S. Abbot und Henry Trimble: Ueber das Vorkommen fester Kohlenwasserstoffe in Pflanzen.

(Eingegangen am 1. August.)

Wenn man gewisse Pflanzen der höheren botanischen Ordnungen mit Petroleumäther erschöpft, so lassen sich aus den Extracten krystallinische Verbindungen gewinnen, welche bisher nicht beschrieben worden sind.

Diese Verbindungen kann man auch unter Anwendung von Alkohol oder Aether als Lösungsmittel erhalten, doch ist es vortheilhafter Petroleumäther hierzu zu benutzen, einerseits wegen der grösseren Ausbeute an den fraglichen Constituenten, andererseits weil auf solche Weise gewisse Schwierigkeiten bei ihrer Trennung vermieden worden.

Unter den Pflanzen, in welchen sie bis jetzt entdeckt worden sind, mögen erwähnt werden: Cascara amarga, Phlox Carolina und die Phloxarten und andere Arten von drei oder vier verschiedenen natürlichen Ordnungen.

Die aus den Petroleumäther-Extracten erhältlichen Krystalle wurden zuerst im Jahre 1884 erwähnt und im Jahre 1886 als »ein kampferähnlicher Körper« angesprochen. Indessen stellte sich beim Verarbeiten von 25 und 20 Kilo Cascara Amargaextract und der entsprechenden, genügend grossen Menge von Phlox Carolina durch fortgesetzte Untersuchungen heraus, dass der betreffende Körper nicht einheitlich, sondern ein Gemisch verschiedener Substanzen ist. Als gutes Reinigungsmittel erwies sich nach der Entfernung von Fetten und färbenden Materien Umkrystallisiren aus siedendem absoluten Alkohol. Durch fractionirte Krystallisation erhielten wir schliesslich drei verschiedene Verbindungen, von denen eine ausführlicher untersucht wurde. Sie besass einen Schmelzpunkt von 196.2—196.4° C.; bei höherer Temperatur zersetzte sie sich unter Ausstossung eines an Sandelholz erinnernden Geruchs. —

Sie war löslich in Petroleumäther, Aethyläther und Essigäther, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Leinsamenoel. Aus den meisten dieser Lösungsmittel scheidet sie sich leicht in seidenglänzenden nadelförmigen Krystallen aus, welche oft zwei bis vier Centimeter lang sind.

Die ersten Elementaranalysen des aus Cascara amarga erhaltenen gereinigten Productes führten zu folgenden Resultaten:

		Gefunden	
C	86.30	86.29	86.33 pCt.
H	12.99	12.96	12.83 »
	99.26	99.25	99.16 pCt.

Diese Zahlen berechtigen zu dem Schluss, dass die Verbindung ein fester Kohlenwasserstoff ist. Flüssige Kohlenwasserstoffe treten im Pflanzengebiete häufig auf, das Vorkommen dieser Klasse von Verbindungen in fester oder krystallinischer Form scheint noch nicht beobachtet zu sein.

Durch fortgesetzte Reinigung eines Theils des oben erwähnten Gemisches gelangten wir zu einem Producte, welches die folgenden Zahlen ergab:

I. 0.1058 g lieferten 0.3413 g Kohlensäure und 0.1133 g Wasser.
II. 0.1113 g lieferten 0.3588 g Kohlensäure und 0.1193 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.
C	87.91	87.89 pCt.
H	11.89	11.90 »
	99.80	99.79 pCt.

Fünfzehn Kilo von Phlox Carolina wurden mit Petroleumäther erschöpft, die gelöste Verbindung aus dem Extract wieder isolirt und wiederholt umkrystallisirt. Sie gab bei der Elementaranalyse die folgenden Werthe:

I. 0.1117 g gaben 0.3600 g Kohlensäure und 0.1208 g Wasser.
II. 0.1314 g gaben 0.4228 g Kohlensäure und 0.1421 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $(C_{11}H_{18})x$
C	87.90	87.76	88.00 pCt.
H	12.02	12.02	12.00 »
	99.92	99.78	100.00 pCt.

---

480. Richard Přibram: Ueber die durch inactive Substanzen bewirkte Rotationsänderung des Traubenzuckers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Czernowitz.]

(Eingegangen am 9. August.)

In einer in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie kürzlich veröffentlichten Abhandlung [1]) habe ich den Einfluss besprochen, welchen die Gegenwart inactiver Substanzen bei der polaristrobometrischen Bestimmung des Traubenzuckers ausübt. Die verschiedenen

[1]) Sitzungsbericht der kgl. Akademie der Wissensch. Mathem.-naturw. Classe Bd. XCVII, II. Abth., 6. April 1888.

in dieser Richtung angestellten Versuche haben zu einer einfachen Erklärung der Ursache der durch inactive Substanzen veranlassten Rotationsänderung des Traubenzuckers geführt, worüber in Folgendem kurz berichtet werden soll.

Zur Untersuchung diente ein mit Lippich'schem Polarisator versehener Halbschattenapparat, dessen Theilkreis 0.01° und dessen Nonius 0.0001° ablesen liess. Zu allen Versuchen wurde ein und dieselbe Flüssigkeitsröhre verwendet, welche, wie eine Controlmessung ergab, genau 2 dm Länge hatte. Die Temperatur konnte durch Anwendung eines Wasserbadmantels leicht constant bei 20° C. erhalten werden. Als Lichtquelle benutzte ich eine Landolt'sche Natriumlampe. Jeder Beobachtung im gefüllten Rohre wurde die zugehörige Nullpunktsbestimmung angefügt, die Ablesung stets in zwei entgegengesetzten Quadranten vorgenommen und Druck auf die Verschlussplatten des Flüssigkeitsrohres selbstverständlich sorgfältig vermieden. Die Darstellung des Traubenzuckers erfolgte theils nach dem Soxhlet'schen Verfahren, theils wurde ein von Clark in Darmstadt bezogener sogenannter chemisch-reiner Traubenzucker benutzt, welchen ich noch durch wiederholtes Umkrystallisiren und scharfes Pressen reinigte.

Die Anfertigung der Lösungen geschah in folgender Weise: Es wurde zunächst durch Auswägen eine concentrirtere Lösung von Traubenzucker in Wasser hergestellt; dieselbe war farblos. Sie wurde zur Bestimmung der specifischen Drehung des Zuckers verwendet. Da der Traubenzucker bekanntlich Birotation zeigt, so musste die Lösung längere Zeit stehen gelassen und zwischendurch wiederholt untersucht werden. Erst nach circa 30 Stunden blieben die Ablesungen constant und die aus denselben berechnete specifische Drehung erwies sich übereinstimmend mit den Angaben von Tollens. Hiernach konnte der Traubenzucker als rein angesehen werden. Von dieser concentrirten Lösung wurde in einem sorgfältig calibrirten Gefässe immer dieselbe Menge mit verschiedenen Mengen Aceton (später auch mit anderen inactiven Substanzen) versetzt und dann immer zu dem gleichen Volum mit Wasser aufgefüllt. Es waren also immer dieselben Zuckerquantitäten, dagegen wechselnde relative Mengen von Wasser und der anderen in Anwendung gebrachten inactiven Substanz vorhanden. Zum Vergleiche diente eine ausschliesslich mit Wasser auf dasselbe Volum gebrachte Zuckerlösung. Jedesmal wurde die Vorsicht gebraucht, die Lösungen, selbsverständlich unter Vermeidung jeder Verdunstung, so lange stehen zu lassen, bis die Drehung constant geworden war. Diese wurde durch wiederholte Untersuchung controllirt. Nur die zuletzt erhaltenen Ablenkungswinkel dienten zum Vergleiche.

In folgender Tabelle theile ich die Resultate einer Versuchsreihe mit, bei welcher die einzelnen Lösungen in 100 ccm 15.68 g wasserfreier Glycose enthielten. Die angeführten Werthe für α_D sind die

Mittel aus je 20 Beobachtungen. Die grösste Differenz der einzelnen Ablesungen betrug ∓ 0.02°. In der Regel waren jedoch die Differenzen noch geringer. Die Differenz d bezeichnet den Unterschied in der Drehung zwischen der reinen und der verschiedene Atommengen enthaltenden Zuckerlösung:

Procentgehalt an Aceton	α_D^{20} für l = 2 dm	d	$\alpha_D^{20} = \frac{100\,\alpha}{l\,c}$ wobei c = 15.68 g
0	16.587	—	52.89
4	16.711	+ 0.124	53.29
8	16.810	+ 0.223	53.63
12	16.915	+ 0.323	53.94
16	17.007	+ 0.420	54.23
20	17.100	+ 0.513	54.43
24	17.187	+ 0.600	54.81
40	17.622	+ 1.035	56.19
50	17.884	+ 1.297	57.03

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, nimmt die Drehung mit steigendem Gehalt an Aceton zu. Bezeichnet α_D den direct abgelesenen Drehungswinkel der Flüssigkeit und x den Procentgehalt derselben an Aceton, so lässt sich die Beziehung durch folgende Formel ausdrücken:

$$\alpha_D = 16.587 + 0.026\,x.$$

Berechnet man mit Hülfe dieser Formel die Werthe für α_D so ergeben sich für die beobachteten und die berechneten Drehungswinkel folgende Differenzen:

Procent an Aceton	α_D beobachtet	α_D berechnet	Differenz
0	16.587	16.587	0.000
4	16.711	16.691	+ 0.020
8	16.810	16.795	+ 0.015
12	16.915	16.899	+ 0.016
16	17.007	17.003	+ 0.004
20	17.109	17.107	— 0.007
24	17.187	17.211	— 0.024
40	17.622	17.627	— 0.005
50	17.884	17.887	— 0.003

Die Uebereinstimmung ist völlig zufriedenstellend. die Formel giebt, wenn aus dem beobachteten Winkel auf die Procente geschlossen wird, die Procente mit ausreichender Genauigkeit, da der Fehler nicht ein Procent betragen kann.

Es liegt nahe die Frage aufzuwerfen, wie man sich diesen Einfluss des Acetons, der sich in einer Erhöhung der Rotation des Zuckers ausprägt, vorzustellen habe. An eine Verbindung der Glycose mit Aceton ist hier nicht zu denken, da Schiff, der kürzlich [1]) solche Verbindungen dargestellt hat, zugleich den Nachweis lieferte, dass sie sehr hygroskopisch sind und mit Wasser sofort zerfallen.

Berücksichtigt man aber die Eigenthümlichkeit des Traubenzuckers, in wässeriger Lösung Birotation zu zeigen, so scheint sich die Beantwortung der angeregten Frage ziemlich einfach zu gestalten. Die in wässerigen Zuckerlösungen allmählich bis zu einer gewissen Grenze fortschreitende Verminderung der Rotation wird bekanntlich darauf zurückgeführt, dass nach dem Lösen der Traubenzuckerkrystalle anfänglich noch Molekülgruppen von activem Bau (Krystallmoleküle) in der Flüssigkeit sich befinden und so zu der Wirkung der Einzelmoleküle noch die Krystalldrehung hinzukommt. Die Krystallmoleküle zerfallen allmählich und es bleibt schliesslich die constante moleculare Rotation übrig. Acetonhaltige Lösungen zeigen nun das entgegengesetzte Verhalten, nämlich eine langsame bis zu einem Maximum fortschreitende Vermehrung, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

	Anfangsbeobachtung α_D^{20}	Nach 24 Stunden α_D^{20}	Nach 48 Stunden α_D^{20}
Zuckerlösung mit 50 pCt. Aceton	16.587	17.245	17.884
» » 40 » »	17.010	17.575	17.587

Man kann nun annehmen, dass durch Zufügung von Aceton zu einer wässerigen Zuckerlösung ein Zusammentreten der Einzelmoleküle des Zuckers zu grösseren Gruppen erfolgt und zwar um so mehr, je mehr Aceton in der Lösung vorhanden ist. Die Bildung solcher grösserer Molekülgruppen erfolgt allmählich; bei 50 pCt. haltenden Lösung ist die Grenze erst nach 48 Stunden erreicht. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht die durch Versuche ermittelte Thatsache, dass wenn der Gehalt der Lösung an Aceton 50 pCt. übersteigt, eine Trübung der Flüssigkeit eintritt, die anfänglich beim Schütteln wieder verschwindet, bei weiterer Zugabe von Aceton sich jedoch erhält und zunimmt. In reinem Aceton ist der Traubenzucker nicht löslich. Während Aceton die Rotation des Traubenzuckers er-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 244, 24.

höht, bewirken Harnstoff, Ammoniumcarbonat und andere ähnliche Stoffe eine Verminderung der Drehung. Man kann in diesen Fällen annehmen, dass solche Substanzen die Löslichkeit des Traubenzuckers erhöhen und den Zerfall von Molekülgruppen in Einzelmoleküle in noch höherem Grade herbeiführen, als dies durch Wasser geschieht.

Worm-Müller[1]), welcher eine grosse Reihe vergleichender Bestimmungen des Traubenzuckers im Harne durch Titrirung und Polarisation durchgeführt hat, fand bei letzterem Verfahren durchschnittlich 0.35 pCt. weniger Zucker als bei der Titrirung. Er hält die Titrirung für die richtigere Bestimmungsmethode und glaubt, dass die im Harn der Diabetiker vorkommenden linksdrehenden Stoffe die Differenzen, welche in einigen Fällen auf 0.7 bis 2.4 pCt. gesteigert wurden, bedingen. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist es nicht nothwendig in allen Fällen an das Vorhandensein linksdrehender Substanzen zu denken, da auch inactive Bestandtheile des Harnes die Zuckerbestimmung sowohl im Sinne einer Erhöhung wie in dem einer Verminderung des gefundenen Zuckergehaltes gegenüber dem wirklichen, zu beeinflussen vermögen. Unter Umständen könnte auch ein geringer Zuckergehalt in Folge der Einwirkung der inactiven Stoffe bei der optischen Bestimmung ganz übersehen werden.

---

481. Robert Moscheles und Hans Cornelius: Ueber die Natur der Tetrinsäure und ihrer Homologen.

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

(Eingegangen am 9. August.)

Eine Notiz in der kürzlich erschienenen Abhandlung von Michael »Zur Constitution des Natriumacetessigäthers«[2]) veranlasst uns, die nachstehenden, schon vor längerer Zeit begonnenen Untersuchungen zu veröffentlichen, obwohl dieselben noch nicht zum völligen Abschluss gelangt sind. Das Ziel derselben war die Aufklärung der Constitution der Tetrinsäure und ihrer Homologen.

---

[1]) Pflüger, Arch. f. Physiologie 35, 76—108.

[2]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 503, Anmerkung.

Ueber die Natur dieser von Demarçay entdeckten Säuren waren bisher — abgesehen von den bereits widerlegten [1]) Angaben Demarçay's — wesentlich zwei Anschauungen in die Lehrbücher übergegangen. Nach der einen Theorie, welche von Wedel [2]) herrührt, wären dieselben dialkylirte Succinylobernsteinsäuren, nach der zweiten, von Pawlow [3]) aufgestellten, sollte die Tetrinsäure eine Acetylacrylsäure sein. Wir unternahmen es zunächst, zwischen diesen beiden Theorien eine Entscheidung zu treffen.

Zuerst fassten wir die Wedel'sche Ansicht in's Auge. Wenn in der That die Demarçay'schen Säuren alkylirte Succinylobernsteinsäuren waren, so durfte man hoffen, entweder aus dem Succinylobernsteinsäureäther die Tetrinsäure, oder aber aus dieser durch Aetherification Körper zu erhalten, deren Eigenschaften denen des Succinylobernsteinsäureäthers entsprechen mussten.

Die Aetherification der Pentinsäure war bereits von Wedel [4]) beschrieben. Wir erhielten zwar bessere Ausbeuten, doch liessen dieselben immerhin viel zu wünschen übrig. Dargestellt wurden die Aethyläther der Tetrinsäure, der Pentinsäure und der aus Benzylacetessigäther gewonnenen Phenyltetrinsäure (s. unten). Die beiden letzteren sind ölige Flüssigkeiten, während der erstere nach der Destillation im Vacuum (Siedepunkt 180° bei 70 mm Druck) zu schönen, seideglänzenden Krystallen erstarrte, welche bei 30° schmolzen. Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

0.261 g Substanz gaben 0.562 g Kohlensäure und 0.169 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{10}O_3$
C	58.73	59.15 pCt.
H	7.21	7.05 »

Weder in ihren physikalischen noch in ihren chemischen Eigenschaften zeigten unsere Aether irgend welche Analogie mit dem Succinylobernsteinsäureäther. Sie sind farblos, wenig löslich in Wassser — leichter in heissem als in kaltem — leicht löslich in Alkohol und Aether, doch ohne jede Fluorescenz. Aus der kalten wässrigen Lösung werden sie durch Zusatz von Natronlauge theilweise ausgesalzen. Aus dem Tetrin- und dem Pentinsäureäther konnten durch Verseifung mit Alkalien die Säuren nicht wiedergewonnen werden; dagegen gelingt die Verseifung leicht und glatt mittelst gasförmigem Chlor- oder Bromwasserstoff. Weder durch Schmelzen der Aether mit Ammoniumacetat, noch durch Behandlung der Säuren mit Phosphorpentachlorid konnten Derivate gewonnen

[1]) Fittig, diese Berichte XVI, 1940.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 219, 106.
[3]) Diese Berichte XVI, 1870.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 219, 114.

werden, welche den aus Succinylobernsteinsäureäther durch v. Baeyer[1]), resp. Levy[2]) dargestellten entsprochen hätten.

Ebensowenig gelang es uns andererseits durch Alkylirung des Succinylobernsteinsäureäthers die Säuren der Tetrinsäurereihe zu erhalten. Die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureäthers lieferte beim Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr ölige Producte, welche bei der Verseifung keine Tetrinsäure lieferten, dagegen neben andern Körpern eine Säure, welche durch Eisenchlorid blau gefärbt wurde. Wir beabsichtigen diese Reaction später noch zu studiren.

Ein Versuch, aus dem Brenzweinsäureäther einen Dimethylsuccinylobernsteinsäureäther zu erhalten, scheiterte; sowohl mit metallischem Natrium, als mit alkoholfreiem Natriumäthylat lieferte derselbe nur unerquickliche Schmieren.

Diese negativen Resultate veranlassten uns, die Pawlow'sche Ansicht in Betracht zu ziehen. War die Tetrinsäure eine Acetylacrylsäure, so musste ihr Aether sich mit Phenylhydrazin condensiren. Indess konnte auch nach mehrstündigem Erwärmen des Aethers mit freiem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade kein Condensationsproduct erhalten werden.

Hiernach mussten wir beide bisherigen Theorien verlassen.

Um die wahre Constitution der Tetrinsäure zu ermitteln, untersuchten wir zunächst, welche Verbindungen durch Bromirung und nachfolgendes Erhitzen analoge Körper wie die monoalkylirten Acetessigester lieferten.

Der α-methylirte Benzoylessigäther, sowie der Wislicenus'sche Oxalylpropionsäureäther lieferten keine Tetrinsäure-ähnlichen Säuren. Es sind also die Wasserstoffatome am γ-Kohlenstoff des Methylacetessigäthers (wenigstens theilweise) zur Tetrinsäurebildung nothwendig. Dies stand auch nach den Anschauungen von Conrad u. Guthzeit[3]) über die Constitution bromirter Acetessigäther zu erwarten.

Der Dimethylacetessigäther gab gleichfalls keine Tetrinsäureartige Verbindung. Es ist also auch der Wasserstoff am α-Kohlenstoffatom zum Eintritt der Reaction nothwendig. Dagegen dürfen die Wasserstoffatome der am α-Kohlenstoff befindlichen Methylgruppe, wie auch diejenigen am γ-Kohlenstoff theilweise durch andere Gruppen ersetzt sein. So erhielten wir aus Propiopropionsäureäther die auch schon von Hantzsch und O. Wohlbrück[4]) dargestellte Säure $C_6H_8O_3$; aus dem Acetylbernsteinsäureäther entsteht durch Bromirung und nachfolgendes längeres Erhitzen im Wasserbade die Verbindung $C_8H_{10}O_5$ — ein saurer Aether der Carboxytetrinsäure. Derselbe

[1]) Diese Berichte XIX, 429.
[2]) Diese Berichte XXI, 1463.
[3]) Diese Berichte XVI, 1551.
[4]) Diese Berichte XX, 1322.

krystallisirt aus Benzol in farblosen Blättchen, schmilzt bei 95° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1905 g Substanz gaben 0.359 g Kohlensäure und 0.0955 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet.
C	51.4	51.6 pCt.
H	5.56	5.3 »

Dagegen lieferten der Benzoylacetessigäther sowie der (aus Natriumacetessigäther und Chlorkohlensäureäther erhaltene) Acetylmalonsäureäther keine Säuren. Es lässt sich dies Verhalten vielleicht aus einem Eintritt des Broms am α-Kohlenstoff statt in der γ-Stellung erklären; möglicherweise aber konnte auch im Methylacetessigäther eines der Wasserstoffatome der am α-Kohlenstoff befindlichen Methylgruppe wesentlich bei der Tetrinsäurebildung betheiligt sein.

Ein sicherer Schluss auf die Constitution der Tetrinsäure war aus diesen Versuchsergebnissen gleichfalls nicht zu ziehen. Wir hofften nunmehr zum Ziele zu gelangen, indem wir die Function der drei Sauerstoffatome bestimmten, welche nach der Formel $C_5H_6O_3$ im Tetrinsäuremolekül enthalten sind. Am wahrscheinlichsten war von vornherein die Annahme, dass zwei derselben einer Carboxylgruppe angehörten. Das dritte konnte alsdann kein Ketonsauerstoff sein, da wir gefunden hatten, dass der Aether kein Phenylhydrazinderivat liefert (s. oben). Um zu untersuchen, ob dasselbe einem Hydroxyl angehöre, erhitzten wir Tetrinsäureäthyläther mit überschüssigem Acetylchlorid eine Stunde auf 120°. Nach dem Waschen des Productes mit Sodalösung krystallisirte dasselbe in Nadeln, welche bei 30° schmolzen und bei der Analyse als unveränderter Tetrinsäureäther erkannt wurden.

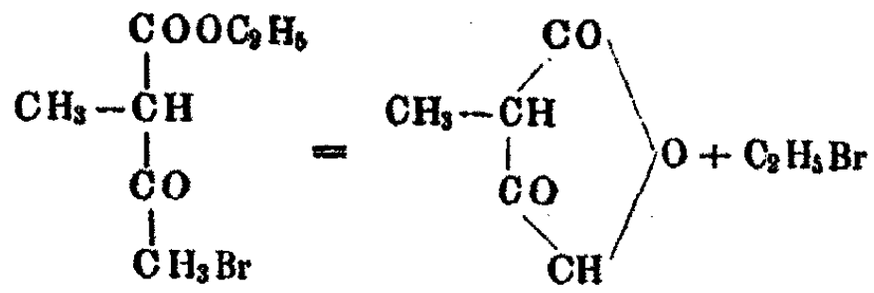
Da endlich nach der Bildungsreaction das dritte Sauerstoffatom nicht wohl einer furfuranartigen Bindung angehören konnte, wurden wir darauf geführt, dass vielleicht die Annahme einer Carboxylgruppe als Grund der sauren Eigenschaften der Tetrinsäure unrichtig sein möchte. Wir wurden in dieser Annahme bestärkt durch die schon von Demarçay und später von Pawlow beobachtete, von uns bestätigt gefundene Widerstandsfähigkeit des sogenannten Tetrinsäurechlorides gegen Alkalien, welche einem Säurechlorid nicht zukommen konnte [1]).

In diesem Falle lag es am nächsten, den Säurecharakter auf ein (phenolartiges) Hydroxyl, resp. auf eine zwischen zwei Carbonylgruppen befindliche CH-Gruppe zurückzuführen. Die Bildung von Tetrinsäure aus gebromtem Methylacetessigäther unter Abspaltung

---

[1]) Bei einem früher angestellten Versuche, die Carboxylgruppe durch Destillation des tetrinsauren Silbers abzuspalten, erhielten wir neben brenzlichen Producten und Kohle die unveränderte Säure.

von Bromäthyl würde sich alsdann am einfachsten in der folgenden Weise ergeben:



Es ist dies die gleiche Formulirung, zu welcher auch Michael (a. a. O.) auf Grund theoretischer Betrachtungen gelangt ist. Wenn die in dieser Formel enthaltene Gruppe $>CH-CO-$ bei der Aetherification sich in $>C=C(OH)-$ umlagert, erklärt es sich leicht, dass die Aether mit Phenylhydrazin nicht reagiren. Dagegen war zu erwarten, dass die Säuren selbst sich mit Phenylhydrazin condensiren würden. Dies ist in der That der Fall.

Pentinsäurephenylhydrazid.

1 Molekül Pentinsäure wurde mit 1 Molekül Phenylhydrazin in 50 procentiger Essigsäure gelöst. Beim Stehen schied sich nach einiger Zeit ein Oel aus, welches sich beim Erwärmen wieder löste und in der Kälte auskrystallisirte. Der Körper wurde aus Alkohol krystallisirt und analysirt.

I. 0.2135 g Substanz gaben 0.5180 g Kohlensäure und 0.1310 g Wasser.
II. 0.2135 g Substanz gaben 0.0275 g Stickstoff.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $(C_6H_8O_2)N_2H.C_6H_5$
C	66.18	—	66.05 pCt.
H	6.6	—	6.4 »
N	—	12.9	12.8 »

Aus der obigen Tetrinsäureformel ergab sich ferner, dass die Aetherification auch durch Behandlung der Säuren mit alkoholischem Natriumäthylat und Alkyljodiden sich müsste durchführen lassen. In der That lieferte diese Methode die Aether in besserer — wenn auch keineswegs der theoretischen sich nähernder — Ausbeute.

Es bedurfte schliesslich noch die in der aufgestellten Formel vorhandene Lactonbindung einer Bestätigung. Eine solche fand sich in dem Verhalten der Aether gegen Alkalien. Tetrinsäureäther löst sich beim anhaltenden Kochen in Natronlauge vollständig auf, ohne alsdann beim Erkalten wieder auszufallen. Neutralisirt man nun mit verdünnter Schwefelsäure, so wird der Aether unverändert wieder ausgefällt. Derselbe wurde durch die mittelst Salzsäure bewirkte Verseifung zu Tetrinsäure identificirt.

Die beschriebene Spaltung der Lactonbindung geht ziemlich schwierig von Statten; blosses Auflösen des Aethers in alkoholischem Kali genügt zur Erreichung des gleichen Zieles durchaus nicht. Diese Beständigkeit des Lactons macht es uns wahrscheinlich, dass auch in den in wässeriger Lösung gebildeten Salzen dieser Säuren keine Sprengung des Lactonringes vorliegt. Die Säuren der Tetrinsäurereihe zeigen hiernach die grösste Analogie mit der Vulpinsäure, welche nach den Untersuchungen von Spiegel[1]) ihre sauren Eigenschaften gleichfalls einem innerhalb des gleichen Lactonringes an dem entsprechenden Kohlenstoffatom befindlichen Hydroxyl verdankt. Die färbenden Eigenschaften der letzteren dürften alsdann allerdings nicht einzig und allein auf das Vorhandensein eben dieses Ringes zurückgeführt werden[2]).

Zum Schluss führen wir noch einige im Laufe der Untersuchung dargestellte neue Verbindungen aus der Tetrinsäuregruppe an, welche zum Theil noch näher untersucht werden sollen:

Tetrinsäureamid. Dieser Körper wurde erhalten durch Erhitzen von Tetrinsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 150° und Krystallisation des Productes aus Wasser. Er schmilzt bei 212° und liefert beim Kochen mit Salzsäure wieder Tetrinsäure. Bei der Analyse gaben

I. 0.2140 g Substanz 0.4185 g Kohlensäure und 0.1255 g Wasser.
II. 0.1455 g Substanz lieferten 0.0182 g Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_7NO_2$
C	53.3	53.1 pCt.
H	6.5	6.2 »
N	12.5	12.4 »

Bromtetrinsäure. Das von Demarçay erwähnte ölige Additionsproduct wurde nicht beobachtet. Bei Zusatz von 1 Molekül Brom zu trockner, unter Chloroform befindlicher Tetrinsäure findet schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, Bromwasserstoffentwicklung statt und es bleiben nach dem Verdampfen

---

[1]) Diese Berichte XV, 1553.

[2]) Während die bisher angeführten Versuchsergebnisse sämmtlich zu Gunsten der Michael'schen Formel sprechen, ergab eine Dampfdichtebestimmung des Tetrinsäureäthyläthers ein auf die verdoppelte Formel deutendes Resultat (gef. 9.0, ber. für $C_{14}H_{20}O_6$ 9.9). Die Bestimmung war nach V. Meyer im Diphenylamindampf ausgeführt. Da jedoch der Siedepunkt des Aethers dem des Diphenylamins ziemlich nahe liegt (275° uncorr. bei 720 mm Barometerstand), auch die Verdampfung nicht ohne Bräunung vor sich ging, so halten wir diesen Versuch nicht für entscheidend. Wir beabsichtigen die Dampfdichtebestimmung unter günstigeren Bedingungen zu wiederholen.

des Chloroforms schöne weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 75° zurück.

0.3155 g Substanz lieferten 0.3055 g AgBr.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5O_3Br$
Br	41.2	41.4 pCt.

Phenyltetrinsäure wurde durch Erhitzen des einfach gebromten Benzylacetessigäthers im Wasserbade dargestellt und durch Umfällen gereinigt. Sie ist in Wasser (auch in der Hitze) schwer löslich und weit beständiger als die bisher bekannten Säuren der Gruppe; mit concentrirter Salzsäure auf 170° erhitzt blieb sie grösstentheils unverändert.

Bei der Verbrennung gaben 0.1885 g Substanz 0.4790 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5).C_5H_5O_3$
C	69.3	69.5 pCt.
H	5.8	5.3 »

Eine Benzoylverbindung der Phenyltetrinsäure wurde dargestellt aus Phenyltetrinsäure mit alkoholischem Natriumäthylat und Benzoylchlorid. Sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 110° und zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Benzoësäure und Phenyltetrinsäure.

0.2053 g Substanz gaben 0.5510 g Kohlensäure und 0.0915 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4$
C	73.2	73.5 pCt.
H	4.9	4.8 »

482. Otto Fischer und Leonhard Wacker: Ueber die Einwirkung von Nitrosobasen auf Phenylhydrazin.

[Mittheilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 9. August.)

Vor Kurzem[1]) wurde mitgetheilt, dass Nitrosoanilin in verdünnter alkoholischer Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin eine eigenthümliche in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung giebt, welche durch Kochen mit Wasser, sowie mit Säuren oder Alkalien sich unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Der damals mitgetheilten Analyse gemäss ist die Substanz entweder als durch Addition von 1 Molekül Nitroso-

[1]) Diese Berichte XXI, 685.

anilin mit 1 Molekül Phenylhydrazin entstanden oder sie enthält 2 Wasserstoffatome weniger.

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{14}N_4O$	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_4O$
C	63.4	—	62.6	63.2 pCt.
H	5.1	—	6.0	5.3 »
N	—	24.6	24.3	24.5 »

Wie man sieht, spricht die Analyse mehr für die zweite Formel. Auch die Eigenschaften der Verbindung, welche beim gelinden Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure in Nitrosoanilin, Stickstoff und Benzol zerfällt, sprechen für die Formel $C_{12}H_{12}N_4O$. Als Nebenproduct entsteht *p*-Phenylendiamin, so dass der Process im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

$$\underset{\text{Nitroso-anilin}}{3\,C_6H_4N_2O} + \underset{\text{Phenyl-hydrazin}}{2\,C_6H_8N_2} = 2\,C_{12}H_{12}N_4O + C_6H_4(NH_2)_2 + H_2O.$$

Wir wollen noch anführen, dass bei Anwendung der durch die Gleichung ausgedrückten Mengenverhältnisse quantitative Ausbeuten erhalten werden. Wesentlich anders verläuft der Prozess, wenn man auf freies Phenylhydrazin in ätherischer Lösung Nitrosoanilin einwirken lässt.

6 g Nitrosoanilin wurden in 100 ccm absoluten Aethers suspendirt und dazu 6 g Phenylhydrazin gesetzt. Nach einiger Zeit beginnt eine Reaction unter Gasentwickelung, die grüne Farbe des Nitrosoanilins verschwindet und es beginnt sich allmählich *p*-Phenylendiamin in schönen Blättchen abzuscheiden. Wie man hieraus ersieht, wirkt Phenylhydrazin bei diesem Process lediglich als Reductionsmittel.

II. Nitrosodimethylanilin und Phenylhydrazin.

3 Moleküle Nitrosodimethylanilinchlorhydrat wurden in wässriger Lösung mit 2 Molekülen von essigsaurem Phenylhydrazin unter guter Kühlung gemischt, nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Blättchen ab, die man nach etwa zwei Stunden abfiltrirt. Im Filtrat lässt sich Dimethylphenylendiamin durch seine charakteristischen Reactionen nachweisen.

Der gelbe Körper wird durch Lösen in lauwarmem Alkohol, Filtriren der Lösung und vorsichtigen Zusatz von etwas Wasser in prächtigen, gelben Nadeln oder Blättchen erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz einmal aus Methylalkohol, ein anderes Mal aus heissem Ligroïn umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 103° unter Zersetzung, beim raschen Erhitzen verpufft er. Diese Eigenschaften rathen zur Vorsicht bei der Analyse, da durch Auftreten von salpetriger Säure bei der Zersetzung der Kohlenstoff-Gehalt leicht zu hoch aus-

fällt. Wir analysirten in einem 2 m langen mit Kupferoxyd gefülltem Rohr unter Vorlage von 3 reducirten Kupferspiralen, vor welche dann noch eine kurze Kupferoxydschicht gelegt wurde.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{14}H_{16}N_4O$
C	65.89	65.84	—	65.6 pCt.
H	6.86	7.04	—	6.2 »
N	—	—	21.69	21.49 »

Die Substanz ist das vollständige Analogon der aus Nitrosoanilin erhaltenen Verbindung. Wie letztere zeigt sie das allgemeine Verhalten eines Diazokörpers und kann vielleicht als Diazobenzolnitrosodimethylanilin bezeichnet werden. In verdünnten wässrigen Säuren löst er sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwickelung und Bildung von Phenol zu den entsprechenden Salzen des Nitrosodimethylanilins. In alkoholischer Lösung zersetzt er sich mit concentrirten Säuren in Nitrosodimethylanilin, Stickstoff und Benzol.

Eigenthümlich verhält sich die Substanz gegen Chloroform. Sie löst sich darin leicht auf, nach kurzer Zeit scheidet die Lösung salzsaures Nitrosodimethylanilin ab. Erwärmt man die Chloroformlösung, so tritt explosionsartige Zersetzung unter Kohlensäure-Entwickelung ein.

Nitrosodimethylanilin und Phenylhydrazin in neutraler Lösung.

40 g Nitrosodimethylanilin wurden in 300 ccm absolutem Aether suspendirt und dazu 25 g Phenylhydrazin gegeben. Es beginnt alsbald von selbst eine heftige Reaction unter Stickstoff-Entwickelung, die grüne Lösung wird braungelb und es scheiden sich gelbe Krystalle ab, welche mit dem von Schraube entdeckten Tetramethyldiamidoazoxybenzol, welches man kürzer als *p*-Azoxydimethylanilin bezeichnen könnte, identisch sind. Die Einwirkung ist der Hauptsache nach in 2—3 Stunden vollendet. Wird die Reaction zu heftig, so thut man gut, etwas mit Wasser zu kühlen. Der Azoxykörper wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und durch Krystallisation aus Benzol rein dargestellt. (Schmelzpunkt 236°.) Die vom Azoxykörper abfiltrirte ätherische Lösung enthält, wie durch die Methylenblaureaction nachgewiesen wurde, Dimethylphenylendiamin. Ausserdem kleine Quantitäten eines süsslich riechenden Oeles, über dessen Natur wir noch nicht klar sind.

Das Phenylhydrazin wirkt also in diesem Falle auf die Nitrosobase als schwaches Reductionsmittel, ähnlich wie alkoholische Kalilauge. (Schraube).

Lässt man den Prozess der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung verlaufen, so ent-

stehen wiederum andere Producte. Es entsteht hierbei in geringer Menge *p*-Azodimethylanilin, ferner Dimethylphenylendiamin und nicht unbeträchtliche Quantitäten einer neuen Substanz, die man als Dimethylamidodiphenylamin betrachten muss. Ausserdem entsteht auch hierbei in geringer Quantität ein Oel von süsslichem an Diphenyl erinnerndem Geruch.

35 g Nitrosodimethylanilin wurden in 500 ccm Alkohol gelöst und dazu setzte man 31 g Phenylhydrazin und etwa 250 ccm Aether. Auch hierbei tritt nach einigem Stehen eine heftige Reaction unter Stickstoffentwickelung ein und es scheiden sich in der Regel schöne rothe Krystalle von Azodimethylanilin ab. Destillirt man den Aether ab und versetzt mit wenig Wasser die zurückbleibende alkoholische Lösung, so erhält man noch etwas mehr des Azokörpers, während Dimethylphenylendiamin und Dimethylamidodiphenylamin in Lösung bleiben. Der rothe Körper wurde in Salzsäure gelöst und die intensiv rothe Lösung mit Thierkohle gekocht, auf Zusatz von kohlensaurem Kali wieder ausgeschieden, und aus Benzol krystallisirt. Man erhält ihn so in prächtigen, rothen Nadeln mit bläulichem Reflex. Im reinen Zustande destillirt die Substanz beinahe unzersetzt und schmilzt ungefähr bei 255° C.

	Gefunden		Berechnet für $(CH_3)_2NC_6H_4NNC_6H_4N(CH_3)_2$
C	72.06	—	71.7 pCt.
H	9.62	—	7.4 »
N	—	20.40	20.52 »

Leider reichte unser Material zu einer näheren Untersuchung nicht aus.

Die vom rothen Körper getrennte, alkoholische Lösung wird stark mit Wasser verdünnt, dann schwach angesäuert und mit Aether ausgezogen, der Aether nimmt dann das oben erwähnte Oel, sowie harzige Beimengungen hinweg. Die rückständige Lösung wird nun alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einigem Stehen schieden sich braungefärbte Krystalle ab, die abermals aus Alkohol krystallisirt wurden. Hierbei bleibt das Dimethylphenylendiamin in der alkoholischen Mutterlauge. Zur vollständigen Reinigung wurden die Krystalle getrocknet und destillirt. Es destillirte ein hellgelbes Oel, welches alsbald erstarrte und nochmals aus Ligroïn krystallisirt, weisse, derbe Nadeln bildete.

Beim Erhitzen sublimirt die Substanz schon unter 100° C. und schmilzt bei 130°. Die Substanz ist ausgezeichnet dadurch, dass sie sich leicht in verdünnter Salzsäure, etwas weniger leicht in verdünnter Schwefelsäure löst; die Lösung der Salze giebt mit Eisenchlorid eine

blaue Färbung. Die Base löst sich in reiner, concentrirter Schwefelsäure farblos auf, eine Spur salpetriger Säure z. B. ein Tropfen Brunnenwasser erzeugt eine schön rothe Färbung. In rauchender Salpetersäure löst sich die Base mit rother Farbe.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet auf $C_{14}H_{16}N_2$
C	79.37	79.23	—	79.2 pCt.
H	8.65	7.8	—	7.55 »
N	—	—	13.35	13.2 »

Nitrosamin. Für die Auffassung der Substanz als Dimethylamidodiphenylamin spricht ferner der Umstand, dass die verdünnte saure Lösung der Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt ein Nitrosamin bildet. Bei dieser Operation entsteht zunächst eine blaue Lösung, die zum Schluss in roth übergeht. Man trägt nun in gut gekühlte, verdünnte Natronlauge ein, wodurch das Nitrosamin gefällt wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es hellgelbe, feine Nadeln, die bei 116° unter Zersetzung schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz unter Gasentwickelung mit rother Farbe. Sie giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction und ist ferner dadurch ausgezeichnet, dass ihre verdünnte alkoholische Lösung mit wenig Säure eine prächtige blaue Färbung giebt, an der Luft oder durch Zusatz von Säure wird die blaue Lösung rasch schmutzig violett.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3O$
N	17.11	17.42 pCt.

Das Dimethylamidodiphenylamin entsteht nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{C_8H_{10}N_2O} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_8N_2} = C_6H_4{<}\begin{matrix}N(CH_3)_2\\NHC_6H_5\end{matrix} + N_2 + H_2O.$$

Wie man aus den geschilderten Thatsachen ersieht, ist die Einwirkung des Phenylhydrazins eine sehr complexe.

Ganz ähnliche Producte entstehen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf andere Nitrosobasen, so z. B. aus Nitrosodiphenylamin und Nitrosotetrahydrochinolin [1]).

Nitrosodiphenylamin und Phenylhydrazin.

Auch bei der Einwirkung dieser beiden Körper entstehen je nach dem Verfahren verschiedene Substanzen. In saurer Lösung ein Diazokörper, in neutraler Lösung ein *p*-Azoxydiphenylamin und *p*-Diphenylphenylendiamin.

---

[1]) J. Ziegler, diese Berichte XXI, 864.

Nitrosodiphenylamin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und nach und nach eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin im Ueberschuss zugesetzt. Die kalt gehaltene Lösung nimmt bald eine hellgelbe Farbe an und scheidet gelbe Krystalle ab. Durch vorsichtiges Auflösen in warmem Alkohol und Verdünnen mit warmem Wasser wird die Diazoverbindung in schönen gelben Blättchen erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält so goldgelbe glänzende Blättchen, die sich am Licht grünlich färben. Beim raschen Erhitzen verpufft die Substanz, sie schmilzt unter Zersetzung gegen 112°. Durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure wird sie zerlegt in Nitrosodiphenylamin, Stickstoff und Benzol. Sie zeigt also dasselbe Verhalten, wie das oben beschriebene Diazobenzolnitrosodimethylanilin. Man kann sie als »Benzoldiazonitrosodiphenylamin« bezeichnen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{18}H_{16}N_4O$
C	71.31	—	71.05 pCt.
H	5.87	—	5.26 »
N	—	18.18	18.44 »

Als Nebenproduct wurde auch in diesem Falle *p*-Amidodiphenylamin gefunden.

Phenylhydrazin und Nitrosodiphenylamin in neutraler Lösung.

10 g des Nitrosokörpers wurden in 90 ccm absoluten Aethers suspendirt und mit 9 g Phenylhydrazin versetzt. Die alsbald bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Reaction wird durch Kühlen mit Wasser gemässigt. Verdampft man nun nach 2—3stündigem Stehen die braungelbe ätherische Lösung, so hinterbleibt eine halbfeste Masse, aus der verdünnte Salzsäure Amidodiphenylamin auszieht. Letzteres wurde durch Ueberführung in das schwerlösliche Sulfat gereinigt und dann die Basis aus Petroleumäther umkrystallisirt. Man erhielt so lange, flache Nadeln, welche bei 75° schmolzen[1]). Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$
N	15.1	15.2 pCt.

Der nach dem Ausziehen des Amidodiphenylamins bleibende Rückstand wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung hinter-

[1]) Es ist auffallend, dass das Amidodiphenylamin verschiedene Schmelzpunkte zeigt. Krystallisirt man dasselbe aus verdünntem Alkohol, so schmilzt es bei 66—67° (s. M. Ikuta Ann. 243, S. 280). Lässt man dagegen geschmolzenes Amidodiphenylamin erstarren, so zeigt es den Schmelzpunkt 75°. Aus leichtsiedendem Petroleumäther krystallisirt, zeigt es ebenfalls den Schmelzpunkt 75°.

liess einen braungelben, festen Körper, der mehrere Mal aus Alkohol umkrystallisirt in prächtigen, goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 173° erhalten wurde. Die Substanz zeigt die grösste Analogie mit dem *p*-Azoxydimethylanilin. Sie ist eine schwache Base, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe auflöst und rasch in carmoisinroth übergeht. In kochenden verdünnten Mineralsäuren löst es sich sehr schwer mit schwachblauer Farbe. Beim Erhitzen für sich entsteht ein anderer Körper, welcher sich in Alkohol löst und auf Zusatz von Salzsäure eine schön grüne Färbung giebt. Die Substanz ist, wie die Analyse zeigt, als Azoxydiphenylamin zu bezeichnen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{24}H_{20}N_4O$
C	75.77	—	75.71 pCt.
H	5.51	—	5.3 »
N	—	15.11	14.7 »

Nitrosodiphenylamin und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung geben neben einer gelben Substanz reichliche Quantitäten des von Calm entdeckten *p*-Diphenylphenylendiamins. 11 g Nitrosodiphenylamin wurden mit 120 ccm 96proc. Alkohol versetzt und hierzu 7 g Phenylhydrazin hinzugegeben. Es beginnt allmählich eine langsame Einwirkung, die sich nach und nach unter Erwärmen der Flüssigkeit steigert und zweckmässig durch Wasserkühlung gemildert wird. Nach einiger Zeit scheiden sich schöne gelbgefärbte Krystalle ab, die man nach etwa zwei Stunden abfiltrirt und mehrere Male mit nicht zu viel Alkohol wäscht. Zuletzt kocht man die nunmehr hellgefärbten Krystalle mit wenig Alkohol aus und krystallisirt den Rückstand aus heissem absolutem Alkohol um. Man erhält so weisse silberglänzende Blättchen, welche bei 145° constant schmolzen. Der Körper destillirt im reinen Zustande unzersetzt und zeigt elektrische Eigenschaften.

	Gefunden	Ber. für Diphenylphenylendiamin $C_{18}H_{16}N_2$
C	83.13	83.07 pCt.
H	6.14	6.15 »
N	11.1	10.76 »

Mit Ausnahme des Schmelzpunktes, den Calm[1]) bei 152°, E. v. Bandrowski[2]) zwischen 132—135° fand — eine Differenz, die vielleicht durch physikalische Isomerie zu erklären ist — zeigt die Substanz alle von Calm angegebenen Eigenthümlichkeiten.

Nitrosamin. Zur weiteren Charakteristik wurde noch das Dinitrosoamin dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde das Diphenylphenylendiamin in Eisessig gelöst und etwas mehr als die berechnete

[1]) Diese Berichte XVI, 2803.

[2]) Wiener Monatsh. 1886, S. 375; 1887, S. 475.

Menge feingepulvertes Natriumnitrit zugesetzt. Es scheiden sich hellgelbe Blättchen ab, die zuerst mit Eisessig, später mit Alkohol gewaschen wurden.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 60° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_2$
N	17.77	17.6 pCt.

Die Verbindung zeigt die von Calm angegebenen Eigenschaften und beginnt bei 130° sich unter Braunfärbung zu zersetzen.

Nitrosophenol und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung.

Bei der Einwirkung dieser Körper treten ganz ähnliche Verhältnisse ein, wie bei der Einwirkung von Nitrosobasen auf Phenylhydrazin. Es entstehen als Hauptproducte *p*-Amidophenol und *p*-Azoxyphenol.

Gleiche Theile Nitrosophenol und Phenylhydrazin wurden mit 5—6 Theilen Aether versetzt. Es beginnt sofort stürmische Gasentwickelung, die man durch Abkühlen mässigt. Alsbald löst sich das Nitrosophenol auf und scheiden sich nach einiger Zeit aus der gelben Lösung schöne Blättchen ab, die man nach zwei Stunden abfiltrirt und mit Aether wäscht. Dieselben sind chemischreines *p*-Amidophenol. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen Rückstand, aus dem verdünnte Schwefelsäure noch etwas Amidophenol auszieht. Der Rückstand wurde dann in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und durch Einleiten von Kohlendioxyd das *p*-Azoxyphenol abgeschieden. Dasselbe wurde dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in schwach gelblichen, glänzenden Blättchen erhalten, die sich beim Erhitzen auf 200° dunkel färben und bei stärkerem Erhitzen eine vollkommen schwarze Masse bilden.

Die im Vacuum getrocknete Verbindung gab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3 + H_2O$
C	57.96	58.0 pCt.
H	5.01	4.9 »

Die Substanz verliert beim Trocknen auf 100° ein Molekül Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	7.9	7.2 pCt.

Beim Trocknen färbt sie sich intensiv gelb und gab dann 12.14 pCt. Stickstoff, während sich für $C_{12}H_{10}N_2O_3$ an Stickstoff 12.17 pCt. berechnen.

Die getrocknete Substanz ist also als *p*-Azoxyphenol zu betrachten von folgender Constitution:

während die wasserhaltige Verbindung wahrscheinlich das Hydrat

$$OHC_6H_4-\overset{OH}{\overset{|}{N}}-\overset{OH}{\overset{|}{N}}-C_6H_4OH$$ darstellt.

Das Azoxyphenol zeigt mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure ein der Liebermann'schen Nitrosoreaction entsprechendes Verhalten. Löst man Azoxyphenol in heissem Phenol und giebt dazu etwas Chlorzink, so entsteht eine schöne hochrothe Verbindung.

Vom Nitrosophenol unterscheidet sich das *p*-Azoxyphenol leicht dadurch, dass letzteres aus verdünnter alkalischer Lösung durch Kohlensäure viel leichter abgeschieden wird.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

483. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber Azophenin und Induline. III.

(Eingegangen am 9. August.)

Vor einigen Monaten (diese Berichte XXI, 676) theilten wir die experimentellen Gründe mit, welche das Azophenin als Abkömmling des Chinondianilids erscheinen lassen. Wir konnten nachweisen, dass einerseits Azophenin aus Dianilidochinon entsteht, und andererseits durch Spaltung mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung ein wahrer Abkömmling des Dianilidochinons gebildet wird. Wir stellten demgemäss für das Azophenin die Formel

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l} NC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{array}\right.$$

auf, welche am besten allen Synthesen und Spaltungen dieses wichtigen Körpers Rechnung trägt.

Wir sind jetzt in der Lage, noch eine weitere Stütze für diese Ansicht mitzutheilen. Wir theilten früher (diese Berichte XX, 2483) eine Spaltung des Azophenins mit Schwefelsäure und Alkohol mit, welche zur Bildung eines schön krystallisirenden Productes führte, für welches wir die Formel $C_{24}H_{19}N_3O_2$ damals annahmen.

Wir haben nun gefunden, dass diese Substanz identisch ist mit Chinondianilid. Schon die damals gefundenen Zahlen sprachen zu Gunsten dieser Auffassung, nur der Stickstoff war etwas zu hoch

ausgefallen. Wir haben nun diese Substanz in grösserem Maassstabe dargestellt und sie als identisch mit Chinondianilid

$$C_6H_2\begin{cases}O\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\\O\end{cases}$$

erkannt.

400 g Azophenin wurden mit 40 L Alkohol und 2 Kilo concentrirter Schwefelsäure (60° B.) etwa 10 Stunden zum Sieden erhitzt, das abgeschiedene Chinondianilid, welches direct rein in braunrothen Blättchen erhalten wurde, betrug 195 g. Aus der blaugefärbten Mutterlauge wurden etwa 20 g alkohollösliches Indulin gewonnen. Ausserdem war nur noch Anilin nachzuweisen. Die Bildung der geringen Menge Induline dürfte durch die Einwirkung des abgespaltenen Anilins auf unverändertes Azophenin zu erklären sein.

Das Chinondianilid wurde aus Anilin krystallisirt und zeigte in allen seinen Eigenschaften mit aus Chinon dargestelltem Product die vollkommenste Uebereinstimmung.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{18}H_{14}N_2O_2$
C	74.9	74.7	74.78	74.5 pCt.
H	4.9	4.9	4.95	4.8 »
N	10.8	10.0	10.1	9.7 »
	frühere Analyse			

Die Spaltung des Azophenins geht also in der geschilderten Weise ziemlich glatt im Sinne der folgenden Gleichung, wobei von der geringen Menge Indulin abgesehen wurde.

$$\underset{\text{Azophenin}}{C_6H_2\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\\NC_6H_5\end{cases}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Dianilidochinon}}{C_6H_2\begin{cases}O\\NHC_6H_5\\NHC_6H_5\\O\end{cases}} + 2\,C_6H_5NH_2$$

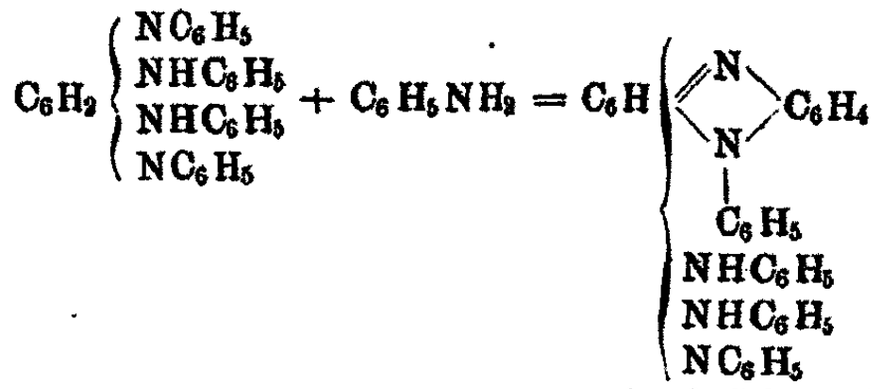
Nach dieser Gleichung hätten 400 g Azophenin 260 g Chinonanilid liefern sollen, während 195 g chemisch reines Product thatsächlich gewonnen wurden.

Nach diesen Resultaten muss wohl auch der leiseste Zweifel an der von uns gegebenen Auffassung der Constitution des Azophenins verschwinden. Auch die von E. v. Bandrowski (s. Monatshefte IX, 414) mitgetheilte interessante Synthese des Azophenins aus Diphenylparazophenylen bestätigt unsere Ansicht.

Induline. Durch die Aufklärung der Constitution des Azophenins wird auch ein neues Licht auf die Induline geworfen. Letztere

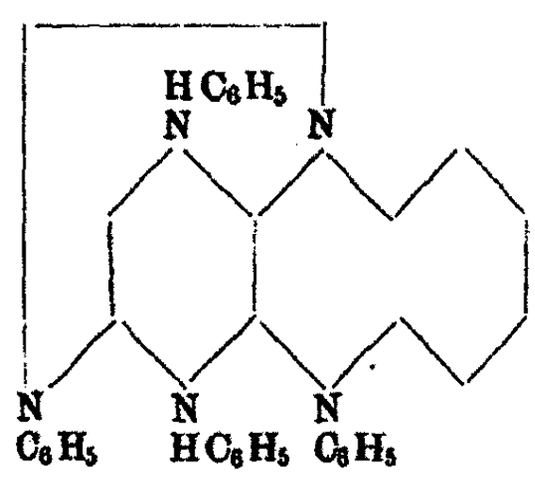
entstehen ja aus Azophenin und werden auch direct aus den Nitrosobasen gewonnen. Es ist nun fernerhin sehr wahrscheinlich, dass die Induline in naher Beziehung zu den Safraninen stehen, ähnlich wie dies ja auch für das Meldola'sche Naphtolblau nach den Untersuchungen von Nietzki[1]) der Fall ist.

Das am besten charakterisirte Indulin, $C_{36}H_{27}N_5$, welches sich durch die Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit der Salze auszeichnet, entsteht aus Azophenin durch Aufnahme von Anilin und Austritt von Wasserstoff. Da auch unsere Analysen des aus Nitrosodiphenylamin dargestellten, leicht krystallisirbaren Indulins dieselben Zahlen ergaben, wie das von Witt analysirte Indulin aus Amidoazobenzol, so dürfte die Zusammensetzung dieses Körpers durch die obige Formel auszudrücken sein. Der Process seiner Bildung scheint dann demgemäss durch eine Phenazinverkettung des eintretenden Anilins hervorgerufen zu werden, wie folgendes Formelbild zeigen soll:



schwerlösliches Indulin,

welche Formel man auch folgendermaassen schreiben kann:



vorausgesetzt, dass im Chinonanilid resp. Azophenin und Indulin die Anilidogruppen nicht benachbart, sondern in der Parastellung zu einander stehen. Wir werden später an anderer Stelle eine grosse Menge Material über die Induline bringen, wollen jedoch jetzt noch über einige Indulinbildungen aus Nitrosokörpern berichten.

---

[1]) Nietzki und Otto, Diese Berichte XXI, 1736.

Einwirkung von Nitrosodiphenylamin auf salzsaures Anilin.

Wie überaus leicht Induline aus Nitrosobasen gebildet werden, ergiebt sich aus folgenden Versuchen: Lässt man Nitrosoanilin auf 2 Moleküle neutrales salzsaures Anilin, welches in 200 Theilen Wasser gelöst ist, einwirken, so entsteht Phenosafranin sowie ein spritlösliches Indulin. Analog entsteht aus Nitrosodiphenylamin Phenylsafranin und ebenfalls Induline.

10 g Nitrosodiphenylamin wurden mit 12 g salzsaurem Anilin und 1 L Wasser etwa 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann heiss filtrirt, wobei das Phenylsafranin mit violetter Farbe in Lösung geht, während ein Gemenge von A spritlöslichem Indulin und alkoholunlöslichem Anilinschwarz zurückbleiben.

Es bilden sich also hier drei verwandte Farbklassen in einer Operation.

Das Phenylsafranin wurde gewonnen, indem die heisse Lösung mit Ammoniak versetzt und Kohlensäure eingeleitet wurde, die abgeschiedene Masse ward dann heiss in verdünnter Salzsäure gelöst, von Harz abfiltrirt und abermals mit kohlensaurem Ammoniak heiss gefällt. Nach längerem Stehen war das kohlensaure Phenylsafranin in schönen bronceglänzenden Prismen abgeschieden.

Das lufttrockene Salz gab folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_4H_2CO_3 + H_2O$
C	68.5	67.8 pCt.
H	5.3	5.2 »
N	12.7	12.6 »

Die Wasserbestimmung war nicht durchzuführen, da beim Erhitzen auch Kohlensäure entweicht.

Aus dem kohlensauren Phenylsafranin wurde durch Auflösen in sehr verdünnter Salzsäure und Zusatz von Chlornatrium zu der heissen Lösung das salzsaure Salz in bronceglänzenden Nadeln erhalten.

Dasselbe gab nach dem Trocknen bei 100° folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{18}N_4HCl$
N	13.6	14.0 pCt.
HCl	9.9	9.1 »

Das vorliegende Phenylsafranin zeigt die schöne Farbe des Perkin'schen Mauveïns, und ist, soviel bis jetzt durch Vergleich constatirt werden konnte, identisch mit dem von Perkin beschriebenen Pseudomauveïn. Letzteres dürfte man wohl zweckmässiger als Phenomauveïn bezeichnen, analog dem Phenosafranin.

Rosindulin. Aus Azophenin entsteht durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin das schwerlösliche Indulin; es war nun interessant, die analogen Versuche in der Naphtalinreihe auszuführen. Als Azophenin der Naphtalinreihe ist, wie wir früher gezeigt haben, das Anilidonaphtochinonanil zu betrachten. Wie wir fanden, geben eine grosse Anzahl einen Naphtalinkern enthaltender Nitroso- und Azoderivate das Anilidonaphtochinonanil, wenn man die Schmelzen bei Temperaturen ausführt, welche 100° nicht übersteigen, ausserdem entsteht, wie bereits früher mitgetheilt, ein schöner weisser Körper von noch unbekannter Constitution. Bei allen diesen Schmelzen entsteht nun auch in geringer Menge ein rother Farbstoff, den man seiner Beschaffenheit und Bildungsweise nach zu den Indulinen rechnen muss. Steigert man bei den Schmelzen die Temperatur, so verschwindet allmählich das Anilidonaphtochinonanil, indem an dessen Stelle mehr des rothen Farbstoffes abgeschieden wird. Wie man sieht, finden also hierbei dieselben Verhältnisse statt, wie bei der gewöhnlichen Indulinschmelze.

Da wir uns hauptsächlich das Studium der Nitrosobasen zum Ziele gesetzt haben, so wollen wir vorläufig nur Einiges über die Bildung des rothen Farbstoffes aus Nitrosoäthyl-α-Naphtylamin und Nitrosophenyl-α-Naphtylamin mittheilen.

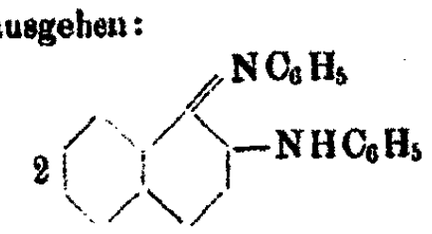
Trägt man 1 Theil dieser Nitrobasen in ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 1 Theil salzsaurem Anilin und 3—4 Theile Anilin langsam ein und erhitzt später die Schmelze einige Stunden auf 110—120°; oder aber giebt man 1 Theil salzsaures Nitrosoäthyl-α-Naphtylamin oder salzsaures Nitrosophenyl-α-Naphtylamin zu einer auf 90° erwärmten Lösung von 1 Theil Anilin in 4 Theile Eisessig und erhitzt diese Mischung längere Zeit, so erhält man eine tiefrothe Schmelze, die man zunächst mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, dann den Rückstand mit Alkohol auskocht und nach dem Verdünnen mit Wasser und Abfiltriren von etwas Harz, durch Ammoniak niederschlägt. Es wird auf diese Weise die Base des neuen Farbstoffes in glänzenden, granatrothen Blättchen erhalten.

Die Base wurde aus Benzolalkohol mehrfach umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 235° und ist sehr beständig. Sie löst sich fast garnicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Benzol.

	Gefunden		Ber. für $C_{28}H_{19}N_3$
C	84.9	85.1	84.7 pCt.
H	4.2	5.3	4.8 »
N	10.8	—	10.6 »

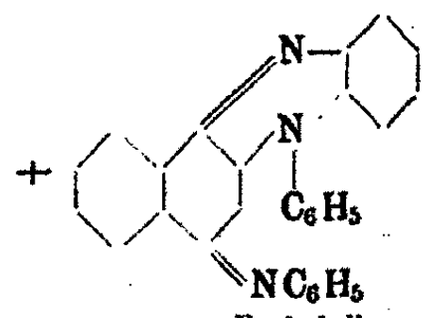
Die Base ist also sauerstofffrei, wie die Induline. Sie entsteht in folgender Weise: Da das Anilidochinonanil als Zwischenproduct

entsteht, so wollen wir der Einfachheit halber von diesem Körper ausgehen:



$3\,C_6H_5NH_2 = C_{22}H_{18}N_2O$
Anilin — Anilidohydronaphtochinonanil

Anilidonaphtochinonanil



Rosindulin.

Das Rosindulin, wie wir diese Verbindung nennen wollen, zeigt darin ein an die Safranine erinnerndes Verhalten, dass die neutralen Salze roth, die sauren grün sind. Letztere dissociiren sehr leicht.

Platinsalz. Dieses Salz fällt in schönen rothgelben Zwillingskrystallen mit braungelbem Reflex aus, wenn man die heisse Lösung des salzsauren Salzes in verdünntem Alkohol in Platinchlorid einträgt. Es ist krystallwasserfrei.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{28}H_{19}N_3HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	16.6	16.1 pCt.

Salzsaures Salz. Löst man die Base in heissem, etwa 50procentigem Alkohol unter Zusatz von Salzsäure, so scheidet sich das neutrale salzsaure Rosindulin in dicken, rothbraunen Prismen mit goldglänzender Oberfläche ab. Das Salz ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Es färbt etwa wie blaustichiges Fuchsin. Die Färbekraft der Rosindulinsalze ist jedoch keine besonders grosse, wie die aller Induline.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol mit Krystallwasser.

	Gefunden für die lufttrockne Substanz	Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3HCl + 1\frac{1}{2}$ aq.
H_2O	5.5	5.8 pCt.

Nachdem der Körper 24 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure gestanden hatte, gab er beim Erhitzen auf 105° noch 4.1 pCt. Wasser ab, während sich für $C_{28}H_{19}N_3HCl + 1$ aq. 3.9 pCt. berechnen.

Die bei 105° getrocknete Substanz gab:

	Gefunden	Berechnet
HCl	8.9	5.8 pCt.

Saures Sulfat, $C_{28}H_{19}N_3 . H_2SO_4$. Aus verdünntem, mit Schwefelsäure versetztem Alkohol krystallisirt, bildet dieses Salz bronceglänzende Prismen.

Es enthält im lufttrocknen Zustande 1 Molekül Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3H_2SO_4 + 1$ aq.
H_2O	4.1	3.5 pCt.

Das getrocknete Salz gab:

	Gefunden	Berechnet
H_2S_4	20.5	19.8 pCt.

Das schwefelsaure Salz löst sich von allen untersuchten Salzen am leichtesten in Wasser.

Nitrat. Bildet aus Alkohol krystallisirt schöne bronceglänzende Nadeln oder Prismen. Es schmilzt bei 231° unter Zersetzung und ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{19}N_3HNO_3$
N	12.3	12.2 pCt.

Das Salz krystallisirt aus verdünntem Alkohol ohne Krystallwasser.

Pikrat. Aus absolutem Alkohol wurden sehr schwer lösliche goldbronceglänzende Blättchen dieses Salzes erhalten. In Wasser ist es unlöslich.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{19}N_3 + C_6H_2{<}^{(NO_2)_3}_{OH}$
N	13.3	13.4 pCt.

Verhalten des Rosindulins bei der Reduction. Beim Behandeln mit Zink in saurer oder alkalischer Lösung bildet sich eine Leukobase, die rasch wiederum an der Luft in den rothen Körper zurückgeht. Kocht man jedoch in salzsaurer Lösung längere Zeit mit Zink oder Zinn, so erhält man eine farblose Lösung, die nicht wieder zurückgeht, sondern Anilin enthält, dabei destillirt mit den Wasserdämpfen auch Naphtalin über.

Erhitzt man Rosindulin mit etwa 10 Theilen Jodwasserstoff (1.96) und etwas Phosphor auf 150°, so ist der Röhreninhalt in eine gelbe breiige Masse verwandelt, welche mit Krystallen von jodwasserstoffsaurem Anilin durchsetzt sind. Wäscht man letzteres mit lauwarmem Wasser fort und kocht den Rückstand mit heissem Wasser aus, so scheiden sich aus der Lösung fast schwarze Blättchen des jodwasserstoffsauren Salzes einer gelbroth gefärbten Base ab, welche nach der Analyse des Salzes durch Abspaltung von Anilin und Aufnahme von Wasserstoff aus dem Rosindulin gebildet ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{18}N_2HJ$
C	59.9	60.2 pCt.
H	4.5	4.3 »
N	6.37	6.4 »

Erhitzt man mit rauchender Jodwasserstoffsäure das Rosindulin auf 200°, so entsteht massenhaft jodwasserstoffsaures Anilin und ausserdem eine neutrale Substanz, die sich als stickstofffrei erwies, schwachen Naphtalingeruch besitzt und wie es scheint ein Gemenge von Dihydro- und Tetrahydronaphtalin ist.

Wir hoffen aus dem Studium des Rosindulins, welches so leicht rein darzustellen ist und dessen Derivate durch eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind, wichtige Anhaltspunkte für die Constitution der Induline zu gewinnen. Bemerken wollen wir noch, dass Nitroso-α-äthylnaphtylamin in derselben Weise mit Ortho- und Paratoluidin reagirt, ferner dass der Nitrosokörper mit β-Naphtylamin eine prächtige, in braungelben Blättchen krystallisirende Verbindung giebt, die wir demnächst untersuchen werden.

Bei der Ausführung dieser Versuche erfreuten wir uns der ausgezeichneten Unterstützung des Hrn. Dr. Eduard Kock.

Erlangen und Biebrich a/Rh.

---

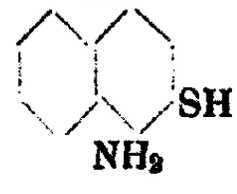
484. P. Jacobson: Zur Kenntniss der orthoamidirten aromatischen Mercaptane. III.[1])

(Eingegangen am 11. August.)

Die Oxydation von α-Thionaphtaliden hatte mich zur Darstellung einer Reihe von Abkömmlingen eines α-Amidonaphtylmercaptans geführt, welche ich in meiner letzten Mittheilung über die orthoamidirten aromatischen Mercaptane eingehender beschrieben habe. Es war damals unentschieden gelassen, ob das diesen Verbindungen zu Grunde liegende Amidonaphtylmercaptan der Peri-Reihe oder der Ortho-Reihe zuzuzählen sei. Zwischen den diesen beiden Möglichkeiten entsprechenden Formeln:

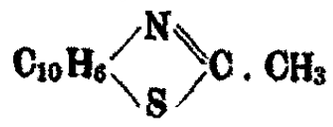
I.

II.



[1]) Frühere Mittheilungen siehe diese Berichte XIX, 1067; XX, 1895.

suchte ich zunächst durch die Oxydation der Aethenylverbindung

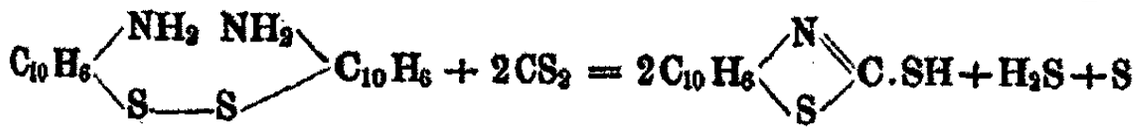


zu entscheiden.

Gegen Permanganat in alkalischer Lösung ist das Aethenylamidonaphtylmercaptan selbst in der Siedehitze ausserordentlich beständig; die Oxydation wurde daher in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Beim portionenweisen Zugeben einer lauwarmen 5 procentigen Permanganatlösung verläuft die Reaction sehr lebhaft und vollendet sich ohne äussere Wärmezufuhr. Der von den Manganoxyden filtrirten Lösung wurde die entstandene Säure durch Aether entzogen und durch das Bleisalz gereinigt. Sie erwies sich als Phtalsäure durch die Krystallform, das Verhalten bei der Sublimation, die Schmelzpunkte des Hydrats und Anhydrids.

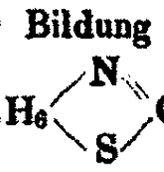
Die Bildung von Phtalsäure spricht für die Stellung beider Substituenten in einem Benzolkern (Formel II); als entscheidender Beweis derselben darf sie indess in diesem Falle nicht betrachtet werden. Aus der Aethenylverbindung eines Peri-Amidonaphtylmercaptans (Formel I) konnte eventuell durch Oxydation Sulfophtalsäure entstehen, welche nach Loew[1]) schon durch Kochen mit Wasser theilweise in Schwefelsäure und Phtalsäure gespalten wird. Einen strengeren Nachweis hoffte ich in der Weise führen zu können, dass aus dem Orthonitro-β-Naphtylamin, $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} NH_2\ (\beta) \\ NO_2\ (\alpha) \end{smallmatrix}$, durch Einführung der Sulfhydroxylgruppe an Stelle der Amidgruppe und Reduction der Nitrogruppe zum Vergleich ein Amidonaphtylmercaptan dargestellt wurde, dem sicher die Formel II zukommen musste; leider sind alle Versuche in dieser Richtung erfolglos geblieben.

In der citirten Mittheilung beschrieb ich ein Oxydationsproduct des Amidonaphtylmercaptans und zog für dasselbe neben der Constitution eines Diamidodinaphtyldisulfür, $NH_2.C_{10}H_6.S.S.C_{16}H_6.NH_2$, diejenige eines Thionaphtochinonimids, $C_8H_6 < \begin{smallmatrix} C = NH \\ C = S \end{smallmatrix}$ in Betracht. Die Untersuchung der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf diese Verbindung hat zu Gunsten der ersten Formel entschieden; dieselbe verläuft ganz ebenso, wie die entsprechende Reaction beim Diamidodiphenyldisulfür[2]), und führt nach der Gleichung:



[1]) Loew, Ann. 143, 257.

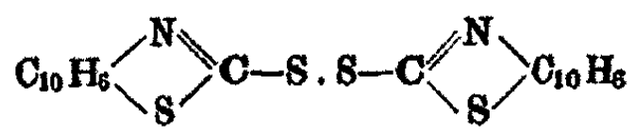
[2]) A. W. v. Hofmann, diese Berichte XX, 1792.

zur Bildung eines Thiocarbamidonaphtylmercaptans: $C_{10}H_6$  $C.SH$. Man kann die Reaction schon durch Kochen der alkoholischen Lösung des Disulfürs mit Schwefelkohlenstoff im offenen Gefäss ausführen, doch vollzieht sie sich dann sehr langsam; es ist daher zweckmässiger, in geschlossenen Röhren auf 110—130° zu erhitzen. Nach 3—4 Stunden ist die Einwirkung beendet; man verjagt den überschüssigen Schwefelkohlenstoff und versetzt mit verdünnter Sodalösung, um die Anhydro-Verbindung von dem gleichzeitig entstandenen Schwefel zu trennen. Aus der filtrirten Sodalösung wird dieselbe mit Säure ausgefällt und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält sie in kleinen, farblosen Nädelchen, welche oberhalb 220° schmelzen.

Die Analyse ergab:

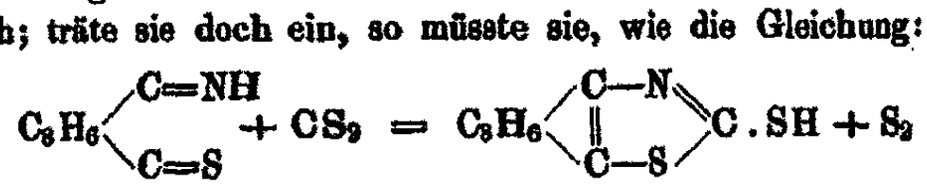
	Ber. für $C_{11}H_7NS_2$	Gefunden
N	6.43	6.47 pCt.
S	29.52	29.62 »

Wie aus der Reinigungsmethode ersichtlich ist, besitzt die Substanz eine ausgeprägte Säurenatur, welche sie sogar befähigt, kohlensaure Salze zu zersetzen. Ich habe mich davon überzeugt, dass die entsprechende Verbindung der Benzolreihe — das von A. W. v. Hofmann[1]) beschriebene Thiocarbamidophenylmercaptan — das gleiche Verhalten zeigt. Auch Oxydationsmittel wirken auf beide Verbindungen in analoger Weise. Versetzt man die alkalische Lösung des Thiocarbamidonaphtylmercaptans mit Kaliumferricyanid, so entsteht sofort ein Niederschlag, welcher aus Benzol in hübschen Nadeln krystallisirt; derselbe stellt offenbar das Disulfür:



dar.

Die Bildung der eben besprochenen Verbindung aus einem Thionaphtochinonimid wäre nach Allem, was wir über das Verhalten von Imidverbindungen zu Schwefelkohlenstoff wissen, an sich höchst unwahrscheinlich; träte sie doch ein, so müsste sie, wie die Gleichung:



zeigt, ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff verlaufen. Da indess bei obiger Reaction reichliche Bildung von Schwefelwasserstoff beobachtet wird, so ist dem Oxydationsproduct des Amidonaphtyl-

[1]) Diese Berichte XX, 1789.

mercaptans zweifellos die Constitution eines Disulfürs, $NH_2 . C_{10}H_6 . S_2 . C_{10}H_6 . NH_2$, zuzuschreiben.

Durch Reduction dieses Disulfürs kann man sich nun leicht eine reine alkalische Lösung des Amidonaphtylmercaptans bereiten; verreibt man dasselbe mit dem doppelten Gewicht Zinnchlorür und erwärmt kurze Zeit gelinde mit concentrirter Salzsäure, so gesteht das Ganze zu einem weissen Krystallbrei; beim Verdünnen mit Wasser bleibt das Amidonaphtylmercaptan in Form einer schwer löslichen Zinndoppelverbindung zurück; dieselbe wird rasch abgesaugt und mit kalter Sodalösung zersetzt, welch letztere das Zinnoxyd ungelöst lässt und das Amidomercaptan in Lösung bringt. Mit dieser Lösung wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um — analog der Bildung des β-Naphtochinons aus Amidonaphtol — durch Oxydation zu einem Thionaphtochinon zu gelangen:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH_2 \\ SH \end{matrix} + O = C_{10}H_6 < \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} + NH_3.$$

Doch wurde dieses Ziel nicht erreicht; während Wasserstoffsuperoxyd einfach das Disulfür regenerirte, gaben Kaliumferricyanid und Kaliumbichromat amorphe dunkelgefärbte Niederschläge, welche in allen Lösungsmitteln kaum löslich waren und zu näherer Untersuchung nicht einluden.

Die Bildung von Anhydroverbindungen der Amidomercaptane durch Oxydation von Thioamiden hat Hr. A. Süllwald auf meine Veranlassung noch in der β-Reihe des Naphtalins verfolgt.

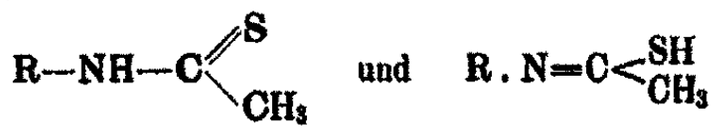
Als Ausgangsproduct diente das β-Thioacetnaphtalid, $CH_3 . CSNH . C_{10}H_7$, welches durch Zusammenschmelzen von 5 Theilen β-Acetnaphtalid mit 3 Theilen Phosphorpentasulfid (in kleinen Portionen) leicht erhalten wird. Der gepulverten Schmelze wird es durch Natronlauge entzogen, aus der alkalischen Lösung mit Kohlensäure ausgefällt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Man erhält 40 bis 50 pCt. vom angewendeten Acetnaphtalid.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
S	15.93	15.89 pCt.

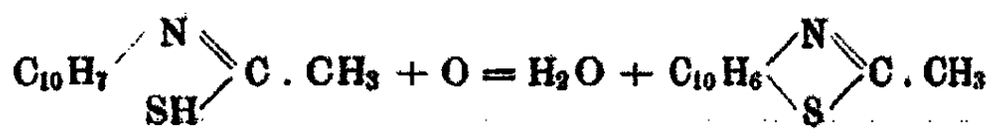
Das β-Thioacetnapthalid krystallisirt bei raschem Erkalten seiner alkoholischen Lösung in Nadeln; lässt man dieselben einige Zeit in der Mutterlauge, so gehen sie vollständig in derbe tafelförmige Krystalle über. Die Verbindung tritt demnach in zwei Modificationen auf; beide zeigen denselben Schmelzpunkt: 145—146°. Diese an sich nicht ungewöhnliche Erscheinung verdient, wenn sie sich an solchen Verbindungen zeigt, die auch im chemischen Verhalten eine Doppelnatur aufweisen, nach den interessanten Untersuchungen von Hantzsch und

Hermann[1]) einige Beachtung. Man ist versucht, in den krystallographisch verschiedenen Formen die beiden desmotropen[2]) Formen der Thioamide:



zu erblicken. Die Erscheinung soll näher verfolgt werden, um eventuell experimentelle Anhaltspunkte für diese Vermuthung zu gewinnen.

Die Oxydation des β-Thioacetnaphtalids zu Aethenylamidonaphtylmercaptan:



verlief, in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid unter den in analogen Fällen erprobten Bedingungen ausgeführt, völlig quantitativ. Das Oxydationsproduct schied sich sofort krystallinisch aus und wurde aus Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmelzunkt 81° erhalten.

Die folgenden analytischen Zahlen bestätigen die erwartete Zusammensetzung: $C_{12}H_9NS$.

	Berechnet	Gefunden
S	16.08	16.32 pCt.
N	7.04	7.17 »

[1]) Hantzsch und Hermann, diese Berichte XX, 2801; diese Berichte XXI, 1754.

[2]) Anmerkung: Es sei mir gestattet, bei dieser Gelegenheit kurz auf die Gründe zurückzukommen, welche mich bestimmten an Stelle des Laar'schen Ausdrucks »Tautomerie« die seither mehrfach gebrauchte Bezeichnung »Desmotropie« vorzuschlagen (vergl. V. Meyer, diese Berichte XX, 1732). Das Wort Tautomerie gründet sich auf die, wie ich glaube, von den meisten Chemikern nicht getheilte Ansicht Laar's, dass die Moleküle solcher Verbindungen, deren chemisches Verhalten auf zwei durch den Bindungsort eines Wasserstoffatoms unterschiedene Structurformeln deutet, eine bestimmte Constitution überhaupt nicht annehmen, sondern sich dauernd in einem schwingungsartigen Umwandlungsprocess befinden. Die Mehrzahl der Chemiker wird die hierher gehörigen Beobachtungen dagegen in der Weise deuten, dass den uns bekannten Erscheinungsformen solcher Verbindungen wohl eine bestimmte Atomgruppirung entspricht, welche aber bei gewissen Reactionen durch einen von dem Platzwechsel eines Wasserstoffatomes begleiteten Bindungswechsel in eine isomere Atomgruppirung übergeht. Die Erscheinung wird demnach als Folge einer Veränderlichkeit in der Bindungsweise einzelner Atome aufgefasst, was durch die Bezeichnung Desmotropie (abgeleitet von δεσμός = Band, Bindung und τρέπειν = verändern) wiedergegeben werden soll.

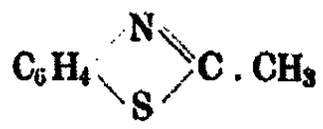
Die Verbindung besitzt einen schwach aromatischen Geruch und destillirt unzersetzt; sie ist eine Base, welche sich auch in verdünnten Säuren auflöst; ihr Platindoppelchlorid scheidet sich als gelber, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag ab. — Durch Erhitzen mit starkem alkoholischem Kali auf 200° tritt Spaltung in Essigsäure und ein Amidonaphtylmercaptan ein, dessen Disulfür aus der alkalischen Lösung durch Luftoxydation in gelben Flocken gefällt wird.

Es ist in letzter Zeit mehrfach darauf hingewiesen worden, dass die Anhydroverbindungen der Amidomercaptane ihrer Constitution nach zum Chinolin resp. seinen Homologen in derselben Beziehung stehen, wie das Thiophen zum Benzol[1]). Dass diese Beziehungen nicht nur in den Formeln hervortreten, sondern auch in den Eigenschaften der beiden Verbindungsklassen eine Aehnlichkeit unverkennbar ist, hat A. W. v. Hofmann hervorgehoben. Derselbe Forscher zeigte auch, dass die für die Chinolingruppe so charakteristische Cyaninreaction sich bei jenen zur »Benzothiazolgruppe« gehörigen Verbindungen gleichfalls hervorrufen lässt.

Eine andere den Pyridin- und Chinolinbasen eigenthümliche Farbstoffbildung, deren Wiederholung in der Thiazolgruppe mir von Interesse schien, haben vor einigen Jahren E. Jacobsen und Reimer[2]) in der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die Homologen des Pyridins und Chinolins aufgefunden; unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser entstehen intensiv gelb gefärbte Verbindungen, welche als »Phtalone« bezeichnet werden. Das wichtigste dieser Phtalone, welches auch eine technische Verwendung gefunden hat, ist das aus dem Chinaldin entstehende Chinolingelb.

Dem Chinaldin analog constituirt ist das Aethenylamidophenylmercaptan:

Chinaldin



Aethenylamidophenylmercaptan

und diese Analogie giebt sich nun auch, wie der gleich zu beschreibende Versuch lehrt, in der Fähigkeit zur Bildung eines dem Chinolingelb

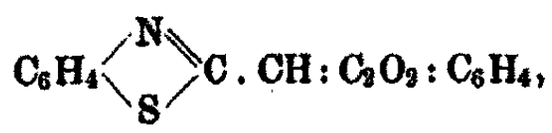
---

[1]) Vergl. A. W. v. Hofmann, diese Berichte XX, 2262; Hantzsch und Weber, ibid. 3118; V. Meyer, die Thiophengruppe, 271—273.

[2]) E. Jacobson und C. L. Reimer, diese Berichte XVI, 513, 1082, 2602; Traub, ibid. 297, 878. E. Jacobsen, D. R.-P. 23188 und 25144.

äusserlich sehr ähnlichen Phtalons kund. Doch sind die beiden einander entsprechenden Verbindungen der Chinolin- und Thiazolgruppe in einem Punkte sehr wesentlich verschieden. Die Farbstoffnatur des Chinophtalons, welches bekanntlich in alkoholischer Lösung Wolle und Seide direct anfärbt, finden wir bei dem schwefelhaltigen Phtalon, obwohl dasselbe ganz ähnlich gefärbt ist, nicht wieder; das Phtalon der Thiazolgruppe besitzt keine Affinität zur thierischen Faser.

Das Phtalon des Aethenylamidophenylmercaptans,



$$C_6H_4 \langle {N \atop S} \rangle C.CH:C_2O_2:C_6H_4,$$

wird erhalten, wenn man die Aethenylbase mit dem gleichen Gewicht Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink etwa 4 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt; die Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgekocht, und der pulvrige gelbe Rückstand einige Male aus Eisessig krystallisirt. Das Phtalon schiesst in glänzend gelben Nadeln an, welche bei der Analyse die folgenden Zahlen gaben:

Ber. für $C_{16}H_9NSO_2$		Gefunden
C	68.77	68.99 pCt.
H	3.23	3.65 »
S	11.49	11.43 »

Die Verbindung schmilzt erst oberhalb 320° und sublimirt dann fast unzersetzt in gelben Flocken; sie ist in Eisessig und Alkohol auch in der Hitze nur spärlich löslich. Um ihr Färbevermögen prüfen zu können, wurde sie daher durch kurzes Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure im Wasserbade in die Sulfosäure übergeführt; das Natriumsalz derselben krystallisirt in schönen orangefarbenen Nädelchen. Mit einer im Wasserbade erwärmten Lösung dieses Natriumsalzes wurde nun ein Färbeversuch auf Seide gemacht; es trat nicht die geringste Färbung ein, während in einem Parallelversuch mit der Sulfosäure des Chinolingelbs bei denselben Concentrations- und Temperaturverhältnissen und gleicher Einwirkungsdauer lebhafte Färbung erzielt wurde.

Auch aus dem Aethenyl-α-Amidonaphtylmercaptan wurde durch zweistündige Digestion mit 0.8 Theilen Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink bei 190—210° ein Phtalon erhalten, welches noch schwerer löslich als das eben beschriebene ist. Es wurde zur Reinigung zunächst in heissem Amylalkohol gelöst, und das beim Erkalten sich abscheidende braune Pulver aus Nitrobenzol umkrystallisirt. So resultirten kleine gelblichbraune zugespitzte Nadeln, deren Analyse die folgenden Zahlen ergab:

Ber. für $C_{20}H_{11}NSO_2$		Gefunden
S	9.74	10.31 pCt.
N	4.27	4.49 »

Mit starker Salzsäure auf 220—230° erhitzt, zerfällt die Verbindung unter theilweise weiter gehender Zersetzung wieder in Aethenylamidonaphtylmercaptan und Phtalsäure.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

485. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Zuckerarten. IV.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Während die Phenylhydrazone der Zuckerarten durch starke Säuren in der Kälte leicht in ihre Componenten zerlegt werden können[1]), ist die Rückverwandlung der Osazone in Zucker ein ebenso schwieriges wie interessantes Problem. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure lassen sich dieselben[2]) allerdings in Aminbasen verwandeln, welche durch Behandlung mit salpetriger Säure in Zucker übergehen. Aber das Verfahren hat bisher nur bei dem Phenylglucosazon befriedigende Resultate geliefert; bei dem α-Akrosazon führte dasselbe auch noch zum Ziele; aber die Ausbeute an Akrosamin[3]) ist hier schon so schlecht, dass wir darauf verzichten mussten, grössere Mengen von Akrose auf diesem Wege darzustellen.

Bessere Erfolge verspricht folgende Methode: Durch kalte rauchende Salzsäure werden die Osazone aller Zuckerarten mit dunkelrother Farbe gelöst und nach einiger Zeit unter Abspaltung von salzsaurem Phenylhydrazin zerlegt. Die Osazongruppe

$$\begin{array}{c} | \\ C = N_2H \,.\, C_6H_5 \\ | \\ C = N_2H \,.\, C_6H_5 \\ | \end{array}$$

wird dabei in die Gruppe —CO . CO— verwandelt. So entsteht aus dem Phenylglucosazon ein Product, welches nach seinen Reactionen die Constitution $CH_2OH \,.\, CHOH \,.\, CHOH \,.\, CHOH \,.\, CO \,.\, COH$ besitzt.

---

[1]) Vgl. diese Berichte XX, 2569 und XXI, 1805.

[2]) Diese Berichte XIX, 1920 und XX, 2569.

[3]) Diese Berichte XX, 2573.

Dasselbe kann als Oxydationsproduct der Dextrose und der Levulose betrachtet werden. Ich bezeichne es deshalb als Oxyglucose. Analoge Producte entstehen aus den Osazonen aller übrigen Zuckerarten. Näher untersucht wurde vorläufig nur noch die aus Lactosazon entstehende Oxylactose.

Oxyglucose.

Verreibt man Phenylglucosazon mit der 10fachen Menge eiskalter rauchender Salzsäure, so löst es sich langsam zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, aus welcher sich nach kurzer Zeit salzsaures Phenylhydrazin abscheidet. Bei einer Temperatur von 5—10° ist die Reaction nach etwa 1½ Stunden beendet. Der schmutzig braune Niederschlag wird jetzt auf Glaswolle mit der Pumpe filtrirt und mit wenig starker Salzsäure nachgewaschen. Das dunkle Filtrat enthält die Oxyglucose. Dasselbe wird mit der dreifachen Menge kaltem Wasser verdünnt, mit Bleicarbonat neutralisirt und das gelbrothe Filtrat mit Thierkohle in der Wärme behandelt. Versetzt man jetzt die farblose Lösung mit überschüssigem Barytwasser, so fällt die Bleiverbindung der Oxyglucose mit überschüssigem Bleihydroxyd als amorpher, schwach gelb gefärbter Niederschlag aus. Derselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die überschüssige Schwefelsäure durch Baryumcarbonat entfernt. Das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen im Vakuum die Oxyglucose als Syrup. Derselbe reducirt beim Kochen die Fehling'sche Lösung, wird durch concentrirtes Barytwasser oder basisch essigsaures Blei gefällt, gährt nicht mit Bierhefe und unterscheidet sich von dem Traubenzucker ausserdem durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin. Versetzt man nämlich seine wässrige Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin, so beginnt schon in der Kälte nach einigen Minuten die Abscheidung von Phenylglucosazon; in kürzester Zeit vollzieht sich dieselbe, wenn man auf 50—60° erwärmt und das abgeschiedene Glucosazon ist fast chemisch rein. Die Oxyglucose verhält sich also genau so wie das Glyoxal oder die Diketone, welche sämmtlich mit dem Phenylhydrazin schon in kalter Lösung die Osazone bilden, während die Oxyaldehyde oder Oxyketone erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade oder in der Kälte nach tagelangem Stehen diese Umwandlung erfahren.

Die Spaltung des Phenylglucosazons in Phenylhydrazin und Oxyglucose verläuft ziemlich glatt. Die Menge der letzteren wurde durch Rückverwandlung in Osazon bestimmt. Sie betrug danach 30 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Oxylactose.

Phenyllactosazon löst sich schon in der fünffachen Menge rauchender Salzsäure, wenn es damit sorgfältig zusammengerieben wird, zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche ebenfalls nach einiger Zeit

salzsaures Phenylhydrazin abscheidet. Der dunkle Niederschlag wurde auch hier nach $1\frac{1}{2}$ Stunden filtrirt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Bleicarbonat neutralisirt und das Filtrat mit Thierkohle entfärbt.

Aus dieser Lösung wurde bisher die Oxylactose nicht isolirt; aber ihre Existenz wird durch folgende Reaction zweifellos bewiesen. Die Flüssigkeit giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte schon nach 5—10 Minuten einen Niederschlag von Phenyllactosazon, was der Milchzucker auch bei tagelangem Stehen unter denselben Bedingungen nicht thut. Rasch und vollständig erfolgt die Bildung des Osazons bei kurzem Erwärmen auf 60—70°, wobei aber das in heissem Wasser lösliche Osazon erst beim Erkalten auskrystallisirt.

Aehnlich den Saccharosen wird die Oxylactose durch Erwärmen mit Säuren invertirt und liefert dabei als Spaltungsproducte Oxyglucose und Galactose, wie folgender Versuch beweist.

Die oben erwähnte Lösung der Oxylactose wurde mit soviel starker Salzsäure versetzt, dass die Gesammtflüssigkeit 4 pCt. freie Säure enthielt und dann $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die mit Soda neutralisirte Lösung gab jetzt auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte einen reichlichen Niederschlag von Phenylglucosazon. Um dasselbe völlig auszufällen, wurde die Lösung 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt und filtrirt. Das Filtrat gab jetzt beim weiteren 1 stündigen Erwärmen auf dem Wasserbade einen reichlichen Niederschlag von Galactosazon.

Dieses Resultat lässt sich für die Aufklärung der Constitution des Milchzuckers verwerthen. Der letztere ist bekanntlich das Anhydrid von 1 Molekül Dextrose und 1 Molekül Galactose. Er enthält nur einmal die Gruppe COH — CHOH —. Durch die Wirkung des Phenylhydrazins wird diese in die Osazongruppe verwandelt und in der Oxylactose ist die entsprechende Gruppe COH — CO — vorhanden; da nun aus der letzteren durch die Inversion Oxyglucose entsteht, so muss in dem Milchzucker die Gruppe COH — CHOH — des Dextrosemoleküls unverändert sein, während die Aldehydgruppe der Galactose durch die Anhydridbildung verändert ist. Ueber die Art dieser Anhydridbildung in den Saccharosen sind verschiedene Hypothesen aufgestellt, welche mir wenig wahrscheinlich vorkommen. Ich bin vielmehr der Meinung, dass der Milchzucker dem Methylal zu vergleichen ist, dass also die Aldehydgruppe der Galactose mit zwei Alkoholgruppen der Dextrose unter Wasseraustritt zur Gruppe $CH<^{O.C}_{O.C}$ zusammengetreten ist, wie es z. B. die Formel

$$\underbrace{CH_2OH.(CHOH)_4}_{\text{Galactoserest}}-CH<^{O.CH_2}_{\underbrace{O.CH.(CHOH)_2.CHOH.COH}_{\text{Dextroserest}}}.$$

ausdrückt.

Wegen Mangel an entscheidenden Thatsachen halte ich es aber auch für möglich, dass an Stelle der endständigen Hydroxyle die beiden in Klammer gesetzten Carbinolgruppen der Dextrose an der Anhydridbildung betheiligt ist.

Eine ähnliche Constitution besitzt nach meiner Ansicht die Maltose, welche das Anhydrid von zwei Molekülen Dextrose ist und sich gegen Phenylhydrazin gerade so wie der Milchzucker verhält.

Nach den vorstehenden Betrachtungen ist der Milchzucker ein Aldehyd; man darf deshalb erwarten, dass er durch vorsichtige Oxydation in die zugehörige Säure $C_{12}H_{22}O_{12}$ verwandelt werden kann.

In der That wird derselbe durch Brom in kalter wässriger Lösung bei mehrtägigem Stehen verändert und liefert dabei eine neue syrupöse Säure, welche ich weiter untersuchen werde.

Bei der Anstellung dieser Versuche bin ich von Hrn. Dr. Rahnenführer unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

486. Emil Fischer und Julius Tafel: Oxydation des Glycerins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Für die Umwandlung des Glycerins in Glycerose benutzten wir zuerst Salpetersäure und später Brom und Soda. Beide Methoden haben den Nachtheil, dass das Oxydationsprodukt nur in Form von Glycerosazon von den unorganischen Verbindungen getrennt werden kann. Die Oxydation mit Platinmohr, welches Grimaux anwandte, bietet ähnliche Schwierigkeiten. Abgesehen von der Kostspieligkeit des Verfahrens ist der Process schwer zu reguliren. Neben Glycerose entstehen Säuren und andere Produkte; eine beträchtliche Menge von Glycerin bleibt unverändert, kurzum die Isolirung von Glycerose ist auch bei dieser Methode gewiss keine leichte Aufgabe. Dagegen haben wir in der Wechselwirkung zwischen Bleiglycerat und trocknem Brom ein Verfahren gefunden, welches fast reine Glycerose in befriedigender Ausbeute liefert.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_3H_6O_3Pb + 2Br = C_3H_6O_3 + PbBr_2.$$

Das Gelingen der Operation hängt wesentlich von der Beschaffenheit des Bleiglycerats ab. Wir haben dasselbe desshalb nicht nach der Vorschrift von Morawski[1]) sondern durch Auflösen von Bleihydroxyd in heissem Glycerin bereitet.

Darstellung des Bleiglycerats.

Das verwendete Bleihydroxyd, welches sehr fein vertheilt sein muss, wurde durch Eingiessen von warmer Bleinitratlösung in einen grossen Ueberschuss von warmem Ammoniak gefällt, mit Wasser, Alkohol und Aether sorgfältig gewaschen, auf dem Wasserbade unter Umrühren getrocknet und durch ein feines Beuteltuch getrieben. Dasselbe enthält allerdings Salpetersäure, welche auch in das Glycerat übergeht, aber später beim Auslaugen der Glycerose mit Alkohol als Bleisalz ungelöst bleibt.

500 g von diesem Hydroxyd werden in 1 kg wasserhaltiges etwa 85 prozentiges Glycerin, welches in einem Kupferkessel von 3 L Inhalt zum lebhaften Sieden erhitzt ist, auf einmal eingetragen. Beim kräftigen Umrühren schäumt das Gemisch durch Entweichen von Wasserdampf und verwandelt sich bald in eine homogene, dünnflüssige milchig getrübte Masse.

Sobald dieser Punkt erreicht ist, setzt man den Kessel in Eiswasser, lässt unter stetigem Umrühren erkalten und giesst zum Schluss 2½ Liter eiskalten Alkohols hinzu. Das ausfallende Glycerat wird auf einer sogenannten Nutsche mit der Pumpe abgesaugt, dann mehrmals mit Alkohol und zuletzt zweimal mit Aether durchgeschüttelt und jedesmal sorgfältig abgesaugt.

Auf dem Wasserbade unter Umrühren getrocknet und endlich gebeutelt, bildet das Glycerat ein ausserordentlich fein vertheiltes weisses Pulver. Die Ausbeute beträgt etwa 85 pCt. des angewandten Hydroxyds. Es enthält etwas Salpetersäure, verpufft beim Erhitzen, wie schon Morawski bei seinem Präparate beobachtet hat und entzündet sich in Berührung mit Chlor oder mit flüssigem Brom von selbst.

Zersetzung des Bleiglycerats durch Brom.

Am besten verläuft der Process, wenn Brom dampfförmig zur Anwendung kommt. Das Glycerat wurde zu dem Zwecke auf grosse Porzellanteller in dünner Schicht ausgebreitet, die Hälfte seines Gewichtes Brom in einer flachen Schale darübergestellt und das Ganze mit einer Glasglocke luftdicht bedeckt. Stellt man 4 solcher Teller von etwa 30 cm Durchmesser, durch Glasfüsse getrennt, etagenförmig

[1]) Journ. für pract. Chem. 22, 406.

übereinander und über jedem derselben die entsprechende Menge Brom, so kann man 300 bis 400 g Glycerat in einer Operation bromiren. Nach etwa 6 Stunden war in der Regel das Brom verschwunden und das Glycerat in eine gelbliche, etwas klebrige Masse verwandelt, welche beim Stehen an der Luft in wenigen Minuten eine rein weisse Farbe annahm.

Dieses Product, welches aus 860 g Glycerat erhalten war, wurde mit 2 L absolutem Alkohol tüchtig geschüttelt, auf der Nutsche abfiltrirt und der Niederschlag noch mit 700 ccm Alkohol nachgewaschen. Die alkoholische Lösung reagirte schwach sauer und zeigte ein Reductionsvermögen, welches einem Gehalte von 90 bis 95 g Traubenzucker entsprechen würde.

Die Bleisalze halten stets etwas reducirende Substanz zurück, welche aber mit Wasser leicht ausgezogen werden kann.

Die alkoholische Lösung verliert beim längeren Stehen einen Theil ihres Reductionsvermögens; sie wird deshalb sofort im Vacuum auf dem Wasserbade auf etwa 250 ccm abgedampft. Der Rückstand reagirt stark sauer; er wird mit überschüssigem, fein vertheiltem Baryumcarbonat und dem 3fachen Volumen Aether geschüttelt. Hierbei geht der grössere Theil der Glycerose in Lösung. Der Rest befindet sich neben Barytsalzen in dem harzigen Niederschlag. Um diesen zu gewinnen, wird nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung der Rückstand mit etwa 150 ccm warmem Alkohol aufgenommen und wieder mit der dreifachen Menge Aether gefällt. Wiederholt man diese Operation, so bleibt ein fast fester Rückstand, welcher zwar noch immer reducirt aber zum grössten Theil aus Barytsalzen besteht. Die vereinigten ätherisch-alkoholischen Lösungen werden zunächst zur Entfernung des Aethers auf dem Wasserbade und dann nach Zusatz von 250 ccm Wasser aus dem Wasserbade im Vacuum bis auf etwa 170 ccm eingedampft. Das Reductionsvermögen des Syrups entspricht jetzt einem Gehalt von 55 g Traubenzucker. Derselbe reagirt fast neutral und enthält nur Spuren von Asche; er enthält die Glycerose, frei von Glycerin und Säuren. Wird derselbe zur Trockne verdampft, so verliert er einen grossen Theil seines Reductionsvermögens, wahrscheinlich durch Polymerisation der Glycerose. Mit Wasser verdünnt wird der Syrup durch frische Bierhefe schon nach einer Stunde in lebhafte Gährung versetzt, gerade so wie Grimaux dies zuerst für das mit Platinmohr erhaltene Präparat beobachtet hat. Mit Phenylhydrazin erwärmt sich der Syrup und liefert nach kurzer Zeit einen starken Niederschlag von Phenylglycerosazon.

Wir haben das Product mit Absicht als Glycerose bezeichnet; denn dasselbe ist in Uebereinstimmung mit der von uns längst geäusserten Vermuthung keine einheitliche Substanz sondern ein Gemenge von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton. Den Beweis dafür fanden wir

in der Wirkung der Blausäure. Wird der Syrup längere Zeit mit concentrirter Blausäure bei 50 bis 60° digerirt und dann die Masse nach dem von Kiliani ausgearbeiteten Verfahren verseift, so entstehen zwei Oxysäuren, welche durch die Barytsalze getrennt werden können. Die eine derselben hat die grösste Aehnlichkeit mit der Erythroglucinsäure, die andere ist höchst wahrscheinlich die noch unbekannte Trioxyisobuttersäure. Wir werden aber diese Verbindungen sowie über die Verzuckerung der Glycerose bald nähere Mittheilung machen.

Schliesslich sagen wir Herrn Dr. Rahnenfürer, welcher uns bei diesen Versuchen unterstützt hat, besten Dank.

---

487. Eduard Buchner: Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren.

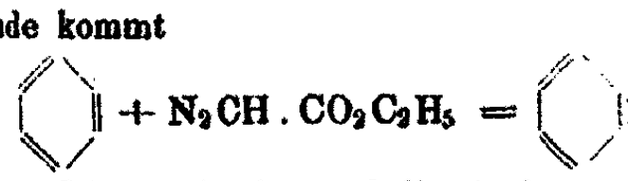
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Diazoessigäther vereinigt sich beim Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Stickstoffaustritt[1]) z. B.:

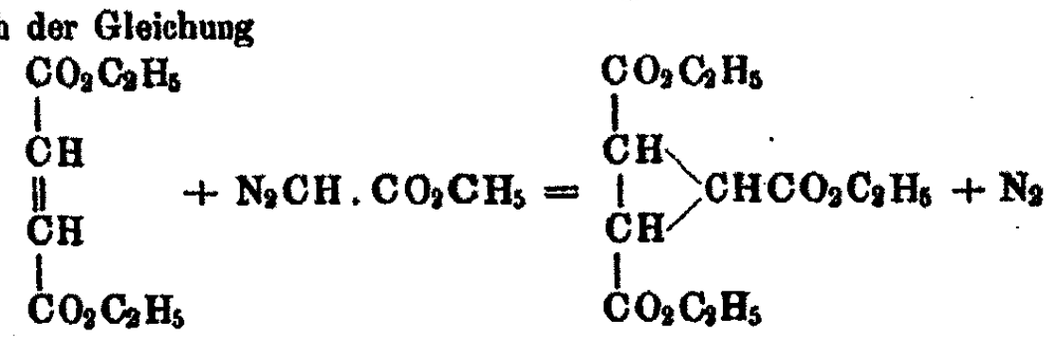
$$C_6H_6 + N_2CH.CO_2C_2H_5 = C_7H_7CO_2C_2H_5 + N_2.$$

Die hierdurch entstehenden stickstofffreien Säureäther sind gänzlich verschieden von den erwarteten Verbindungen, z. B. der Körper $C_7H_7CO_2C_2H_5$ von Phenylessigäther, und besitzen eine noch nicht aufgeklärte Constitution. Wenn die Vermuthung richtig war, dass durch Lösen einer doppelten Bindung im Benzolkern die Vereinigung des Kohlenwasserstoffs mit dem Essigsäurerest $(CHCOOH)''$ zu Stande kommt



$$+ N_2CH.CO_2C_2H_5 = \ >CH.CO_2C_2H_5 + N_2,$$

musste Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren ebenfalls einwirken und zwar z. B. aus Diazoessigäther und Fumarsäureäther nach der Gleichung



[1]) E. Buchner und Th. Curtius, diese Berichte XVIII, 2377.

aller Wahrscheinlichkeit nach Trimethylentricarbonsäureäther entstehen.

Auf Veranlassung von Hrn. Th. Curtius habe ich diese Reaction letzthin studirt. Es ergab sich, dass die ungesättigten Säuren nicht nur in der erwarteten Weise unter Stickstoffaustritt mit Diazoessigäther in äquimolecularen Verhältnissen zusammentreten:

$$C_2H_2\left\{\begin{matrix}CO_2CH_3\\CO_2CH_3\end{matrix}\right. + N_2CHCO_2CH_3 = C_3H_3[CO_2CH_3]_3 + N_2$$

Fumarsäureäther, Trimethylentricarbonsäureäther,

$$C_6H_5CH = CH.CO_2C_2H_5 + N_2CHCO_2C_2H_5 =$$

Zimmtsäureäther,

$$C_6H_5.C_3H_3(CO_2C_2H_5)_2 + N_2$$

Phenyltrimethylendicarbonsäureäther,

sondern dass auch die zunächstentstehenden, stickstoffhaltigen Additionsproducte von ungesättigtem Säureäther und Diazoessigäther beständige, wohl charakterisirte Körper bilden:

$$C_2N_2(CO_2CH_3)_2 + N_2.CH.CO_2CH_3 = N_2.C_3H_3.(CO_2CH_3)_3$$

Fumarsäureäther, Fumar-Diazoessigäther[1])

$$C_6H_5.CH = CH.CO_2C_2H_5 + N_2.CH.CO_2C_2H_5$$

Zimmtsäureäther,

$$= N_2.C_6H_5.C_3H_3(CO_2C_2H_5)_2$$

Zimmt-Diazoessigäther.

Fumar-Diazoessigäther und Zimmt-Diazoessigäther zerfallen beim Destilliren glatt in Stickstoff und die obengenannten Derivate des Trimethylens:

$$N_2C_3H_3(CO_2CH_3)_3 = N_2 + C_3H_3(CO_2CH_3)_3$$

Fumar-Diazoessigäther, Trimethylentricarbonsäureäther,

$$N_2C_6H_5.C_3H_3.(CO_2C_2H_5)_2 = N_2 + C_6H_5C_3H_3(CO_2C_2H_5)_2.$$

Zimmt-Diazoessigäther, Phenyltrimethylendicarbonsäureäther.

Durch Erhitzen mit Mineralsäuren dagegen geben diese Additionsproducte ihren Stickstoff unter Wasseraufnahme und Kohlensäureentwickelung als Hydrazin N_2H_4 ab. Aus Fumar-Diazoessigäther entsteht nebenbei eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 180° zeigte, also wahrscheinlich Bernsteinsäure. Sollte sich dies bestätigen, so würde die Zersetzung der Fumar-Diazoessigsäure durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

$$N_2.C_3H_3(CO_2H)_3 + 2H_2O = N_2H_4 + C_2H_4(CO_2H)_2 + 2CO_2$$

Fumar-Diazoessigsäure, Hydrazin, Bernsteinsäure.

---

[1]) Diese empirischen Bezeichnungen mögen hier vorläufig gebraucht werden.

Fumar-Diazoessigäther und Zimmt-Diazoessigäther verhalten sich demnach vollkommen wie die jüngst von Curtius und Jay[1]) entdeckten Condensationsproducte des Diamids mit aromatischen Aldehyden. Benzylidenhydrazin $N_2[CH.C_6H_5]_2$, welches die Constitution

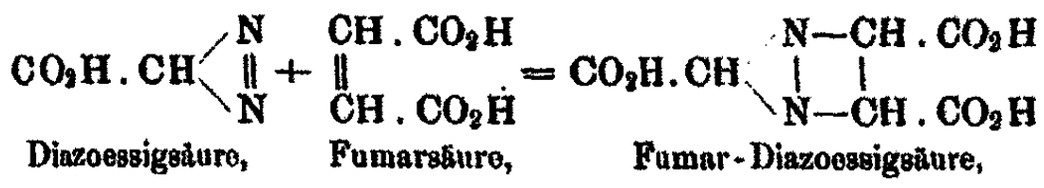
besitzt, zerfällt beim Erhitzen für sich glatt nach der Gleichung

$$\underset{\text{Benzylidenhydrazin}}{N_2(CHC_6H_5)_2} = N_2 + \underset{\text{Stilben}}{(CH.C_6H_5)_2}$$

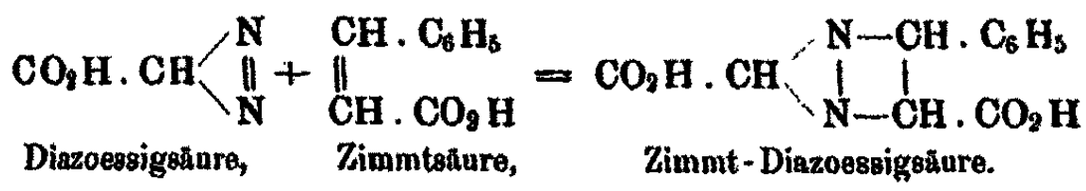
in Stickstoff und Stilben, beim Kochen mit Säuren dagegen unter Wasseraufnahme in Benzaldehyd und das betreffende Hydrazinsalz:

$$N_2.(CHC_6H_5)_2 + 2H_2O = N_2H_4 + 2C_6H_5.CHO.$$

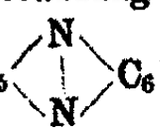
Wahrscheinlich besitzen daher Fumar- und Zimmt-Diazoessigäther eine analoge Constitution, deren Bildungsweise im Folgenden ihren ungezwungenen Ausdruck findet:



Diazoessigsäure, Fumarsäure, Fumar-Diazoessigsäure,



Diazoessigsäure, Zimmtsäure, Zimmt-Diazoessigsäure.

Nach dieser Anschauung wären also die erhaltenen Verbindungen dem Phenazin C_6H_5  C_6H_5 analog constituirt. Dadurch, dass hier das einfachgebundene Stickstoffmolekül ebenso wie im Benzylidenhydrazin nur mit fetten Resten verbunden ist, lässt sich die ausserordentliche Verschiedenheit im Verhalten gegenüber den aromatischen Azinderivaten wohl rechtfertigen.

I. Fumarsäuredimethyläther und Diazoessigmethyläther.

Gleiche Moleküle Fumarsäuredimethyläther und Diazoessigmethyläther werden unter Rückfluss langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 60° tritt Lösung des Fumaräthers ein und bald darauf beginnt in der goldgelben Flüssigkeit eine Reaction, die sich durch eine sehr geringe Gasentwicklung und allmähliche Entfärbung bemerkbar macht; ferner ist eine bedeutende Wärmeentwicklung zu beobachten, die unter Umständen sogar zeitweiliges Abkühlen erfordert. Das Product, welches bei richtig geleiteter Operation nahezu farblos ist

[1]) Gütige Privatmittheilung. Die Publication erscheint demnächst.

und mit verdünnter Schwefelsäure keine Stickstoffentwicklung geben darf, wird von geringen Mengen nicht in Reaction getretenen Fumarsäureäthers durch Einleiten von Wasserdampf befreit, mit Aether aufgenommen und durch Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein dickes Oel von schwach gelblicher Farbe, welches das nur noch verunreinigte Additionsproduct von Diazoessig- und Fumarsäuredimethyläther repräsentirt. Die Stickstoffbestimmungen I und II wurden mit Material aus verschiedenen Darstellungen durchgeführt.

	Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_6$	Gefunden I.	II.
N	11.5	10.4	10.8 pCt.

Fumardiazoessigmethyläther konnte bisher nur als schwerflüssiges Oel erhalten werden. Dasselbe ist nicht in allen Verhältnissen mit Aether mischbar, aber leicht löslich in heissem Wasser. Entfärbt in wässeriger Sodalösung sofort Permanganat.

Fumardiazoessigmethyläther löst sich in wässeriger oder alkoholischer Kalilauge unter vorübergehender intensiver Gelbfärbung leicht auf. Man erhält ein farbloses Kalisalz, aus dem die zugehörige, stickstoffhaltige Säure einstweilen nur als gelbliche, schlecht krystallisirte Masse durch Ausziehen der angesäuerten Salzlösung mittelst Aether isolirt werden konnte. Die Säure erlitt schon bei 150° Zersetzung und schmolz bei 220° unter heftiger Gasentwicklung und Braunfärbung. Das Barytsalz ist leicht löslich.

Fumardiazoessigmethyläther giebt durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben einer nichtflüchtigen Säure, wie oben erwähnt wahrscheinlich Bernsteinsäure, und unter Kohlendioxydentwicklung das betreffende Hydrazinsalz. Nach dem Erkalten scheiden sich, falls Schwefelsäure zu dem Versuche verwendet wurde, farblose Kryställchen von schwer löslichem Hydrazinsulfat ab. Aus der überstehenden sauren Flüssigkeit lässt sich durch Schütteln mit einigen Tropfen Benzaldehyd in Wasser unlösliches Benzylidenhydrazin als schwach gefärbte Krystallmasse gewinnen. Diese wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und in glänzenden, gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 93° erhalten, die alle charakteristischen Eigenschaftendes Benzylidenhydrazins zeigten [1]).

(1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäuremethyläther.

Wird Fumardiazoessigmethyläther bei gewöhnlichem Druck erhitzt, so beginnt bei 160° eine Gasentwicklung, die etwa bei 200° ihren Höhepunkt erreicht. Neben wenig Kohlensäure, welche ihr Auftreten einem secundären Process verdankt, entweichen grosse Mengen eines

[1]) Nach gütiger Privatmittheilung von Hrn. Dr. Curtius.

nicht brennbaren das Glimmen eines Spanes nicht unterhaltenden, geruchlosen Gases. Bei weiterem Erhitzen destillirt zwischen 260 und 270° (732 mm) eine farblose Flüssigkeit über, welche nach einiger Zeit zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Grössere Mengen Fumardiazoessigmethyläther werden zweckmässig im luftverdünnten Raum destillirt. Die Krystalle, durch Absaugen von noch anhaftendem Oel befreit, wurden aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Zur Verbrennung musste mit chromsaurem Blei gemischt werden.

	Ber. für $C_9H_{12}O_6$	Gefunden
C	50.0	49.7 pCt.
H	5.6	5.8 »

Da die Substanz bei gewöhnlichem Druck unter partieller Kohlensäureabspaltung siedet, ergaben die Dampfdichtebestimmungen nach V. Meyer keine ganz scharfen Zahlen:

	Ber. für $C_9H_{12}O_6$		Gefunden im Phenanthrendampf I.	II.
Molekulargewicht	216	Stickstoffatmosphäre	204	204

Diese Ergebnisse führen also zur Formel $C_9H_{12}O_6$ und darf der Körper gemäss seiner Entstehung und seiner Eigenschaften als symmetrischer Trimethylentricarbonsäuremethyläther betrachtet werden.

(1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäuremethyläther krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln; Schmelzpunkt 61°, Siedepunkt 267° (732 mm), 224° (180 mm). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, kann auch aus kochendem Wasser in Nadeln erhalten werden.

Brom wirkt auf die Eisessiglösung des Aethers in der Kälte nicht ein. Werden einige Krystalle des Aethers in verdünnte wässrige Sodalösung gegeben und darauf ein Tropfen Kaliumpermanganat eingetragen, so behält die Lösung mehrere Stunden die violettrothe Farbe; ein Vergleich mit Fumarsäuredimethyläther ergab, dass in letzterem Fall die Entfärbung so momentan erfolgt, dass überhaupt keine violettrothe, sondern sofort eine braune Lösung erhalten wird [1]).

(1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäure.

Zur Verseifung des Aethers wird zweckmässig alkoholische Kalilauge verwendet. Schon in der Kälte beginnt nach kurzer Zeit eine Ausscheidung des weissen Kalisalzes. Schliesslich wird auf dem Wasserbad eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt und durch Aether extrahirt. Die Säure lässt sich aus kochendem Aether umkrystallisiren. Die Analysen sind mit Producten getrennter Darstellungen durchgeführt:

	Ber. für $C_6H_6O_6$	Gefunden I.	II.
C	41.4	41.6	41.2 pCt.
H	3.45	4.0	4.1 »

[1]) Vergl. v. Baeyer, Ann. d. Chemie 245, 148.

(1, 2, 3)-Trimethylentricarbonsäure krystallisirt aus Aether in farblosen, harten, zu kleinen Warzen vereinigten Nädelchen, schmilzt bei 220° und erstarrt nach dem Erkalten wieder krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Aether.

Von Salzen wurden erhalten: das Ammonsalz in farblosen, leicht löslichen Blättchen krystallisirt, das Barytsalz als schwer löslicher Niederschlag, das Kupfersalz als blaugrüne flockige Fällung, die bald körnig wird. Charakteristisch ist das Verhalten des Calciumsalzes, welches in kaltem Wasser leicht löslich ist, beim Erwärmen aber sich erst als Trübung, dann in schönen, anisotropen Kryställchen ausscheidet. Das Silbersalz ist in Wasser schwer löslich; eine Metallbestimmung bestätigte die dreibasische Natur der Säure (gef. 64.7 Silber, ber. 65.5 pCt.).

Dass die von mir erhaltene Säure thatsächlich als Trimethylenderivat aufzufassen ist und keine ungesättigten Kohlenstoffaffinitäten enthält, scheint mir aus dem Verhalten gegen Brom und besonders gegen Permanganat hervorzugehen. Brom direct auf die Säure getropft, lässt dieselbe völlig unverändert; ebensowenig wirkt es in essigsaurer Lösung. Trimethylentricarbonsäure reducirt selbst nach 15stündigem Stehen in alkalischer Lösung Permanganat nicht, Fumarsäure wird dagegen momentan oxydirt.

Nach ihrer Entstehung muss die beschriebene Trimethylentricarbonsäure symmetrisch constituirt sein und sollte demnach mit der von Perkin jun. aus (1, 1, 2, 3)-Trimethylentetracarbonsäure durch Kohlendioxydabspaltung erhaltenen (1, 2, 3)-Säure [1]) identisch sein. In der That stimmt sie in sämmtlichen oben beschriebenen Eigenschaften mit derselben völlig überein, mit Ausnahme des Schmelzpunktes. Perkin fand denselben bei seiner Säure zwischen 150 und 153°, während die von mir erhaltene bei 220° schmilzt. Wie dieser Unterschied zu erklären, mag vorläufig dahin gestellt bleiben, indessen ist zu berücksichtigen, dass Perkin seine Säure aus Materialmangel nicht umzukrystallisiren vermochte.

Von den übrigen bekannten dreibasischen Säuren der Formel $C_6H_6O_6$ zeigt noch die von Schacherl aus Brommaleïnäther und Natriumäthylmalonat dargestellte sog. Pseudoaconitsäure [2]) in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit der von mir erhaltenen Säure; sie schmilzt bei 217°.

Anhydrid der Trimethylentricarbonsäure $C_3H_3\left\{\begin{matrix}COOH\\CO\\CO\end{matrix}\right.>O$.

Wird Trimethylentricarbonsäure im luftverdünnten Raume erhitzt, so beginnt, bald nachdem die Masse geschmolzen, eine geringe Zer-

[1]) Diese Berichte XVII, 1655. Journ. of the chem. Soc. 1885, 827.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 229, 89.

setzung, die sich durch Kohlensäureentwicklung bemerkbar macht; bei etwa 240° erfolgt Wasserabspaltung und bei 266° (75 mm) destillirt ein farbloses Oel, das sogleich krystallinisch erstarrt. Auf diese Weise wurden z. B. aus 0.5 g der Tricarbonsäure 0.3 g der neuen Verbindung gewonnen. Der Körper wurde aus kochendem Aether umkrystallisirt, die Lösung reagirte stark sauer.

	Ber. für $C_6H_4O_5$	Gefunden
C	46.15	45.9 pCt.
H	2.6	3.0 »

Die neue Verbindung ist also lediglich um ein Molekül Wasser ärmer als Trimethylentricarbonsäure und demnach als ein Anhydrid von der Zusammensetzung $C_3H_3\left\{\begin{matrix}COOH\\CO\\CO\end{matrix}\right.>O$ aufzufassen.

Die Bildung dieses Anhydrids unterstützt die schon aus der Entstehung abgeleitete Annahme, dass die beschriebene Trimethylentricarbonsäure symmetrische Constitution besitzt. (1, 1, 2)-Trimethylentricarbonsäure führt bekanntlich beim Erhitzen unter Kohlendioxyd-Abspaltung zur (1, 2)-Dicarbonsäure bezw. deren Anhydrid. [1])

Trimethylentricarbonsäureanhydrid krystallisirt aus Aether in kleinen, harten Prismen, Schmelzpunkt 186—189°, Siedepunkt 265° (75 mm). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, etwas weniger leicht in Aether. Das Baryt-, Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge, das Kupfersalz ist von blauer Farbe und ziemlich löslich, das Kalksalz sowohl in kaltem wie heissem Wasser leicht löslich.

II. Zimmtsäureäthyläther und Diazoessigäthyläther.

25 g Diazoessigäthyläther wurden mit 37 g Zimmtäthyläther unter Rückfluss im Oelbade erst auf 110°, dann langsam bis 130° erwärmt, im Ganzen zwei Stunden. Das erhaltene röthlichgelbe Oel erstarrt innerhalb eines Tages zu einer festen Masse, welche abgesaugt direct 33 g fast farblose Krystalle (55 pCt. der Theorie) lieferte. Einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt sind dieselben rein.

	Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O_4$	Gefunden
C	62.1	62.3 pCt.
H	6.2	6.5 »
N	9.7	9.85 »

Die nach Raoult's Methode mit gütiger Erlaubniss des Hrn. Prof. E. Wiedemann im hiesigen physikalischen Institut ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen durch Erniedrigung des Erstarrungs-

[1]) Conrad und Guthzeit, diese Berichte XVII, 1185.

punktes einer Lösung in Benzol (T = 49°) führten zu folgendem Ergebniss:

I. Versuch. Erstarrungspunkt des Benzols: 5.93°. Angewandt 1.064 g Substanz in 26.16 g Benzol.

II. Versuch. Erstarrungspunkt des Benzols: 5.97°. Angewandt 1.045 g Substanz in 26.075 g Benzol.

I.		II.	
E	C	E	C
5.28	0.65	5.30	0.67
5.27	0.66	5.31	0.66
5.28	0.65	5.30	0.67

	Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
Moleculargewicht	290	307	293

Die Verbindung ist also durch Vereinigung eines Moleküls Zimmtsäureäther mit einem Molekül Diazoessigäther entstanden, und zwar muss zweifelsohne die Addition des Diazoessigäthers an das Zimmtäthermolekül unter Lösung der doppelten Bindung in der Seitenkette des letzteren erfolgt sein, nicht etwa Anlagerung an den Benzolkern. Vorläufige Versuche haben ergeben, dass Benzoësäureäthyläther von Diazoessigäther viel schwieriger angegriffen wird, als Fumar- oder Zimmtäther.

Zimmt-Diazoessigäthyläther krystallisirt aus Alkohol in schönen, farblosen Prismen; Schmelzpunkt 79°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig; schmilzt unter kochendem Wasser und erstarrt wieder krystallinisch. Wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen. In alkalischen Flüssigkeiten löst sich die Verbindung wie Fumar-Diazoessigäther unter vorübergehender Gelbfärbung auf.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt Zimmtdiazoessigäthyläther quantitativ in Stickstoff und Phenyltrimethylendicarbonsäureester. Die Menge des entweichenden Gases wurde mit Hülfe des von Th. Curtius zur Stickstoffbestimmung in fetten Diazoverbindungen auf nassem Wege verwandten Apparates gemessen. [1])

	Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	9.7	11.1	10.2 pCt.

Zimmt-Diazoessigsäure.

Zur Darstellung der Säure wurde der Aether durch Kochen mit wässriger Natronlauge verseift. Auf Ansäuern mit Schwefelsäure scheidet sich nach dem Erkalten die in Wasser bei gewöhnlicher Tem-

[1]) Habilitationsschrift. München 1886, S. 46.

peratur ziemlich schwer lösliche Säure als Haufwerk farbloser, kleiner Nadeln aus. Dieselbe wurde aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_4$		Gefunden
C	56.4	56.4 pCt.
H	4.3	4.6 »
N	12.0	11.8 »

Zimmt-Diazoessigsäure krystallisirt aus Wasser in fast farblosen Warzen. Schmelzpunkt 178° unter starkem Schäumen. Jedoch tritt schon durch anhaltendes Erhitzen auf 130° völlige Zersetzung ein. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in kochendem Wasser.

Bromdämpfe werden von der Säure unter Entwicklung von Bromwasserstoff absorbirt. Die viel Brom enthaltende farblose Verbindung schmolz, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bei 227° unter Zersetzung. Ein Tropfen Permanganat wird von der in überschüssiger Soda gelösten Zimmt-Diazoessigsäure in der Kälte erst nach einiger Zeit entfärbt. Durch die Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf Zimmt-Diazoessigsäure erhält man eine in Wasser leicht lösliche, in farblosen Nadeln krystallisirende Säure.

Das Barytsalz der Zimmt-Diazoessigsäure ist leicht löslich in Wasser; das Kupfersalz bildet einen hellgrünen flockigen Niederschlag; das Silbersalz, aus dem Natronsalz durch Silbernitrat erhalten, fällt in schwach gelblichen Flocken aus, welche in Wasser unlöslich sind; es wurde bei 80° getrocknet.

Ber. für $C_{11}H_8N_2O_4Ag_2$	Gefunden
48.2	48.3 pCt.

Sehr merkwürdig erscheint das Verhalten dieses Silbersalzes bei langsamem Erhitzen auf höhere Temperatur. Etwa bei 140° beginnt ein Körper in feinen, farblosen Nadeln zu sublimiren, der aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, in glänzenden Blättchen erhalten wird, bei 228° schmilzt, nachher wieder krystallinisch erstarrt und sehr viel Stickstoff enthält. Das Silbersalz zersetzt sich also nicht wie der Aether der zugehörigen Säure unter Stickstoffabspaltung.

Phenyltrimethylendicarbonsäure-Aethyläther.

12 g Zimmt-Diazoessigäthyläther wurden im luftverdünnten Raum erhitzt. Es trat heftige Stickstoffentwicklung ein und zwischen 256 und 257° (120 mm) destillirten 7.3 g eines nahezu farblosen Oeles, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Ber. für $C_{15}H_{18}O_4$		Gefunden
C	68.7	68.34 pCt.
H	6.9	7.0 »

Phenyltrimethylendicarbonsäureäthyläther bildet ein dickes Oel von schwachem Geruch, das unter 120 mm Druck bei 256—257° siedet. Versuche, die Dampfdichte im Schwefeldampf oder im Bleibad in einer Stickstoffatmosphäre zu ermitteln, scheiterten an vollständiger Zersetzung der Substanz. Auf Grund der analogen Bildungsweise dieses Körpers mit dem oben beschriebenen Trimethylentricarbonsäureester sowie aus dem gesammten chemischen Verhalten ist zu folgern, dass in der That auch hier ein Trimethylenderivat vorliegt.

Brom wirkt auf die essigsaure Lösung des Phenyltrimethylendicarbonsäureesters in der Kälte nicht ein, während Zimmtäthyläther unter denselben Bedingungen nach kurzer Zeit Entfärbung veranlasst. Permanganat bei Gegenwart von Soda wird erst nach einiger Zeit reducirt, während durch Zimmtäthylester der Farbenumschlag nach wenigen Secunden eintritt.

Phenyltrimethylendicarbonsäure.

Der Aether wurde durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge verseift, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und die gebildete Säure durch Aether extrahirt. Die Verbindung, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet, ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4$	Gefunden
C	64.1	64.0 pCt.
H	4.85	5.3 »

Phenyltrimethylendicarbonsäure wird aus Alkohol in farblosen Prismen erhalten, vom Schmelzpunkt 175°. Erstarrt nach dem Erkalten sofort wieder krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser. Permanganat wird selbst durch 15 stündiges Stehen mit der Säure nicht entfärbt.

Durch Erhitzen der Phenyltrimethylendicarbonsäure über den Schmelzpunkt lässt sich Kohlendioxyd abspalten, bei 340° destillirt ein farbloses Oel, das krystallinisch erstarrt.

Diese Substanz, welche sehr wahrscheinlich die Phenyltrimethylenmonocarbonsäure repräsentirt, wird am besten durch Erhitzen von Phenyltrimethylendicarbonsäure im luftverdünnten Raum dargestellt. Unter 190 mm Druck destillirt sie bei 282° über. Wird aus Aether in farblosen Krystallen von Briefcouvert-Form erhalten. Schmelzpunkt 134°. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Das Ammonsalz bildet krystallinische Krusten; das weisse Silbersalz ist schwer löslich in Wasser; Baryt- und Calciumsalz sind weisse Niederschläge, von denen besonders das letztere schwer löslich ist. Das Kupfersalz fällt mit himmelblauer Farbe aus.

Permanganat bleibt in der Kälte auch nach 15 Stunden ohne Einwirkung auf die Verbindung.

o-Nitrophenylpropiolsäureäthyläther verbindet sich ebenfalls sehr leicht mit Diazoessigäther. Jedoch ist es bisher nicht gelungen, das stickstoffhaltige Zwischenproduct zu isoliren. Bei Wasserbadtemperatur schon verläuft die Reaction explosionsartig unter Stickstoffabspaltung.

Sehr wahrscheinlich vereinigt sich Diazoessigäther, wie mit Fumar- und mit Zimmtsäureäther, direct mit allen Körpern, welche in offner Kette mehrfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, worüber weitere Versuche angestellt werden sollen.

---

488. Rud. Fittig und Arnold Erlenbach: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monochloressigsäure-Aethyläther.

(Zweite Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Vor kurzem (diese Berichte XXI, 2138) haben wir eine Verbindung $C_5H_{10}O_2$ beschrieben, die wir nach ihren Eigenschaften für Aceto-Isopropylalkohol hielten. Um diese Vermuthung zu prüfen, haben wir zunächst versucht, aus ihr Ester herzustellen, allein vergeblich. Essigsäure-Anhydrid wirkte selbst bei 150° nicht ein; bei längerem Erhitzen mit Benzoylchlorid entwickelte sich allerdings Salzsäure, aber aus dem Product liess sich auf keine Weise ein Ester gewinnen. Bei der Destillation des längere Zeit mit Sodalösung behandelten Productes fand selbst im Vacuum Zersetzung unter Bildung von viel Benzoësäure statt.

Ein weiterer Versuch, die Verbindung durch Oxydation mit sehr verdünntem Chromsäure-Gemisch in der Kälte in das Acetylaceton von Combes zu verwandeln, war ebenfalls erfolglos, es hatte sich nur Essigsäure und vielleicht etwas Ameisensäure gebildet, obgleich kein Ueberschuss von Chromsäure angewandt und ein Theil der Verbindung noch unverändert geblieben war.

Ein sehr überraschendes Resultat endlich ergab sich, als wir versuchten, die Verbindung durch Einwirkung von Natriumamalgam in schwach salzsauer gehaltener Lösung bei 0° in den zweisäurigen Alkohol $C_5H_{12}O_2$ zu verwandeln. Dabei trat ein sehr penetranter Geruch auf und beim Abdestilliren zeigte sich, dass im Wesentlichen nur niedrig siedende Producte entstanden waren, welche sich aus dem Destillat mit kohlensaurem Kalium abscheiden und durch mehrmalige

Destillation leicht in Aceton und Aethylalkohol zerlegen liessen. Dem letzteren war als secundäres Product, wie die fractionirte Destillation des daraus bereiteten Jodürs ergab, eine kleine Menge von Isopropylalkohol beigemengt. Der Wasserstoff hatte also bei 0° die Verbindung nach der Gleichung

$$C_5H_{10}O_2 + 2H = C_3H_6O + C_2H_6O$$

gespalten. Dieses merkwürdige Verhalten machte es sehr wahrscheinlich, dass die Verbindung Oxäthyl, $O - C_2H_5$, enthalte, wenngleich, so viel wir wissen, niemals bei Aethern von Alkoholen eine derartige leichte Spaltbarkeit beobachtet ist und diese eigentlich unseren Anschauungen von der grossen Beständigkeit der eigentlichen Aether widerspricht. Enthält die Verbindung aber Oxäthyl, so kann ihr, da sie sicher ein Keton ist und neben dem Alkohol bei der Spaltung Aceton liefert, nur die Formel

$$CH_3 . CO . CH_2 . O . C_2H_5$$

zukommen. Dieser Körper, der Acetol-Aethyläther ist aber von Henry (Compt. rend. 98, 421) bereits dargestellt und die Angaben dieses Chemikers über Siedepunkt, spec. Gewicht etc. stimmen mit unsern Beobachtungen vollständig überein. Unsere Verbindung besitzt auch die das Acetol und seine Derivate charakterisirenden stark reducirenden Eigenschaften. Aus einer Lösung von essigsaurem Kupfer scheidet sie sogar schon in der Kälte und ohne Zusatz von Alkali, nach einiger Zeit rothes Kupferoxydul ab.[1])

Auf die Reaction, welche bei der Einwirkung von Natrium auf Chloressigäther stattfindet, wird dadurch ein ganz neues Licht geworfen. Sie verläuft offenbar, wie die Einwirkung des Natriums auf den nicht gechlorten Aether, und das erste Product wird ein Dichloracetessigäther

$$CH^2Cl . CO . CHCl . CO . O . C_2H_5$$

---

[1]) Methoxyl- und Aethoxylverbindungen homologer Ketone sind von James (Ann. Chem. Pharm. 231, 235) und von Isbert (Ann. Chem. Pharm. 234, 195) aus den Chlorsubstitutionsproducten des Methyl-, Aethyl- und Diäthylacetessigäthers dargestellt und kurz beschrieben worden. Es muss indess bemerkt werden, dass die Siedepunkte dieser Körper niedriger liegen, als der von Henry's und unserer Verbindung. Die Zusammenstellung

$CH_3 . CO . CH_2 . O . C_2H_5$	Siedep.	128°
$CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . O . C_2H_5$	»	100—105°
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . O . C_2H_5$	»	112—115°

erweckt grosse Zweifel, dass die drei Körper wirklich analog constituirt und in dem dem durch die Formeln ausgedrückten einfachen Verhältniss der Homologie stehen. Die Bemühungen von Wedel (Ann. Chem. Pharm. 219, 93) und Mewes (Ann. Chem. Pharm. 245, 66) aus Chlor- und Bromacetessigäther die einfacheren Verbindungen darzustellen, die mit den unsrigen hätten identisch sein müssen, sind ja leider erfolglos geblieben.

sein, der aber durch das gleichzeitig gebildete Natriumäthylat in die Aethoxylverbindung

$$\begin{array}{l} CH_2 . O . C_2H_5 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}HCl \\ \dot{C}O . O . C_2H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_2Cl \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H . O . C_2H_5 \\ \dot{C}O . O . C_2H_5 \end{array}$$

umgewandelt wird und das ist die von uns beschriebene Verbindung $C_8H_{13}ClO_4$. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln gestatten unsere bisherigen Versuche noch nicht, denn die beiden chlorfreien Aether

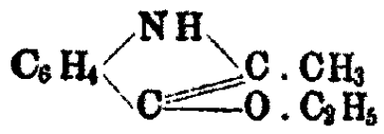
$$\begin{array}{l} CH_2 . O . C_2H_5 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}O . O . C_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}O \\ \dot{C}H . O . C_2H_5 \\ \dot{C}O . O . C_2H_5 \end{array}$$

müssen bei der Spaltung den gleichen Acetol-Aethyläther geben.

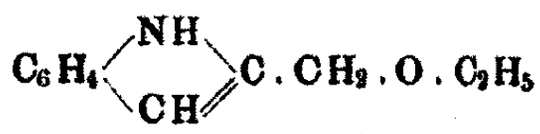
In unsererer vorigen Mittheilung haben wir kurz der Phenylhydrazinverbindung des nunmehr als Acetol-Aethyläther erkannten Körpers Erwähnung gethan. Diese Verbindung, ein schwach gelbliches, in Wasser unlösliches, unter 16 mm Druck bei 165° ohne Zersetzung siedendes Oel von der Formel $C_{11}H_{16}N_2O = C_5H_{10}O = N_2H . C_6H_5$, haben wir, als wir noch glaubten, Aceto-Isopropylalkohol unter den Händen zu haben, mit einem Ueberschuss der Fischer'schen Phenylhydrazinlösung in wässrig-alkoholischer Lösung auf 80—90° erhitzt, um zu erfahren, ob eine weitere Einwirkung stattfinde und etwa den Osazonen entsprechende Verbindungen entstehen. In der That war die Phenylhydrazinverbindung dadurch vollständig verändert und beim Erkalten schied sich in der Röhre in sehr reichlicher Menge ein schwach gelb gefärbter Krystallbrei ab, der beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol grosse farblose, rundum ausgebildete durchsichtige Krystalle (Schmelzpunkt 142.5°) lieferte, aber die vollständige Analyse, welche für den Körper die Formel $C_{11}H_{13}NO$ ergab, zeigte dass das überschüssige Phenylhydrazin nicht eingewirkt, sondern sich von der angewandten Verbindung nur 1 Molekül Ammoniak abgespalten hatte. Ein Controlversuch, bei welchem die Phenylhydrazinverbindung in der gleichen Weise ohne Phenylhydrazin nur mit einer wässrig alkoholischen Lösung von essigsaurem Natrium, etwas Kochsalz und einigen Tropfen Essigsäure auf 80—90° erwärmt wurde, ergab deshalb auch das gleiche Resultat.

Eine solche Abspaltung von Ammoniak aus den Phenylhydrazinverbindungen der Ketone und Ketonsäuren findet bei den sehr interessanten Indolsynthesen von E. Fischer statt. Es ist danach

einigermaassen wahrscheinlich, dass unsere Verbindung ein Oxäthyl-Methylindol



oder



ist. Ueberraschend aber ist im Vergleich mit den Versuchen von Fischer, bei welchen mit Chlorzink auf hohe Temperatur erhitzt werden muss, wie ausserordentlich leicht hier die Ammoniakabspaltung stattfindet.

Strassburg, den 10. August 1888.

---

489. Gustav Glock: Ueber *p*-Tolenylimidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor mehreren Jahren hat Hr. Pinner in zahlreichen Arbeiten gezeigt, dass die Verseifung der Nitrile in verschiedenen Phasen verläuft, dass die Producte derselben bei Anwendung wässriger Säuren nicht fassbar sind, sich aber wohl bei Anwendung absolut alkoholischer Salzsäure isoliren lassen. Diese Methode zur Darstellung des Imidoäther habe ich mit Erlaubniss des Hrn. Prof. Dr. Pinner auf einige in dieser Richtung noch nicht untersuchte Nitrile angewendet.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des *p*-Tolenylimidoäthers diente reines *p*-Tolunitril, das nach der Sandmeyer'schen Methode aus *p*-Toluidin bereitet worden war. Zu einer heissen, wässrigen Lösung von Kupfercyanür-Cyankalium wurde unter stetem Umschütteln des Kolbens die äquivalente Menge Diazotoluolchlorid langsam zugegossen. Die Masse wurde mit Wasserdampf destillirt und hierdurch das *p*-Tolunitril sofort in reinem Zustand gewonnen. Es wurde bereits im Kühler fest und schmolz bei 28.5°.

Um dieses Nitril in den Imidoäther überzuführen, wurden 150 g in 65 g absolutem Alkohol und ca. 40 g Aether gelöst und unter Kühlung 100 g trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die entstandene Reactionsmasse blieb einige Stunden gut verschlossen stehen, wobei keine Veränderung eintrat. Erst als sie in eine flache Schale gegossen und in einen Exsiccator über Schwefelsäure und Natriumhydrat gestellt wurde, stiess sie lebhaft Salzsäure aus und erstarrte alsdann zu glasglänzenden Prismen. Zur Entfernung etwa nach anhaftenden, unveränderten Nitrils wurden dieselben mit wasserfreiem Benzol gewaschen, durch Absaugen rasch davon getrennt und im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1981 g Substanz erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 10.0 ccm = 0.0355 g Chlor = 17.92 pCt.

0.2005 g erforderten 10.2 ccm = 0.0362 g = 18.05 pCt.

0.1535 g gaben bei der Verbrennung 0.1056 g Wasser = 7.41 pCt. Wasserstoff und 0.3386 g Kohlensäure = 60.16 pCt. Kohlenstoff.

0.1971 g gaben bei 20.5° und 759 mm Druck 12.0 ccm Stickstoff = 0.0137 g = 6.94 pCt. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden		
C_{10}	120	60.15	60.16	—	pCt.
H_{14}	14	7.02	7.46	—	»
N	14	7.02	6.94	—	»
Cl	35.5	17.79	18.05	17.92	»

Der salzsaure *p*-Tolenylimidoäther, $C_7H_7C\begin{cases}OC_2H_5\\NH\end{cases}HCl$, ist in Alkohol leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Er schmilzt unter Aufschäumen bei 161° und wird durch Wasser in *p*-Toluylsäureester und Salmiak zerlegt:

$$C_7H_7C\begin{cases}OC_2H_5\\NH\end{cases}HCl + H_2O = C_7H_7C\begin{cases}OC_2H_5\\O\end{cases} + NH_4Cl.$$

Mit Platinchlorid giebt die Verbindung einen scheinbar regulär krystallinischen, ziemlich zersetzlichen Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_7H_7C\begin{cases}OC_2H_5\\NH\end{cases}HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

0.1794 g hinterliessen nach dem Glühen 0.0456 g Platin.

0.1209 g hinterliessen 0.0303 g Platin.

	Berechnet	Gefunden	
Pt	25.16	25.42	25.06 pCt.

Um die Zersetzung des salzsauren Imidoäthers beim Erhitzen zu studiren, wurden 3.7884 g in einem Kölbchen im Oelbad auf 200° erhitzt. Um etwa übergehende Substanzen zu fassen, war das Kölbchen mit einer Vorlage verbunden, welche aus einer spiralig gewundenen, in einer Kältemischung ruhenden Glasröhre bestand. In Letzterer sammelte sich allmählich eine Flüssigkeit an, die in ihren Eigenschaften leicht als Chloräthyl erkannt werden konnte. Im Kölbchen waren 2.6007 g = 68.1 pCt. der angewandten Substanz zurückgeblieben, während theoretisch 67.7 pCt. zu erwarten waren. Dieselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt (161°) des *p*-Toluylsäureamids. Die Zersetzung war demnach nach der Gleichung erfolgt:

$$C_7H_7C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases}HCl = C_7H_7C\begin{cases}NH_2\\O\end{cases} + C_2H_5Cl.$$

Um aus dem salzsauren Salz den Aether in freiem Zustand zu erhalten, wurde Ersteres mit wässriger, concentrirter Kalilauge und Aether geschüttelt, der Aether abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Aethyläther wurde im Vacuumexsiccator abgedunstet, worauf der *p*-Tolenylimidoäther als schwach gefärbte Flüssigkeit zurückblieb, welche nicht zum Erstarren zu bringen war. Er wurde ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen.

0.2163 g gaben 0.5716 g Kohlensäure = 72.08 pCt. Kohlenstoff und 0.1507 g Wasser = 7.74 pCt. Wasserstoff.

0.2057 g gaben bei 20° C. und 757 mm Druck 16.6 ccm Stickstoff = 0.01891 g Stickstoff = 9.14 pCt.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	73.62	72.08 pCt.
H_{10}	10	7.97	7.74 »
N	14	8.59	9.14 »

Bei der Destillation zersetzt sich der freie Imidoäther in *p*-Tolunitril und Alkohol:

$$C_7H_7C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix} = C_7H_7CN + C_2H_5OH.$$

Bei längerem Stehen scheiden sich aus dem freien Imidoäther schöne, lange Nadeln ab, die über 260° schmelzen, im Wasser unlöslich, in heissem Alkohol sehr schwer löslich sind und die Zusammensetzung des Tolunitrils XC_7H_7CN besitzen.

0.1198 g gaben bei 14° und 770 mm Druck 12.1 ccm Stickstoff = 0.014427 g = 12.04 pCt.

	Ber. für C_8H_7N	Gefunden
N	11.96	12.04 pCt.

Die Verbindung ist wahrscheinlich das als Kyantolin zu bezeichnende Polymere des Tolunitrils, denn auch der Benzimidoäther zersetzt sich, wie ich durch Hrn. Prof. Pinner erfahren habe, beim Aufbewahren in Kyanphenin und Alkohol.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Erhitzt man gleiche Aequivalente des salzsauren Imidoäthers und geschmolzenen Natriumacetats mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Rückflusskühler, so erhält man das Imidoacetat. Zur Isolirung desselben wurde das überschüssige Anhydrid durch Zusatz von absolutem Alkohol in Essigäther übergeführt und abgedampft. Die zurückbleibende Masse krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen, die bei 147° schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_7C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix} + (C_2H_3O)_2O = C_7H_7C\begin{matrix}NH\\OC_2H_3O\end{matrix} + C_2H_3O_2C_2H_5.$$

Analyse: 0.1971 g gaben bei 16.5° und 764 mm Druck 14.2 ccm Stickstoff = 0.016607 g = 8.42 pCt.

	Berechnet	Gefunden
N	7.91	8.42 pCt.

Einwirkung von Ammoniak. Trägt man den salzsauren Tolenylimidoäther in eine absolut alkoholische Lösung von Ammoniak ein, so löst er sich sofort unter Wärmeentwicklung und unter Abscheidung von Salmiakkrystallen auf, die nach öfterem Umschütteln allmählich verschwinden. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und die zurückbleibende, weisse Masse in wenig heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheiden sich schöne, glasglänzende Prismen aus, die bei 213° schmelzen, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind und ½ Molekül Krystallwasser enthalten.

1.0930 g verloren bei 110° 0.0554 g Wasser = 5.07 pCt.

Ber. für ½ Mol. Krystallwasser		Gefunden
H_2O	4.78	5.07 pCt.

0.2000 g des wasserfreien Salzes erforderten bei der Titration mit ¹/₁₀ Normalsilberlösung 11.7 ccm = 0.41538 g = 20.77 pCt. Chlor.

0.1514 g gaben bei 22° und 764 mm Druck 22.7 ccm Stickstoff = 0.0258 g = 17.07 pCt. Stickstoff.

0.1384 g gaben 0.2866 g Kohlensäure = 56.48 pCt. Kohlenstoff und 0.0923 g Wasser = 7.40 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	56.30	56.48 pCt.
H_{11}	11	6.47	7.40 »
N_2	28	16.42	17.07 »
Cl	35.5	20.81	20.77 »
	170.5	100.00	

Es hatte sich also salzsaures Tolenylamidin gebildet, indem die Aethoxylgruppe des Imidoäthers durch die Amidgruppe ersetzt worden war:

$$C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} HCl + NH_3 = C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} HCl + C_2H_5OH.$$

Das freie Tolenylamidin wird erhalten, indem man das salzsaure Salz mit concentrirter Kalilauge in einer von aussen gekühlten Porcellanschale zerreibt, wobei kein Ammoniakgeruch, d. h. keine Zersetzung eintritt. Das Gemisch von Chlorkalium und Amidin wird durch Aufstreichen auf poröses Porcellan getrocknet und mit wasserfreiem Benzol ausgezogen. Wird Letzteres im Vacuumexsiccator verdunstet, so scheiden sich perlmutterglänzende, in Alkohol und Aether lösliche Blättchen aus, die bei 101—102° schmelzen.

Analyse:

0.1244 g gaben bei 13.5° und 763 mm Druck 21.2 ccm Stickstoff = 0.02516 g = 20.23 pCt.

0.1415 g gaben 0.3724 g Kohlensäure = 71.80 pCt. Kohlenstoff und 0.0997 g Wasser = 7.83 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	71.64	71.80 pCt.
H_{10}	10	7.46	7.83 »
N_2	28	20.90	20.23 »
	134	100.00	

Das Platindoppelsalz bildet feine, hellgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 225° schmelzen.

0.1424 g hinterliessen nach dem Glühen 0.0412 g Platin = 28.93 pCt.

$$\text{Für } (C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} HCl)_2PtCl_4$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.65	28.93 pCt.

Tolenylamidinnitrat wird aus salzsaurem Amidin und Silbernitrat erhalten. Es bildet glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle, die bei 95° schmelzen. Dieselben enthalten zwei Moleküle Krystallwasser, die sie zum Theil schon beim Liegen an der Luft abgeben.

0.1413 g verloren bei 105° 0.0219 g Wasser = 15.49 pCt.

$$\text{Für } C_7H_7C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} HNO_3 + 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
H	15.45	15.49 pCt.

Tolenylamidinsulfat wurde erhalten durch Neutralisation des freien Amidins mit verdünnter Schwefelsäure. Es bildet farblose Prismen, die über 240° schmelzen, leicht in Wasser löslich sind und zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.1286 g verloren bei 120° 0.0122 g Wasser = 9.48 pCt.

$$\text{Für } (C_8H_{10}N_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
H	8.96	9.48 pCt.

Lässt man auf den salzsauren Tolenylimidoäther an Stelle des Ammoniaks substituirte Ammoniake einwirken, so erhält man entsprechend substituirte Amidine.

Einwirkung von Methylamin. Beim Eintragen von salzsaurem *p*-Tolenylimidoäther in eine alkoholische Lösung von Methylamin erhält man sofort eine klare Flüssigkeit, die nach dem Abdestilliren des Alkohols und des überschüssigen Methylamins ein dick-

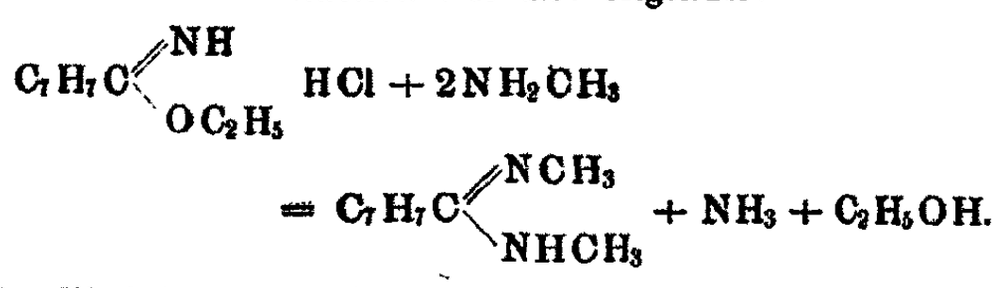
flüssiges Oel hinterlässt, das im Exsiccator in kurzer Zeit zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Aus Wasser umkrystallisirt bildet das Salz lange, seideglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 200° schmelzende Nadeln, die sich durch die Analyse als das salzsaure symmetrische *p*-Dimethyltolenylamidin erwiesen.

0.1923 g erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 9.4 ccm = 0.03337 g Chlor = 17.35 pCt.

0.1516 g gaben bei 13° und 759 mm Druck 18.7 ccm Stickstoff = 0.02207 g = 14.44 pCt.

	Berechnet		Gefunden
N_2	28	14.11	14.44 pCt.
Cl	35.5	17.88	17.35 »

Der Verlauf der Reaction war also folgender:



Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet schöne, quadratische Krystalle, die bei 95° schmelzen.

0.0919 g gaben bei 100° 0.0035 g Wasser ab = 3.80 pCt. und hinterliessen beim Glühen 0.0234 g Platin = 25.46 pCt.

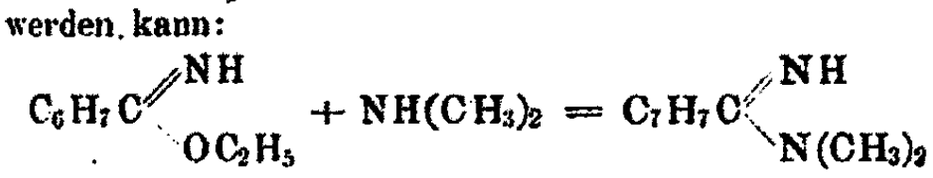
	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.26	3.80 pCt.
Pt	25.23	2.546 »

Einwirkung von Dimethylamin. Verwendet man an Stelle des Methylamins Dimethylamin, so erhält man ein dem vorigen Körper Isomeres, das unsymmetrische salzsaure Tolenylamidin. Dasselbe krystallisirt in durchsichtigen, kurzen Prismen, deren Schmelzpunkt ich nicht mit Sicherheit bestimmen konnte, weil eine geringe Menge nicht erstarrten Oels ihnen hartnäckig anhing.

0.1750 g erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 9.0 ccm = 0.03478 g Chlor = 17.89 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.88	17.89 pCt.

Dass sich die Methylgruppen beide in der Amidgruppe befinden müssen, ergiebt sich aus der Entstehungsweise, da nur die Aethoxylgruppe des Imidoäthers durch den Rest $-N(CH_3)_2$ ersetzt werden kann:



Einwirkung von Aethylamin. Die Einwirkung von Aethylamin auf den Imidoäther geschieht in etwas anderer Weise als beim Methylamin, indem nur eine substituirende Gruppe in das Amidin eintritt:

$$C_7H_7C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases} + C_2H_5NH_2 = C_7H_7C\begin{cases}NH\\NHC_2H_5\end{cases} + C_2H_5OH.$$

Es entsteht das Aethyltolenylamidin.

0.1843 g erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 9.3 ccm = 0.03301 g Chlor = 17.91 pCt.

0.1519 g gaben bei 13° und 760 mm Druck 20.0 ccm Stickstoff = 0.023638 g = 15.55 pCt. Stickstoff.

0.1483 g gaben bei 13° und 757 mm Druck 19.8 ccm Stickstoff = 0.023338 g = 15.73 pCt. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden	
N_2	28	14.11	15.55	15.73 pCt.
Cl	35.5	17.88	17.91	— »

Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, krystallisirt in schönen langen Nadeln, die bei 65° schmelzen.

0.0726 g verloren bei 100° 0.0057 g Wasser = 7.85 pCt. und hinterliessen beim Glühen 0.0175 g Platin = 24.11 pCt.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8.94	7.85 pCt.
Pt	24.10	24.11 »

Einwirkung von Anilin. Anilin wirkt auf den Tolenylimidoäther in der gleichen Weise wie die übrigen Ammoniake ein:

$$C_7H_7C\begin{cases}NH\\OC_2H_5\end{cases} HCl + 2C_6H_5NH_2$$
$$= C_7H_7C\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + 2C_2H_5OH + NH_4Cl.$$

In eine alkoholische Lösung von 3 Molekülen Anilin wurde 1 Molekül des salzsauren Imidoäthers eingetragen und einige Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die Lösung wurde einigemal zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Wasser ausgekocht, die zurückbleibende Masse auf Porcellan gestrichen und aus Benzol umkrystallisirt. Das Diphenyltolenylamidin bildet weisse Blättchen, die leicht löslich sind in Benzol, Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, und die bei 168° schmelzen.

0.2086 g gaben bei 9° und 773 mm Druck 16 cmm Stickstoff = 0.01958 g = 9.38 pCt.

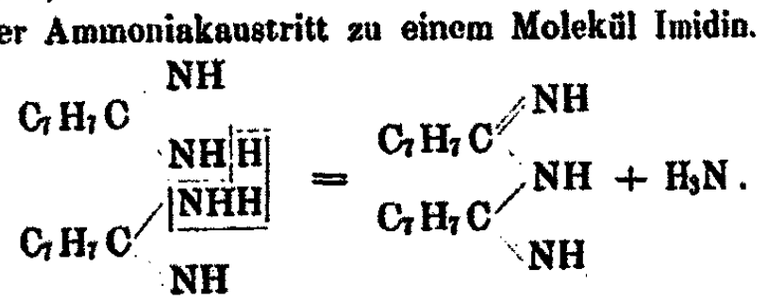
0.1498 g gaben 0.4566 g Kohlensäure = 83.14 pCt. Kohlenstoff und 0.0908 g Wasser = 6.73 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	83.92	83.18 pCt.
H_{18}	18	6.29	6.73 »
N_2	28	9.79	9.38 »

Einwirkung von Phenylhydrazin. Um zu sehen, ob sich ein Amidin mit der Gruppe C_6H_5NHNH- erhalten lasse, wurden 7 g salzsauren Imidoäthers in eine alkoholische Lösung von 8 g Phenylhydrazin eingetragen. Sofort trat unter lebhafter Wärmeentwicklung bei intensiver Rothfärbung Salmiakbildung ein. Nach Entfernung des Letzteren wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Dabei ging ein rothes Harz in Lösung, während eine weisse Krystallmasse zurückblieb, die aus Wasser umkrystallisirt sich als salzsaures Tolenylamidin erwies. Der rothe Körper konnte auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden, sodass anzunehmen ist, dass die gesammte Masse des Phenylhydrazinreactionsproductes in Harz verwandelt worden ist.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *p*-Tolenylamidin.

Erhitzt man 10 g salzsaures *p*-Tolenylamidin und 6 g entwässerter Natriumacetat mit 25 g Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden, so erhält man eine Masse, aus welcher durch Zusatz von absolutem Alkohol und Verdunstenlassen des gebildeten Essigäthers das überschüssige Essigsäureanhydrid entfernt werden kann. Die so gewonnene Krystallmasse wurde mit wässerigem Alkohol erhitzt, wodurch ein Theil der Substanz sich löste. Derselbe erwies sich als Toluylsäureamid. Der in Spiritus unlösliche Theil bildete nach öfterem Auskochen mit wässerigem Alkohol weisse, glänzende, bei 152—153° schmelzende Nadeln, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sich zeigten. Nach der Analyse sind sie zu betrachten als Ditolenylimidin, entstanden durch Condensation von zwei Molekülen Amidins unter Ammoniakaustritt zu einem Molekül Imidin.



0.1282 g gaben bei 14.5° und 759 mm Druck 18.8 ccm Stickstoff = 0.022039 g Stickstoff = 17.18 pCt.

0.1259 g gaben 0.3584 g Kohlensäure = 77.63 pCt. Kohlenstoff und 0.0754 g Wasser = 6.65 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet I.	Berechnet II.	Gefunden
C_{16}	192	76.50	77.63 pCt.
H_{17}	17	6.77	6.65 »
N_3	42	16.73	17.18 »
	251	100.00 pCt.	

Einwirkung von Acetessigäther auf Tolenylamidin.

Setzt man zu einer Mischung von einem Molekül salzsauren Tolenylamidins und einem Molekül Acetessigäther die zum Freimachen des Amidins nöthige Menge zehnprocentiger Natronlauge, so erhält man zunächst eine klare Lösung, die sehr rasch ein Oel abscheidet, das nach einigen Stunden erstarrt. Krystallisirt man die Masse aus Spiritus um, so erhält man centimeterlange, weisse, stark glänzende Nadeln, die bei 216° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Die Verbindung erwies sich, wie zu erwarten, als Tolylmethyloxypyrimidin.

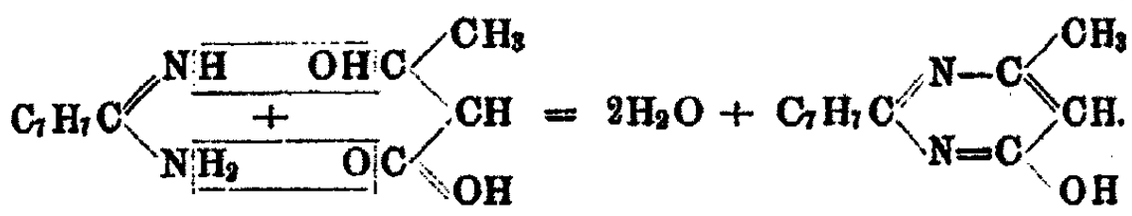
0.2118 g gaben bei 23° 765 mm Druck 26.7 ccm Stickstoff = 0.030296 g = 14.30 pCt.

0.1424 g gaben 0.3777 g Kohlensäure = 72.34 pCt. Kohlenstoff und 0.0896 g Wasser = 6.99 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet I.	Berechnet II.	Gefunden
C_{12}	144	72.00	72.34 pCt.
H_{12}	12	6.00	6.99 »
N_2	28	14.00	14.30 »

In Wasser löst sich der Körper nicht, wohl aber, wie alle Oxypyrimidine, in säure- oder basehaltigem Wasser, indem es salzartige Verbindungen eingeht. Die Ausbeute an Pyrimidin entspricht genau der Theorie. Der Vorgang wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$CH_3 . C(OH) : CH . COOC_2H_5 + H_2O$$
$$= CH_3—C(HO)=CH—COOH + C_2H_5OH,$$



Das Platindoppelsalz krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser in feinen, hellgelben Nadeln, die bei 241° schmelzen.

0.1516 g verloren bei 140° 0.0070 g Wasser = 4.61 pCt.

0.1208 g des wasserhaltigen Salzes hinterliessen beim Glühen 0.0278 g Platin = 23.08 pCt.

	Berechnet für $(C_{12}H_{12}N_2OHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	4.27	4.61 pCt.
Pt	23.01	23.08 »

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die bei 196° schmelzen, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind.

0.1652 g gaben bei 12° und 750 mm Druck 22.3 ccm Stickstoff = 0.02612 g = 15.81 pCt.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O . C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
16.31	15.81 pCt.

Das Bichromat, $(C_{12}H_{12}N_2O)_2H_2Cr_2O_7 + 7H_1Cl$, bildet gelbe, glänzende Blätter, die an der Luft unter Dunkelwerden verwittern. Erst bei 150° verlieren sie unter Schwärzung alles Wasser. Der Schmelzpunkt lässt sich wegen der tief dunkeln Farbe, welche die Substanz annimmt, schwer bestimmen, er liegt ungefähr bei 170°.

0.2566 g gaben bei 150° 0.0411 g Wasser ab = 16.02 pCt.

0.1728 g der wasserhaltigen Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0350 g Cr_2O_3 = 20.26 pCt.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	16.53	16.02 pCt.
Cr_2O_3	20.53	20.26 »

---

490. G. Glock: Ueber Phenylen-*p*-diacetimidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

In ähnlicher Weise wie das *p*-Tolunitril habe ich auch das *p*-Xylylencyanid $C_6H_4(CH_2CN)_2$ in den ihm entsprechenden Imidoäther übergeführt und aus diesem einige weitere Derivate dargestellt.

Als Ausgangsmaterial diente mir reines *p*-Xylol, das ich nach der Angabe von J. Schramm[1]) durch Bromiren im direkten Sonnenlicht in *p*-Xylylenbromid überführte. Zur Darstellung des *p*-Xylylencyanids wurde reines Bromid fein zerrieben in kleinen Portionen in eine warme Lösung von Cyankalium in 80proc. Alkohol eingetragen. Dabei schied sich sofort ein amorpher Körper aus, der sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löste, gegen Säuren und Basen ausserordentlich beständig war und bei 270° noch nicht schmolz[2]). Derselbe ist bromfrei und stickstoffhaltig und scheint ein Condensationsproduct zu sein, welches wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}N_2$ besitzt und welches durch Bromwasserstoffabspaltung aus Xylylenbromid oder vielleicht dem Zwischenproduct zwischen Xylylenbromid und dem Xylylencyanid entstanden ist, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2\,C_6H_4{<}^{CH_2CN}_{CH_2Br} = 2\,HBr + C_{18}H_{14}N_2.$$

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 350, 606, 1272.

[2]) Denselben Körper erhielt St. Kipping, diese Berichte XXI, 44.

Trotz aller Variationen in den Mengenverhältnissen und der Temperatur war es mir nicht möglich, die Bildung dieses Körpers, der die Ausbeute an Cyanid bedeutend herabsetzt, zu vermeiden. Der amorphe Körper wurde abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der ölartige Rückstand in Wasser gegossen. Hierbei fiel das *p*-Xylylencyanid in grossen Blättern aus. Aus Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt, wurde es in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 98° erhalten.

0.1431 g gaben bei 11° und 754 mm Druck 21.2 ccm Stickstoff = 0.025077 g = 17.59 pCt.

	Berechnet	Gefunden
N	17.95	17.59 pCt.

Gegen Salzsäure und Alkohol verhält sich das Xylylencyanid wie die übrigen Nitrile. Jede Cyangruppe addirt 1 Mol. Alkohol und 2 Mol. Salzsäure. Der erhaltene salzsaure Phenylen-*p*-diacetimidoäther $C_6H_4(CH_2C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}HCl)_2$ bildet glänzende Nadeln, die über 240° schmelzen, in Wasser unter Uebergang in Phenylen-*p*-diacetamid und Alkohol leicht, in Benzol und Aether unlöslich sind. An der Luft zersetzt er sich rasch unter Wasseraufnahme, indem er jedenfalls, wie alle salzsauren Imidoäther, hierbei in den Phenylen-*p*-diacetäther übergeht; im geschlossenen Gefäss lässt er sich monatelang unverändert aufbewahren. Im Uebrigen verhält er sich genau wie der salzsaure Tolenylimidoäther.

Verhalten gegen Ammoniak. Alkoholisches Ammoniak führt den salzsauren Phenylen-*p*-diacetimidoäther in das salzsaure Phenylen-*p*-diacetamidin $C_6H_4(CH_2C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}HCl)_2$ über, das in farblosen, glasglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen krystallisirt, die bei 240° noch nicht schmelzen.

0.1836 g erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung 13.8 ccm = 0.04899 g Chlor = 26.68 pCt.

0.1303 g gaben bei 16° und 763 mm Druck 25.1 mm Stickstoff = 0.090462 g = 22.61 pCt.

	Berechnet I.	Berechnet II.	Gefunden
N_4	56	21.28	22.61 pCt.
Cl_2	71	26.99	26.68 »

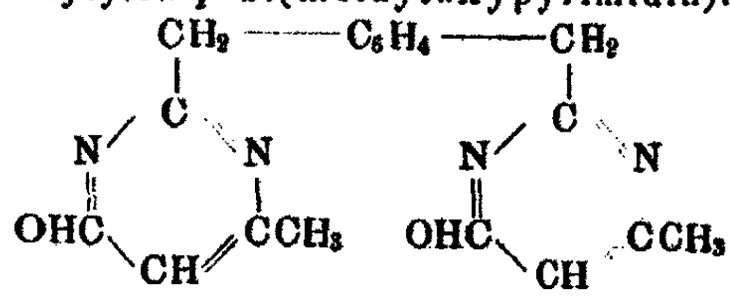
Wird die concentrirte wässrige Lösung des Salzes mit concentrirter Natronlauge versetzt, so scheidet sich das freie Amidin in Form dünner Blättchen aus. Jedoch tritt hierbei leicht Zersetzung ein, die sich durch das Auftreten von Ammoniak kund giebt.

0.1004 g gaben bei 13° und 758 mm Druck 24.2 ccm Stickstoff = 0.028524 g = 28.41 pCt.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_4$	Gefunden
29.47	28.41 pCt.

Das freie Amidin löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Aether, schmilzt bei 182° und zieht an der Luft mit Begierde Kohlensäure an.

Xylylen-*p*-di(methyloxypyrimidin):



Ein Molekül salzsaurer Phenylen-*p*-diacetimidoäther wurde mit zwei Molekülen Acetessigäther angerührt und zwei Moleküle Natriumhydrat in 10proc. Lösung zugesetzt.

Sogleich schied sich ein Oel ab, das nach 24 Stunden erstarrt war. Die krystallinische Masse konnte wegen ihrer Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht umkrystallisirt werden und wurde deshalb nach öfterem Waschen mit Wasser und Alkohol direct analysirt. Die Krystalle gaben bei der Verbrennung wie alle Pyrimidine eine sehr schwer verbrennliche Kohle.

0.1598 g gaben 0.3870 g Kohlensäure = 66.068 pCt. Kohlenstoff und 0.0984 g Wasser = 6.84 pCt. Wasserstoff.

0.1533 g gaben bei 9° und 767 mm Druck 20.8 ccm Stickstoff = 0.025251 g = 16.47 pCt.

	Berechnet I.	Berechnet II.	Gefunden
C_{18}	216	67.08	66.08 pCt.
H_{18}	18	5.89	6.84 »
N_4	56	17.39	16.47 »

Das Pyrimidin schmilzt über 250°. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Petroleumäther ist es vollkommen unlöslich.

Bei dem eigenthümlichen Verhalten der aromatischen Orthoverbindungen, namentlich bei der Leichtigkeit, mit welcher dieselben unter Wasserabspaltung intramoleculare Condensation erleiden, erschien es von Interesse, auch ein Orthodicyanid in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Ich habe desshalb versucht, das zu dem leicht darstellbaren Orthodiamidotoluol gehörige Cyanid zu gewinnen. Da aber die directe Umwandlung dieses Diamins in das Cyanid mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction nicht gelingt, habe ich zunächst das

Nitrotoluidin, bei welchem die Nitrogruppe der Amidogruppe benachbart ist, in Nitrocyantoluol übergeführt, dieses reducirt und abermals die Amidgruppe durch Cyan ersetzt.

Als Ausgangsmaterial diente reines *p*-Toluidin. Da beim directen Nitriren desselben alle drei isomeren Nitrokörper erhalten werden, wurde nach der von Gattermann[1]) angegebenen Art verfahren. Das *p*-Toluidin wurde in Eisessig gelöst einige Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich das Acettoluid theilweise in langen, derben, bei 147° schmelzenden Nadeln vollkommen rein aus. Dasselbe wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und letztere in Wasser gegossen. Nun fiel der Rest des Acettoluids in ebenfalls reinem, aber amorphem Zustand aus. Das fein zerriebene Acettoluid wurde in abgeblasene, rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.45 unter Umrühren eingetragen, während die Temperatur durch Kühlung zwischen 30 und 40° gehalten wurde. Beim Eingiessen des dunkel gefärbten Reactionsgemisches in Wasser fiel das *m*-Nitro-*p*-acettoluid theils als amorpher gelber Niederschlag, theils in Gestalt feiner, fast weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 95° aus. Durch Verseifen mit der berechneten Menge Kalilauge wurde das reine *m*-Nitro-*p*-toluidin vom Schmelzpunkt 116° in Form rother Nadeln erhalten. Dieses wurde mittelst Salzsäure und Kaliumnitrit in das salzsaure Diazonitrotoluol übergeführt und nun in eine heisse Lösung von Kupfercyanür-Cyankalium unter stetem Umschütteln des Kolbens allmählich eingegossen. Hierbei schied sich in der heissen Flüssigkeit ein braunes Oel ab, welches beim Erkalten erstarrte. Es wurde aus Spiritus umkrystallisirt, in dunkeln, rothbraunen, bei 99° schmelzenden Nadeln erhalten. Dieselben Eigenschaften erwähnt Leuckart[2]), welcher in gleicher Weise das *m*-Nitrocyantoluol zuerst dargestellt hat. Um es in das Amidotolunitril überzuführen, wurde es in eine Lösung von Zinnchlorür in 40 procentiger Salzsäure eingetragen, das Gemisch in so viel mit Eis gekühlte Natronlauge eingegossen, dass sämmtliches Zinnhydrat in der überschüssigen Natronlauge sich lösen konnte, während das Amidotolunitril sich abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt.

0.1575 g gaben bei 12° und 768 mm Druck 28.0 ccm Stickstoff = 0.03347 g = 21.24 pCt.

	Berechnet	Gefunden
N	21.21	21.24 pCt.

Das Amidotolunitril bildet grosse, weisse, fettglänzende Blätter, die bei 93° schmelzen. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, in Petroleumäther unlöslich.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1482.

[2]) Diese Berichte XIX, 175.

Das Amidotolunitril wurde wieder mittelst Salzsäure und Kaliumnitrit in das salzsaure Diazosalz verwandelt und allmählich einer heissen Kupfercyanür-Cyankaliumlösung zugesetzt. Es schied sich hierbei ein dunkel gefärbter Körper aus, der zur Reinigung der Destiliation im Dampfstrom unterworfen wurde. Nur ein kleiner Theil desselben ging mit den Wasserdämpfen über, ein anderer Theil blieb als harzige Masse ungelöst in dem Kolben zurück, während ein dritter Theil in dem kochenden Wasser sich löste und beim Erkalten in langen, schwach gelb gefärbten, dünnen Nadeln sich abschied. Nur den mit den Wasserdämpfen übergehenden Theil habe ich untersucht, weil derselbe das von mir gesuchte Nitril enthalten musste. Es schied sich aus dem Destillat in feinen, bei 117° schmelzenden weissen Nadeln ab.

0.1400 g gaben 0.3894 g Kohlensäure = 75.86 pCt. Kohlenstoff und 0.0572 g Wasserstoff = 4.54 pCt. Wasser.

0.1043 g gaben bei 12° und 769 mm Druck 17.8 ccm Stickstoff = 0.021 g = 20.14 pCt.

	Berechnet		Gefunden
C_9	108	76.06	75.86 pCt.
H_6	6	4.22	4.54 »
N_2	28	19.72	20.14 »
	142	100.00	

Das Homophtalonitril ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Petroleumäther. Aus einem Gemisch der beiden letzteren krystallisirt es in glänzenden, langen Nadeln.

Um zu erkennen, ob sich in dem Nitril wirklich beide Cyangruppen zu einander in Orthostellung befinden, verseifte ich eine kleine Menge mit Natronlauge und verschmolz die erhaltene Säure mit Resorcin. Als das Reactionsproduct in etwas Ammoniak gelöst und in Wasser gegossen wurde, zeigte sich in intensiver Weise die gelbgrüne Fluorescenz der Homofluoresceïnlösung.

Um den Homophtalimidoäther, $C_7H_6(C\begin{matrix}NH\\OC_2H_5\end{matrix}HCl)_2$, zu erhalten, löste ich 5 g Homophtalonitril in wasserfreiem Benzol, fügte 3 g absoluten Alkohol hinzu und leitete gut getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Nach 10 stündigem Stehen wurde die Masse in eine Schale gegossen und diese in einen Exsiccator über Schwefelsäure und Natriumhydrat gesetzt. Nach der Absorption der überschüssigen Salzsäure krystallisirten glänzende Prismen aus, die bei 199° schmolzen und bei der Analyse folgende Resultate lieferten:

0.1750 g gaben 0.1021 g Chlorsilber = 14.64 pCt. Chlor.

0.2654 g gaben bei 11.5° und 750 mm Druck 31.2 ccm Stickstoff = 0.03662 g 13.89 pCt.

0.1506 g gaben 0.0777 g Wasser = 5.98 pCt. Wasserstoff und 0.3184 g Kohlensäure = 58.47 pCt. Kohlenstoff.

Aus diesen Zahlen lässt sich nur ein Körper, $C_{11}H_{13}N_2OCl$, ausrechnen:

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	58.93	58.47 pCt.
H_{13}	13	5.80	5.93 »
Cl	35.5	15.62	14.64 »
N_2	28	12.50	13.80 »

Es war demnach in dem Nitril nur eine Cyangruppe in den Imidoäther verwandelt und somit ein

m-Cyan-*p*-tolenylimidoäther, $C_7H_6\begin{cases} CN \\ C\begin{cases} NH \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{cases} HCl,$

gebildet worden, welcher natürlich keine inneren Condensationsproducte zu bilden vermag.

Die beiden vorstehenden Arbeiten wurden im Jahre 1886 im chemischen Laboratorium der Königl. Thierarzneischule zu Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Dr. A. Pinner für das rege Interesse, welches er für den Fortgang dieser Arbeit zeigte, sowie für seine freundliche Unterstützung durch Rath und That auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

---

491. S. Gabriel: Ueber Vinylamin und Bromäthylamin. (II.)

[Mittheilung aus dem I. chem. Univers.-Labor. zu Berlin No. DCCXXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. Mai.)

Die in der ersten Mittheilung über Vinylamin[1]) beschriebene Darstellung der Base wurde in der Weise ausgeführt, dass man eine Lösung von Bromäthylaminbromhydrat mit feuchtem Silberoxyd destillirte. Die Reaction vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:

$$C_2H_4Br.NH_2.HBr + Ag_2O = 2AgBr + H_2O + C_2H_3.NH_2,$$

stellt sich also der Bildung des Trimethylvinyliumhydrates (Neurins) an die Seite, welches zuerst von Hofmann aus Trimethylbromäthy-

[1]) Diese Berichte XXI, 1049.

liumbromid gleichfalls unter Benutzung des Silberoxydes dargestellt worden ist.

Das Vinylamin lässt sich jedoch bequemer auch ohne Zuhülfenahme von Silberoxyd und zwar auf folgendem Wege bereiten.

1. Bromäthylaminbromhydrat und Kaliumhydrat.

Versetzt man eine kalte Lösung von 1 Molekül Bromäthylaminbromhydrat (2.05 g) in 10 ccm Wasser mit 1 Molekül Kali (d. h. 10 ccm Normalkali), so zeigt diese Mischung (A.) stark alkalische Reaction und deutlichen Amingeruch, welcher zweifellos von freiem Bromäthylamin herrührt:

$$BrC_2H_4 . NH_2 . HBr + KOH = BrK + H_2O + BrC_2H_4 . NH_2.$$

Zur Absättigung der vorhandenen Alkalinität ist nahezu die theoretische Menge Normalsalzsäure (9.6 ccm) nöthig und diese neutralisirte Lösung giebt mit Jodwismuthkaliumlösung keine Fällung, so dass unter den genannten Bedingungen Vinylamin nicht gebildet worden ist. Taucht man dagegen die Mischung A in einem zugepfropften Kölbchen 10 Minuten lang in 45–48° warmes Wasser, so verschwindet die Alkalinität zum grössten Theile, so dass zur Absättigung schon etwa 2 ccm Normalsalzsäure genügen. In dieser Lösung sind nunmehr, wie man durch Zusatz von Jodwismuthkalium erkennen kann, beträchtliche Mengen von Vinylamin vorhanden; die Bildung desselben ist demnach auf Umlagerung des freien Bromäthylamins zurückzuführen:

$$CH_2Br . CH_2 . NH_2 = (CH_2 : CH . NH_2)HBr.$$

Man braucht die Flüssigkeit nunmehr nur mit Alkali zu übersättigen und zu destilliren, um eine Lösung von Vinylamin zu erhalten, welche alle früher angegebenen Eigenschaften zeigt.

Soll in der eben beschriebenen Weise oder nach der früher angegebenen Methode — die Ausbeute ist in beiden Fällen annähernd gleich — ein lediglich Vinylamin enthaltendes Destillat erhalten werden, so darf man die Destillate nur so lange sammeln, als eine Probe auf Zusatz von 1 procentiger Pikrinsäurelösung keine Fällung giebt. Die späteren Antheile des Destillates enthalten nämlich eine weit schwerer als das Vinylamin flüchtige Base, welche ein schwerlösliches krystallinisches Pikrat liefert. Ein derartig erhaltenes Pikrat brauchte zu seiner Auflösung etwa die 60fache Menge siedendes Wasser und schied sich alsdann beim Erkalten der Lösung in gezackten, gelben Nadeln ab; letztere sinterten um 200° und schmolzen bei 205—206°; sie ergaben nach dem Trocknen bei 100° folgende Werthe:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_{12}N_2O . 2C_3H_3N_3O_7$
C	34.39	—	34.16 pCt.
H	3.50	—	3.20 »
N	—	19.65	19.93 »

Das Salz ist somit nach Zusammensetzung und Schmelzpunkt offenbar identisch mit den bereits früher[1]) erwähnten Pikraten; doch hat sich die Natur der zu Grunde liegenden Base aus Mangel an Material noch immer nicht ermitteln lassen.

2. *Bromäthylaminbromhydrat und Silbernitrat*

setzen sich, wenn nahezu äquimoleculare Mengen in wässeriger Lösung vermischt werden, unter Abscheidung von Bromsilber zu Bromäthylaminnitrat um. Fügt man nun zur filtrirten Lösung ein zweites Molekül Silbernitrat, so tritt in der Kälte keine Fällung ein; erst durch stundenlanges Kochen gelingt es, das zweite Bromatom in Form von Bromsilber zu eliminiren, wobei es zweckmässig erscheint, das entstandene Bromsilber zeitweise durch Filtration zu entfernen. Tritt selbst nach längerem Kochen keine weitere Fällung ein, so entfernt man den geringen Ueberschuss von Silber durch wenige Tropfen Salzsäure, filtrirt und dampft auf dem Wasserbade ein. Dabei verbleibt ein Syrup, welcher im trockenen Vacuum zu einem hygroskopischen Krystallbrei erstarrt; letzterer zeigt die Eigenschaften des weiter unten beschriebenen Oxäthylaminnitrats, ist also wie folgt entstanden:

$$\begin{matrix} CH_2.Br \\ CH_2.NH_2.HNO_3 \end{matrix} + AgNO_3 + H_2O = AgBr + HNO_3 + \begin{matrix} CH_2.OH \\ CH_2.NH_2.HNO_3. \end{matrix}$$

3. *Bromäthylaminbromhydrat und Silbersulfat.*

Versetzt man eine heisse Lösung von 1 Molekül Silbersulfat in der hundertfachen Wassermenge mit etwas weniger als 1 Molekül des Bromäthylaminsalzes, so fällt zunächst nur die Hälfte des Broms als Bromsilber aus; wird nun die Flüssigkeit mehrere Stunden am Sieden erhalten und dann eingedampft, so geht allmählich auch das zweite Bromatom an Silber. Man filtrirt nunmehr die Lösung, versetzt sie zur Entfernung der geringen Menge in Lösung verbliebenen Silbers mit überschüssiger Salzsäure, filtrirt und dampft auf dem Wasserbade so lange ein, bis der anfangs verbliebene Syrup sich in eine Krystallmasse verwandelt hat. Letztere lässt sich aus einer geringen Menge heissen Wassers in wasserklaren, kalkspathähnlichen Rhomboëdern gewinnen, welche in Aussehen und Verhalten mit der aus Vinylamin und Schwefelsäure[1]) erhaltenen Verbindung übereinstimmen (berechnet für $C_2H_7NSO_4$: 22.70, gefunden 23.47 pCt. Schwefel). Der Körper besteht demnach, wie bereits am angegebenen Orte vermuthet wurde, aus Amidoäthylschwefelsäure, $\begin{matrix} CH_2.O.SO_3H \\ CH_2.NH_2 \end{matrix}$, da seine Bil-

[1]) Diese Berichte XXI, 1053.

[2]) Diese Berichte XXI, 1056.

dung aus Bromäthylamin und Silbersulfat sich ungezwungen folgendermaassen wiedergeben lässt:

$$HBr.NH_2.C_2H_4.Br + Ag_2SO_4 = 2AgBr + NH_2.CH_2.CH_2.O.SO_3H.$$

Die früher beobachtete Entstehung der nämlichen Verbindung aus Vinylamin und Schwefelsäure wird nunmehr wie folgt zu formuliren sein:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH.NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OSO_3H \\ \cdot \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.O.SO_3H \\ \cdot \\ CH_2.NH_2 \end{matrix}$$

Da die Amidoäthylschwefelsäure jedoch vollkommen neutral ist und weder mit Säuren noch Alkalien Verbindungen eingeht, so haben sich Amidogruppe und Schwefelsäurerest im Molekül offenbar gegenseitig abgesättigt, wie es die folgende Formel veranschaulicht:

$$\begin{matrix} CH_2 & — & O & — & SO_2 \\ | & & v & & | \\ CH_2 & . & NH_3 & . & O \end{matrix}$$

Nach Messungen des Hrn. Privatdocenten Dr. A. Fock krystallisirt Amidoäthylschwefelsäure

»monosymmetrisch

$$a : b : c = 1.2327 : 1 : 1.6311$$
$$\beta = 86^0\ 39'$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\}\ 0P,\ \ p = \{111\}\ -P \text{ und } o = \{\bar{1}11\}\ +P.$$

Kleine glänzende Krystalle von 2—3 mm Grösse, meist tafelförmig nach der Basis. Die Hemipyramide o wurde nur an einzelnen Individuen als äusserst schmale Randfläche beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$p : p = 111 : 1\bar{1}1$	86° 46'	—
$c : p = 001 : 111$	62° 11'	—
$c : o = 001 : \bar{1}11$	66° 15'	—
$o : o = \bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	90° 50'	90° 36'
$o : p = \bar{1}11 : 111$	69° 18'	69° 36'

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis c.«

4. *Vinylamin und Schwefligsäure.*

Eine Lösung von Vinylamin wurde mit wässriger oder gasförmiger Schwefligsäure übersättigt und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein krystalldurchsetzter Syrup; die Lösung desselben in einer geringen Menge warmen Wassers schied beim Erkalten demantglänzende Nadeln aus, deren Analyse auf die Formel $C_2H_7NSO_3$ deutete:

	Berechnet für $C_2H_7NSO_3$	Gefunden I.	II.	
C	19.20	19.81	—	pCt.
H	5.60	6.05	—	»
S	25.60	—	26.20	»

Die vorliegende Verbindung stimmt nicht blos in ihrer Zusammensetzung, sondern auch, wie mir Hr. Dr. A. Fock mitgetheilt hat, krystallographisch mit dem Taurin überein; somit hat sich die Schwefligsäure folgendermaassen an das Vinylamin angelagert:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \ddot{C}H.NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} SO_3H \\ \dot{H} \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.SO_3H \\ \dot{C}H_2.NH_2 \end{matrix}$$

Die Addition der Schwefligsäure ist also durchaus ähnlich verlaufen wie die Anlagerung der Schwefelsäure (vergl. unter *3*).

5. Vinylamin und Salpetersäure.

Beim Eindampfen einer mit Salpetersäure übersättigten Vinylaminlösung verbleibt ein farbloser Syrup, welcher beim Verweilen im Exsiccator allmählich zu einer faserigen Krystallmasse erstarrt. Diese wird mit wenig Alkohol verrührt, abgesogen, mit etwas Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die derartig erhaltenen, farblosen, flachen Krystalle sind hygroskopisch, schmelzen bei 52—55° und bestehen aus

β-Oxäthylaminnitrat, $OH.CH_2.CH_2.NH_2,HNO_3$.

	Berechnet für $C_2H_8N_2O_4$	Gefunden I.	II.	
C	19.36	19.38	—	pCt.
H	6.45	6.71	—	»
N	22.58	—	22.46	»

Somit hat das Vinylamin unter dem Einfluss der Salpetersäure die Elemente des Wassers in folgender Weise fixirt:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \ddot{C}H.NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ \dot{H} \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.OH \\ \dot{C}H_2.NH_2 \end{matrix}$$

Das Salz schäumt beim Ueberhitzen heftig auf und verpuft schliesslich unter schwacher Feuererscheinung. Eine concentrirte wässrige Lösung des Salzes scheidet auf Zusatz einer Lösung von Natriumpikrat (nicht von Pikrinsäure) das früher [1]) beschriebene Oxäthylaminpikrat vom Schmelzpunkt 159.5° ab. Das nämliche Nitrat ist, wie bereits oben (unter 2) angegeben, aus Bromäthylamin und Silbernitrat darstellbar.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 570.

6. Physiologische Wirkung des Vinylamins.

Eine frischbereitete, mit Salzsäure neutralisirte Vinylaminlösung besitzt nach Versuchen des Hrn. Prof. Dr. P. Ehrlich ausgesprochen toxische Eigenschaften bei Warmblütern, indem Meerschweinchen nach Dosen von 0.03 g $C_2H_5N.HCl$ pro 1 kg im Verlauf der ersten 10 Stunden, nach Gaben von 0.015 g innerhalb 24 Stunden zu Grunde gehen.

---

492. S. Gabriel und J. Weiner: Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Lab. No. DCCXXII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Juli.)

Vorliegende Untersuchung, welche die bei der Einwirkung des Phtalimidkaliums auf Trimethylenbromid entstehenden Verbindungen behandelt, bildet eine Fortsetzung der vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeiten über Derivate des Aethylamins und über Vinylamin[1]).

Wie bereits angedeutet wurde (S. 575), reagirt Trimethylenbromid ähnlich dem Aethylenbromid entweder mit einem oder mit 2 Mol. Phtalimidkalium. Die Umsetzung vollzieht sich in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben, welcher im Oelbade auf ca. 170° erhitzt wird, im Verlaufe von 1—1½ Stunden.

I. Trimethylendiphtalimid,

$$C_6H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.N:C_6H_4O_2,$$

wird aus einem Gemisch von 1 Mol. Trimethylenbromid mit 2 Mol. Phtalimidkalium in feinen, weissen Nadeln erhalten, welche bei 197 bis 198° schmelzen, sich schwer in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Alkohol, leichter in heissem Eisessig und nicht merklich in Wasser und Ligroïn lösen. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_4N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.26	68.28	—	pCt.
H	4.19	4.42	—	»
N	8.38	—	8.38	»

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XXI, 566, 1049 und vorangehende Mittheilung.

Die Diphtalylverbindung geht beim Erwärmen mit Kalilauge allmählich in Lösung, welche auf Zusatz von Salzsäure zu einem weissen, krystallinischen Brei gesteht; letzterer erwies sich nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure als

Trimethylendiphtalaminsäure, $C_3H_6(NH.CO.C_6H_4.CO_2H)_2$.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_6N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.62	61.44	—	pCt.
H	4.86	5.23	—	»
N	7.57	—	7.47	»

Das Silbersalz der Trimethylendiphtalaminsäure wird als weisse, schlammige Masse, welche allmählich in Prismen übergeht, erhalten, wenn man die Säure mit einer zu Lösung unzureichenden Menge Ammoniak übergiesst, abfiltrirt und das Filtrat mit Silbernitrat vermischt:

berechnet für $C_{19}H_{16}Ag_2N_2O_6$: 36.99, gefunden 37.13 pCt. Silber.

Die Säure zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt: sie beginnt von ca. 70° an sich zu verändern und schäumt bei ca. 123° stark auf. Aus ihrer Lösung in kochendem Wasser scheidet sich beim Erkalten wenig oder gar nichts aus, indem die Substanz offenbar durch Wasseraufnahme in ein Salz der Phtalsäure übergeht[1]); durch Kochen mit Salzsäure wird sie in Phtalsäure und Trimethylendiamin zerlegt.

Die nämliche Spaltung lässt sich am Trimethylendiphtalimid durch 2—3 stündige Digestion mit ca. 4 Th. rauchender Salzsäure bei 180 bis 200° bewerkstelligen; das wie üblich[2]) isolirte Trimethylendiaminchlorhydrat wurde dabei in grossen Prismen erhalten, durch das Platinsalz, $C_3H_{10}N_2.H_2PtCl_6$, identificirt (berechnet 40.16, gefunden 40.07 pCt. Pt) und überdies durch Zusatz von wässriger Pikrinsäure in das Trimethylendiaminpikrat[3]), $C_3H_{10}N_2.(C_6H_3N_3O_7)_2$, übergeführt, welches in schwerlöslichen, gelben, zugespitzten Blättchen ausfällt:

---

[1]) Aethylendiphtalaminsäure, $C_2H_4(NHCO.C_6H_4.CO_2H)_2$,

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_6$	Gefunden	
C	60.67	60.87	pCt.
H	4.50	4.86	»

welche sich auf analogem Wege aus dem Aethylendiphtalimid (diese Berichte XX, 2226) erhalten lässt, kann aus Wasser umkrystallisirt werden, ist also beständiger als die entsprechende Trimethylenverbindung. Die Säure krystallisirt in flachen, abgestumpften Nadeln.

[2]) Vergl. z. B. diese Berichte XX, 2226.

[3]) Bei dieser Gelegenheit sei angeführt, dass das Aethylendiaminpikrat, $C_2H_8N_2.2C_6H_3N_3O_7$, auf analogem Wege entsteht, schwerlösliche, spitzrhombische Blättchen bildet und bei ca. 233—235° unter Schäumen zu einer tiefrothen bis schwarzen Flüssigkeit schmilzt. (N berechnet 21.32, gefunden 21.62 pCt.)

	Berechnet für $C_{15}H_{18}N_8O_{14}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	33.83	33.84	—	pCt.
H	3.01	3.19	—	»
N	21.05	—	21.22	»

II. γ-Brompropylphtalimid, $CH_2Br . CH_2 . CH_2 . N : C_8H_4O_2$.

entsteht aus einem äquimolecularen Gemisch von Phtalimidkalium (187) und Trimethylenbromid (202); es zeigte sich jedoch, dass bei Anwendung eines derartigen Gemisches ausser dem erwünschten Körper stets beträchtliche Mengen des Trimethylendiphtalimids auftreten. Um die Bildung des ersteren zu begünstigen und die des letzteren erheblich einzuschränken, empfiehlt es sich, die Menge des Trimethylenbromids weit über den von der Theorie geforderten Betrag zu steigern; nach mehrfachen Versuchen erwiesen sich folgende Verhältnisse als zweckmässig.

70 g Phtalimidkalium werden mit 210 g Trimethylenbromid in einem Rundkolben (1 L) im Oelbade erhitzt, bis das Bromid ins Sieden geräth, d. h. auf ca. 170°; die Reaction vollzieht sich in 10—15 Min., was man an dem heftigen Aufkochen und dem Verschwinden der Blättchen des Kalisalzes erkennt; zur völligen Umsetzung wird noch ca. 3/4 Stunden auf 170° erhalten. Durch das homogene, zähflüssige Reactionsproduct leitet man, wenn es auf ca. 100° erkaltet ist, Wasserdampf und zwar so lange, als noch im Destillate Tröpfchen von unverändertem Trimethylenbromid erscheinen. Letzteres — es beträgt etwa 120 g — dient nach dem Abheben und Trocknen direct zu einer neuen Operation.

Das im Kolben verbliebene Oel erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallkuchen (über 100 g), welchen man abwäscht und in ca. 80 ccm siedendem Alkohol löst. Die Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft 75 g beträgt: er wird (am zweckmässigsten im Soxhlet'schen Extractor) mit Aether extrahirt, wobei etwa 6 g Trimethylendiphtalimid zurückbleiben. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ca. 63 g Brompropylphtalimid, welches zwar noch geringe Mengen Diphtalylverbindung enthält, für die später zu beschreibenden Umsetzungen jedoch hinreichend rein ist. Der für die Analyse bestimmte Antheil der Bromverbindung wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn gereinigt, schoss daraus in langen Nadeln an und schmolz bei 72—73°; sie löste sich nicht oder wenig in Wasser, schwer in Ligroïn, leicht in warmem Alkohol und Aether. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}NO_2Br$	Gefunden I.	II.	
C	49.25	49.27	—	pCt.
H	3.73	3.87	—	»
Br	29.85	—	29.72	»

Die Zerlegung des Brompropylphtalimids durch Schwefelsäure vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4O_2 : N . C_3H_6Br + 3H_2O = HBr + C_6H_4(CO_2H)_2 + OH . C_3H_6 . NH_2,$$

wenn man 10 g Bromverbindung mit 14 ccm englischer Schwefelsäure und 28 ccm Wasser 4—5 Stunden auf ca. 200° erhält. Die Reactionsmasse wird mit Wasser verdünnt, von der Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat durch Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit. Aus dem Filtrat vom Bariumsulfat entfernt man den Bromwasserstoff durch Kochen mit Silbercarbonat, filtrirt, fügt Salzsäure zum Filtrat, entfernt das ausgeschiedene Chlorsilber und dampft die Lösung auf dem Wasserbade völlig ein. Dabei verbleibt nicht ganz reines Oxypropylaminchlorhydrat als Syrup, welcher selbst nach längerem Verweilen im Exsiccator nicht erstarrt und desshalb nicht der Analyse unterworfen wurde. Man gewinnt aber ein schön krystallisirtes Gold- resp. Platinsalz der Base auf folgende Weise.

1 g des Syrups wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Platinchlorid in absolutem Alkohol vermischt; die Mischung gesteht zu einem hellgelben Krystallbrei, welchen man abfiltrirt, bei 100° trocknet und mit wenig Wasser übergiesst, wodurch er zum grössten Theil in Lösung geht. Zur filtrirten Lösung fügt man Alkohol, entfernt die geringe Mengen der dabei sich ausscheidenden Flocken und vermischt die Lösung mit Aether: es fällt nunmehr das

Platinsalz des γ-Oxypropylamins,

$$(OH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2)_2 H_2PtCl_6,$$

in hellgelben Krystallblättchen aus:

	Berechnet für $C_6H_{20}N_2O_2PtCl_6$	Gefunden I.	II.	
C	12.88	12.85	—	pCt.
H	3.57	3.66	—	»
Pt	34.70	—	34.24	»

Fällt man aus der wässrigen Lösung des Platinsalzes das Platin durch Schwefelwasserstoff aus und dampft das Filtrat völlig ein, so bleibt das salzsaure Oxypropylamin als Syrup zurück, welcher aber

auch jetzt nicht krystallisirt. Auf Zusatz von Goldchlorid zu einer nicht zu verdünnten Lösung des Chlorhydrates krystallisirt aus das

Goldsalz des γ-Oxypropylamins,

$(OH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2)HAuCl_4$;

berechnet für $C_3H_{10}NOAuCl_4$: 47.34, gefunden 47.23 pCt. Gold.

Die Krystalle des Goldsalzes gehören nach Messungen des Hrn. Privatdocenten Dr. A. Fock dem rhombischen System an:

»a : b : c = 0.4852 : 1 : ?

Beob. Formen: c = (001) 0 P, b = (010) ∞ $\breve{P}$ ∞, m = (110) ∞ P, n = (120) ∞ $\breve{P}$ 2.

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und von 2—4 mm Grösse. Als Randflächen wurden neben dem Brachypinakoïd b nur die beiden Prismen m und n beobachtet, so dass sich die Bestimmung der Constanten nicht vollständig ausführen liess.

	Beobachtet	Berechnet
m : m = 110 : $1\bar{1}0$ =	51° 46′	—
b : n = 010 : 120 =	46° 2′	45° 52′

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis.«

Spaltung des Brompropylphtalimids mit Bromwasserstoff.

Man erhitzt 70 g Bromverbindung 3—4 Stunden lang mit 70 ccm Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.49 auf 180 bis 200°, verdünnt das Reactionsproduct mit kaltem Wasser, filtrirt von der Phtalsäure ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, wobei der Rückstand anfänglich als bräunlicher Syrup und schliesslich als bräunliche, krystallinische Masse (55 g) erscheint. Letztere geht mit ca. 100 ccm absolutem Alkohol erwärmt grösstentheils in Lösung (A), während eine kleine Menge (ca. 2 g) eines weissen Pulvers ungelöst bleibt, welches aus bromwasserstoffsaurem Trimethylendiamin besteht, wie sich durch Ueberführung in das oben erwähnte Pikrat erkennen liess; die Bildung des Diamins ist begreiflicherweise auf die im angewandten Brompropylphtalimid noch vorhandenen geringen Mengen Trimethylendiphtalimid zurückzuführen. Die filtrirte, alkoholische Lösung (A) scheidet nach gehöriger Concentration feine, verfilzte Nadeln oder auf Zusatz von absolutem Aether Krystallblättchen ab; diese Anschüsse erwiesen sich nach dem Trocknen an der Luft, später bei 100° als

γ-Brompropylaminbromhydrat,

$BrCH_2.CH_2.CH_2.NH_2, HBr$:

	Berechnet für $C_3H_9NBr_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	16.48	16.95	—	—	pCt.
H	4.11	4.38	—	—	»
N	6.39	—	6.64	—	»
Br	73.07	—	—	73.30	»

Das Bromhydrat ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich, schmilzt bei 162° und giebt mit conc. Kalilauge übergossen ein stark aminartig riechendes Oel, offenbar die freie Base.

Das Pikrat der Base, $C_3H_6Br.NH_2$, $C_6H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich in schönen Krystallen ab, wenn man 1 g Bromhydrat mit einer Lösung von 1.2 g Natriumpikrat in 30 ccm Wasser versetzt und stehen lässt. Das entwässerte Salz schmilzt bei 125—127°, das wasserhaltige beginnt gegen 115° allmählich zu schmelzen und ist bei 125° verflüssigt. Die Analysen des Salzes ergaben:

	Berechnet für $C_9H_{11}BrN_4O_7$	Gefunden I.	II.	III.	
C	29.43	29.87	—	—	pCt.
H	3.00	3.27	—	—	»
N	21.80	—	21.73	—	»
$\frac{1}{2}H_2O$	2.39	—	—	2.46 pCt.[1])	

Ueber die Krystallform des γ-Brompropylaminpikrates theilt uns Hr. Dr. A. Fock Folgendes mit:

»Die Krystalle sind asymmetrisch

$$a : b : c = 0.8213 : 1 : 0.5219$$

$$\alpha = 92^0\ 37' \qquad A = 98^0\ 18'$$
$$\beta = 109^0\ 16' \qquad B = 110^0\ 45'$$
$$\gamma = 105^0\ 10' \qquad C = 107^0\ 3'$$

Beobachtete Formen: $b = (010)$, $m = (110)$, $n = (1\bar{1}0)$, $q = (011)$, $l = (0\bar{1}1)$.

Gelbgefärbte Krystalle von 1—2 mm Grösse meist tafelförmig nach dem Brachypinakoid. Von den Randflächen herrschen m und q vor, häufig sind dieselben nur allein ausgebildet.

	Beobachtet	Berechnet
$b : m = 010 : 110$	$= 41^0\ 48'$	—
$b : n = 0\bar{1}0 : 1\bar{1}0$	$= 63^0\ 12'$	—
$b : q = 010 : 011$	$= 56^0\ 30'$	—
$b : l = 0\bar{1}0 : 0\bar{1}1$	$= 69^0\ 42'$	—
$q : m = 011 : 110$	$= 53^0\ 30'$	—
$n : l = 1\bar{1}0 : 0\bar{1}1$	$= 64^0\ 25'$	$64^0\ 22'$
$m : l = 110 : 0\bar{1}1$	$= 93^0\ 6'$	93^0 —
$n : q = 1\bar{1}0 : 011$	$= 90^0\ 15'$	$90^0\ 12'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Hemiprisma m.«

Eine mit dem eben genannten γ-Brompropylaminpikrat isomeres Salz, lässt sich aus dem Allylamin auf folgende Weise bereiten.

[1]) Das Wasser wurde durch Erwärmen des Salzes auf 60—70° ausgetrieben.

Wässriges Allylamin wird mit Bromwasserstoffsäure abgesättigt, die Lösung verdunstet, der Salzrückstand mit überschüssiger, rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Gefässe 2 Stunden lang auf 100° erhitzt und dann in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockniss gebracht, wobei eine Krystallmasse (B) verbleibt. Letztere löst man in wenig Wasser und versetzt sie mit Natriumpikratlösung, wonach sich sehr bald gelbe, derbe, zugespitzte Krystalle von der Zusammensetzung eines Brompropylaminpikrates, $C_3H_6BrNH_2 . C_6H_3N_3O_7$, abscheiden:

	Berechnet für $C_9H_{11}BrN_4O_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	29.43	29.83	—	pCt.
H	3.00	3.68	—	»
Br	21.80	—	21.82	»

Das Salz krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 154° unter vorangehender Sinterung, ist mithin von dem oben erwähnten Isomeren verschieden. Nun kann der Uebergang des Allylamins in ein Brompropylamin nur im Sinne der Gleichungen:

I. $CH_2 : CH . CH_2 . NH_2 + HBr = CH_2Br . CH_2 . CH_2 . NH_2$
(γ-Brompropylamin)

oder

II. $CH_2 : CH . CH_2 . NH_2 + HBr = CH_3 . CHBr . CH_2 . NH_2$
(β-Brompropylamin),

stattgefunden haben; die Verschiedenheit der beiden Pikrate zeigt aber, dass die Reaction nicht nach Gleichung I verlaufen ist; somit drückt die Gleichung II den Vorgang aus, also ist das bei 154° schmelzende Salz als

β-Brompropylaminpikrat, $CH_3 . CHBr . CH_2 . NH_2$, $C_6H_3N_3O_7$,

und die mit B bezeichnete Salzmasse als

β-Brompropylaminbromhydrat, $CH_3 . CHBr . CH_2 . NH_2, HBr$,

anzusprechen.

Dass sich auf analogem Wege aus Allylamin und Jodwasserstoff eine jodirte Base, $C_3H_6J . NH_2$, gewinnen lässt, hat A. W. Hofmann bereits vor einigen Jahren [1]) beobachtet; die Base ist im Hinblick auf die vorangehend mitgetheilten Resultate als β-Jodpropylamin, $CH_3 . CHJ . CH_2 . NH_2$, aufzufassen.

Verhalten des γ-Brompropylamins gegen Kali.

Da sich β-Bromäthylaminbromhydrat durch Erwärmen mit Kalilauge unter Austritt von 2 Mol. Bromwasserstoff in Vinylamin [2]) ver-

[1]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Acad. d. Wiss. 1884, 1229.
[2]) Vgl. die vorangehende Abhandlung.

wandelt, so lag es nahe, auch das Verhalten des γ-Brompropylaminbromhydrates unter gleichen Bedingungen zu prüfen. Hierbei sei im Voraus bemerkt, dass für die nachstehenden Versuche statt des umkrystallisirten Bromhydrates ebenso zweckmässig ein rohes Product verwendet werden kann, wie es nach Verdunsten der vom Trimethylendiaminsalz abfiltrirten alkoholischen Lösung (A) in Form einer bräunlichen, krümligen Masse verbleibt.

11 g γ-Brompropylaminbromhydrat werden in ca. 20 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm Normalkalilösung, d. h. der äquimolecularen Menge, kalt versetzt; die Lösung reagirt darnach stark alkalisch, zeigt Amingeruch und giebt, wenn man sie in diesem Zustande stark ansäuert und mit Jodwismuthkaliumlösung versetzt, keine Fällung. Erwärmt man aber die alkalische Lösung in einer verschlossenen Flasche ½ Stunde auf 80°, so treten Erscheinungen ein, welche den beim Bromäthylamin beschriebenen durchaus analog sind. Die Lösung büsst ihre Alkalinität fast völlig ein, so dass jetzt schon 5 ccm Normalsäure zur Absättigung genügen, und giebt mit Jodwismuthkalium einen starken, zinnoberrothen, krystallinischen Niederschlag. Man übersättigt die Flüssigkeit nunmehr mit Alkali und destillirt unter gleichzeitigem Einleiten von Dampf so lange, als noch alkalisch reagirende Flüssigkeit übergeht. Die gesammelten Destillate erfordern ca. 30 ccm Normalsalzsäure zur Absättigung, d. h. es sind nur ca. 60 pCt. des angewandten Salzes in flüchtige Basen verwandelt, während der Rest anscheinend in Oxybasen übergegangen ist, welche mit Wasserdampf nicht flüchtig sind.

Die Destillate besitzen schwach aminartigen Geruch und zeigen nach der Neutralisation folgendes Verhalten:

Natriumpikratlösung erzeugt sofort eine gelbe, krystallinische, Jodwismuthkalium eine zinnoberrothe, pulvrige, Goldchlorid eine orangegelbe, krystallinische Fällung: dies sind Reactionen, welche dem salzsauren Allylamin nicht zukommen; Allylamin ist aber überhaupt nicht im Destillat vorhanden, da der neutralisirten Flüssigkeit die Fähigkeit abgeht, Bromwasser zu entfärben.

Dagegen enthält die Lösung zwei neue Basen, von denen die eine isomer, die andere polymer mit dem Allylamin ist, und welche auf folgendem Wege zu trennen sind.

Eine grössere Anzahl von neutralisirten Destillaten, welche man wie angegeben erhalten hat, werden zur Syrupsconsistenz auf dem Wasserbade eingeengt und dann im Scheidetrichter mit starker Kalilauge und festem Kali zerlegt; es hebt sich ein stark aminartig riechendes Oel an die Oberfläche, welches man zunächst mit festem Kali, dann mit metallischem Natrium trocknet und darauf destillirt. Dabei resultirt zunächst eine Fraction (N) von 65—80°, darnach steigt die Temperatur

sehr schnell bis auf 160°, worauf ein zweiter Hauptantheil (H) bei 160—167° überdestillirt; im Kolben verbleibt eine glasige, harzige Materie.

1. Fraction N (Siedep. 65—80°)

riecht scharf ammoniakalisch, raucht an der Luft, ist mit Wasser mischbar und verbindet sich unter Detonation mit Schwefelkohlenstoff. Angesichts der geringen verfügbaren Menge und der starken Hygroskopicität wurde von der Analyse der freien Base Abstand genommen und ihre Zusammensetzung aus der Analyse folgender Salze erschlossen.

1. Das Pikrat, $C_3H_7N.C_6H_3N_3O_7$, krystallisirt in derben, gelben Krystallnadeln oder -körnern vom Schmelzpunkt 166—167° aus, wenn man eine concentrirte Lösung der salzsauren Base mit gesättigter Natriumpikratlösung versetzt:

	Ber. für $C_9H_{10}N_4O_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	37.73	38.12	38.25	pCt.
H	3.50	3.85	3.71	»

2. Das Goldsalz, $C_3H_7N.HAuCl_4$, fällt als ein in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslicher, goldgelber Niederschlag aus, welcher aus farrnkrautähnlichen Krystallgebilden besteht; bei 80° getrocknet enthielt er

49.51 pCt. Au; berechnet 49.49 pCt.

3. Das Platinsalz, $(C_3H_7N)_2H_2PtCl_6$, schiesst aus nicht zu verdünnten Lösungen in zolllangen, orangegelben Nadeln an, enthält kein Krystallwasser, färbt sich beim Erhitzen zunächst dunkelorangeroth und schmilzt dann bei etwa 200—203° unter Bräunung, Schwärzung und starkem Aufschäumen:

	Ber. für $C_6H_{16}N_2PtCl_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	13.77	14.09	—	pCt.
H	3.06	3.24	—	»
Pt	37.09	—	37.14	»

Dass das Molekül der Base durch die Formel C_3H_7N, wie schon der Siedepunkt vermuthen liess, und nicht etwa durch ein Multiplum derselben zu geben ist, erhellt aus folgenden nach V. Meyer bei 100° ausgeführten Dampfdichtebestimmungen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für C_3H_7N
D	29.38	29.33	28.50

War hiernach die Moleculargrösse C_3H_7N festgestel't, so erübrigte es nur noch die Constitution zu ermitteln. Nun kommen, da

die Base durch Austritt von Bromwasserstoff aus γ-Brompropylamin entstanden ist, folgende 3 Formeln für sie in Betracht:

	I.	II.	III.
CH_2Br	CH_2	CH_2	CH_2
CH_2	CH	CH_2	CH_2
CH_2NH_2	$CH_2 . NH_2$	$CH . NH_2$	$CH_2 . NH$
γ-Brompropylamin	Allylamin	Amidotrimethylen	Trimethylenimin.

Von diesen ist I (Allylamin) ausgeschlossen, da die neutralisirte Base mit Jodwismuthkalium sowie Goldchlorid Fällungen giebt und Bromwasser nicht entfärbt (das entgegengesetzte Verhalten zeigt Allylamin); blieb nur noch die Wahl zwischen II und III, d. h. es war zu untersuchen, ob eine primäre oder eine secundäre Base vorliege. Um auf die primäre Natur zu prüfen, wurde die Isonitril- und die Senfölprobe angestellt: erstere ergab nur sehr schwachen Isonitrilgeruch, letztere versagte vollständig. Somit liegt ein negativer Beweis für die Formel des Trimethylenimins vor; die Entscheidung soll nach Beschaffung genügenden Materials durch Methylirung herbeigeführt werden.

2. Fraction H (Siedep. 160—167°)

riecht ebenfalls stark aminartig, ist mit Wasser mischbar, reagirt stark alkalisch und verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff unter starker Erhitzung zu einer harzigen Masse, welche mit Wasser übergossen ein weisses Pulver liefert. Dass die Base isomer mit dem Allylamin, wird schon durch nachstehende Analyse angedeutet, welche allerdings, da nur geringe Menge Substanz zur Verfügung stand, nicht scharf stimmt:

Ber. für $(C_3H_7N)x$		Gefunden
C	63.16	61.70 pCt.
H	12.28	12.39 »

Eine genauere Ermittelung der Formel gelang durch die Analysen der folgenden Salze:

1. Das Pikrat, $(C_6H_{14}N_2)2C_6H_3N_3O_7$, ist sehr schwer löslich, fällt aus der Lösung der freien oder neutralisirten Base auf Zusatz von Pikrinsäure oder Natriumpikrat sofort krystallinisch aus und schiesst aus einer grossen Menge kochenden Wassers in spitzen, gezahnten Krystallen an. Wird das Salz im Capillarrohr erhitzt, so beschlagen die Wandungen desselben bei ca. 190° mit einem gelben Anflug, und erst oberhalb 200°, bei ca. 210° schmilzt das Salz zu einer braunen, schaumigen Masse. Analyse:

Ber. für $C_{18}H_{20}N_8O_{14}$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	37.73	37.81	—	pCt.
H	3.50	4.06	—	»
N	19.58	—	19.34	»

2. Das Goldsalz, $C_6H_{14}N_2 . 2 HAuCl_4$, fällt als ziemlich schwerlösliches, goldgelbes Pulver aus, welches aus mikroskopischen Blättchen besteht: bei 80° getrocknet enthielt es

49.51 pCt. Gold; berechnet f. $C_6H_{16}N_2Au_2Cl_8$: 49.49 pCt.

3. Das Platinsalz, $C_6H_{14}N_2 . H_2PtCl_6$, scheidet sich in rothorangen, rhombischen Tafeln ab, bräunt sich oberhalb 200° und verwandelt sich bei ca. 215° in einen braunen Schaum. Das bei 80° getrocknete Salz hinterliess beim Verglühen:

36.81 pCt. Platin; berechnet f. $C_6H_{16}N_2PtCl_6$: 37.09 pCt.

Die Moleculargrösse der Base lässt sich aus folgenden, bei 190° ausgeführten Bestimmungen erschliessen:

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_6H_{14}N_2$
D	53.26	53.88	53.35	57

Das Molekül der Base ist hiernach doppelt so gross als das der niedrig siedenden Base und daher offenbar durch Zusammentritt von 2 Mol. Bromäthylamin unter Elimirung von 2 Bromwasserstoffen entstanden. Die Constitution der Base bleibt aufzuklären, nur soviel möge schon jetzt angeführt werden, dass sie zweifellos eine primäre Base ist, da sie — im Gegensatz zur niedrig siedenden Verbindung — sowohl die Senföl- wie die Isonitrilreaction mit voller Schärfe giebt.

---

493. Georg Eichelbaum: Ueber α-Benzylhomo-o-phtalsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXIII.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die folgenden Verbindungen wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel in der Absicht dargestellt, zum Benzylisochinolin resp. dessen Derivaten zu gelangen. Ich gebe im nachstehenden die erhaltenen Resultate, indem ich mir die Weiterführung der Arbeit vorbehalte.

Das als Ausgangsmaterial dienende Cyantoluol, nach der Vorschrift von Ernst L. Cahn[1]) bereitet, wird nach S. Gabriel und Richard Otto[2]) chlorirt und dann in das o-Cyanbenzylcyanid übergeführt. Die Ausbeute betrug 55 g Dicyanid aus 100 g Chlorid.

---

[1]) Inaugural-Dissertation »Ueber einige Oxyanthrachinone«. Berlin 1887.

[2]) Diese Berichte XX, 2222.

Die Benzylirung des *o*-Cyanbenzylcyanids lässt sich ähnlich der Methylirung in der Weise ausführen, dass man äquimoleculare Mengen Cyanbenzylcyanid und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung zusammenbringt, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$C_6H_4<^{CH_2CN}_{CN} + C_7H_7Cl + KOH = C_6H_4<^{CH(C_7H_7)CN}_{CN} + KCl + H_2O.$$

Es wurden zu dem Zwecke angewandt 5 g Cyanbenzylcyanid, 2 g alkoholisches Kali und 4 g Benzylchlorid. Wenngleich die Reaction nicht so heftig, wie die von Gabriel beschriebene Methylirung[1]) verläuft, so empfiehlt es sich doch, das Benzylchlorid langsam und unter geeigneter Abkühlung zuzusetzen. Die hellgelbe Lösung des Benzylcyanids wird beim Versetzen mit Kalilauge sofort dunkelgrün. Auf Zusatz des Benzylchlorids scheidet sich Chlorkalium ab, während sich Tropfen eines fast schwarzen Oeles am Boden sammeln. Die Reaction wird dadurch zu Ende geführt, dass man bis zum Aufhören der alkalischen Reaction am Rückflusskühler kocht. Sodann wird der Alkohol abdestillirt, Wasser hinzugegossen und das überschüssige Benzylchlorid mit Wasserdampf abgetrieben. Das im Kolben verbliebene Oel schüttelt man mit Aether aus. Beim Verdunsten desselben erstarrt es zu Krystallen, die durch Waschen mit Aether rein weiss werden und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen anschiessen. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	82.76	82.65	—	pCt.
H	5.17	5.41	—	»
N	12.06	—	12.35	»

die Verbindung ist mithin das gesuchte:

α-Benzylhomo-*o*-phtalonitril, $C_6H_4<^{CHC_7H_7.CN}_{CN}$.

Sie ist unlöslich in Wasser, in Alkalien und Säuren, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und sehr leicht in Benzol, aus dem es durch Ligroïn gefällt wird. Ebenso löst es sich in Chloroform und Aceton. Es schmilzt bei 109—110° und destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Durch Wasserdampf lässt es sich nicht übertreiben.

Benzylhomo-*o*-phtalamid, $C_6H_4<^{CH(C_7H_7)CONH_2}_{CONH_2}$,

wird erhalten, wenn man etwa 2 g des Nitrils in 4 — 5 ccm concentrirter Schwefelsäure löst, wobei sich keine erhebliche Wärmesteigerung bemerkbar macht, und die Lösung an einem mässig warmen Orte

[1]) Diese Berichte XIX, 2363.

stehen lässt. Die dickflüssige, hellgelbe Flüssigkeit wird darauf in Wasser gegossen, wobei sich sofort ein Gerinnsel bildet, das sehr bald zu einem weissen, mikrokrystallinischen Pulver erstarrt. Dieses schiesst aus wenig siedendem Alkohol in kleinen seidenglänzenden Blättchen an, deren Analyse nachfolgendes Resultat lieferte:

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	
C	71.7	71.65	—	pCt.
H	5.9	6.07	—	»
N	10.4	—	10.7	»

Der Körper ist demnach durch Aufnahme von 2 Molekülen Wasser aus dem Nitril entstanden. Er schmilzt unter Ammoniakentwickelung bei 224°, ist unlöslich in Wasser und Alkali, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Erhitzt man ihn, so tritt während des Schmelzens Ammoniak aus, er färbt sich dunkelroth, und es entsteht ein sehr bald erstarrendes Oel, in welchem vermuthlich das gesuchte Imid vorhanden ist. Doch lässt sich letzteres nicht reinigen. Hingegen gelang es, das

Benzylhomo-*o*-phtalimid, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_7H_7).CO\\CO\text{———}NH\end{matrix}$

auf folgendem Wege zu erhalten.

Durch Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler wird das Nitril kaum verändert. Digerirt man es hingegen mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 etwa 6 Stunden lang bei 100°, so zeigt schon das Aussehen der Krystallmasse, welche aus zolllangen, prachtvoll ausgebildeten Nadeln besteht, dass eine Einwirkung stattgefunden hat. Aus Eisessig oder wenig Alkohol umkrystallisirt, zeigen die Krystalle den Schmelzpunkt 176° und sieden unzersetzt bei über 300°. In Säuren sind sie nicht, in Alkalien mit gelber Farbe löslich und diese Lösung scheidet auf Zusatz von mehr Alkali ein gelbes Krystallpulver aus, welches offenbar aus dem Alkalisalz besteht. In Wasser, Aether, Chloroform, Aceton, Ligroïn ist der Körper nicht löslich, leicht löslich in Essigsäure, Alkohol und Benzol. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2N$	Gefunden I.	II.	
C	76.49	76.27	—	pCt.
H	5.17	5.3	—	»
N	5.57	—	6.09	»

Die Reaction hat nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_7H_7)CN\\CN\end{matrix} + 2\,H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_7H_7).CO\\CO\text{———}NH\end{matrix} + NH_3.$$

Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Das nämliche Imid lässt sich begreiflicherweise auch aus der im folgenden beschriebenen Benzylhomo-*o*-phtalsäure darstellen.

Benzylhomo-o-phtalsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_7H_7)CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ wird gewonnen durch Behandlung des Benzylhomophtalonitrils mit rauchender Salzsäure. Erhitzt man das Nitril (5 g) mit 20 ccm Salzsäure 4 — 5 Stunden bei 200 — 220°, so besteht der Rohrinhalt neben der klaren Flüssigkeit aus grossen, bernsteingelben, durchsichtigen Oeltropfen, die von der Flüssigkeit abfiltrirt werden. Diese Oeltropfen bedecken sich allmählich mit einer gelben, krystallinischen Schicht; kocht man sie einige Zeit am Rückflusskühler, so werden sie fest, bröcklich und lösen sich schliesslich ganz. Diese Lösung, deren Dampf einen angenehmen, geraniumähnlichen Geruch hat, wird filtrirt und scheidet beim Erkalten die freie Säure in Gestalt von kleinen Säulchen ab. Sie löst sich in Kalilauge mit etwas gelblicher Farbe und ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 154°, ihr Siedepunkt über 300°. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$	Gefunden
C	71.11	70.79 pCt.
H	5.18	5.3 »

Die Reaction ist nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_7H_7)CN\\CN\end{matrix} + 4\,H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_7H_7).CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + 2\,NH_3.$$

Die Säure löst sich in Alkohol und Benzol, woraus sie durch Ligroïn flockig gefällt wird und ist unlöslich in Aether und Chloroform.

Benzylchloroxyisochinoline.

Um von dem Benzylhomo-*o*-phtalimid zum Benzylchlorisochinolin zu gelangen, wurde das Imid nach Maassgabe der von S. Gabriel[1]) ausgeführten Versuche behandelt. Man schliesst 5 g des Imids mit etwa 15 ccm Phosphoroxychlorid ein und digerirt 5 — 6 Stunden bei 200°. Der Rohrinhalt besteht aus einer braunen Flüssigkeit, aus welcher das überschüssige Phosphoroxychlorid durch Eindampfen entfernt wird. Es hinterbleibt eine braune, harzige Masse, die nach dem Abkühlen langsam fest wird. Diese Masse wird zerrieben, zuerst mit heissem Wasser und sodann mit verdünnter Kalilauge ausgekocht. Selbst nach längerem Kochen löst sich darin nur ein ganz kleiner Theil, der sich dann durch Salzsäure als ein voluminöser, weisser krystallinischer Niederschlag fällen lässt. Das ungelöst bleibende wird gelb und bröcklich, hat beim Erwärmen ebenso wie der durch Salzsäure erzeugte

[1]) Diese Berichte XX. 1205.

Niederschlag einen eigenthümlichen, süsslichen Geruch und liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig farblose Nädelchen, die bei 234° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Die Analyse der letzteren ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}NOCl$	Gefunden I.	II.	III.	
C	71.24	71.4	—	—	pCt.
H	4.45	4.75	—	—	»
N	5.20	—	5.33	—	»
Cl	13.17	—	—	13.12	»

Der in Kalilauge unlösliche Antheil hat den Schmelzpunkt 195°, zeigt aber dieselbe procentuelle Zusammensetzung.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}NOCl$	Gefunden I.	II.	
C	71.24	71.29	—	pCt.
H	4.45	4.8	—	»
N	5.20	—	5.44	»

Es schienen mithin zwei Isomere vorzuliegen, welche nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{13}O_9N - OH + Cl = C_{16}H_{12}NOCl$$

entstanden sind und denen mithin die Formeln

$$\text{I.}\quad C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_7H_7):CCl \\ CO\text{———}NH \end{matrix}$$

$$\text{resp. II.}\quad C_6H_4 < \begin{matrix} CH(C_7H_7)CO \\ CCl\text{=====}N \end{matrix}$$

zukommen.

Dem in Alkali löslichen wird voraussichtlich die Formel I, dem unlöslichen die Formel II zuzuertheilen sein.

Ich versuchte hierauf vergeblich einen sauerstofffreien Körper aus dem Imid zu erzielen, indem ich statt des Phosphoroxychlorids eine Lösung von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid einwirken liess. Das Reactionsproduct liess sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren; ebenso gelang es nicht, es durch Destillation zu reinigen, da der Körper beim Erhitzen, selbst unter vermindertem Druck, sich vollständig zersetzte.

Die Versuche, das Benzylchloroxyisochinolin durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200° zu reduciren, blieben gleichfalls erfolglos.

494. C. Goedeckemeyer: Einwirkung von Phtalimidkalium auf einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXIV.]

(In der Sitzung am 23. Juli vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit erwähnte Hr. Professor S. Gabriel am Schlusse seiner Arbeit »über einige Derivate des Aethylamins«, dass ich eine Reihe von Aminabkömmlingen erhalten habe und demnächst beschreiben werde[1]).

Ich theile in Folgendem die Resultate meiner Untersuchungen mit.

1. *Phtalimidkalium und Chloraceton.*

Acetonylphtalimid, $CH_3COCH_2N:C_8H_4O_2$.

Erhitzt man ein inniges Gemenge von Phtalimidkalium und Chloraceton in einem Glaskolben mit aufsteigendem Kühlrohr 20 Minuten lang auf etwa 120° im Paraffinbade, so färbt sich die anfangs helle Masse dunkelbraun und erstarrt beim Erkalten zu einem festen Kuchen. Letzterer giebt an kochendes Wasser einen Körper ab, welcher beim Erkalten der Lösung in weissen Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkt 117° (uncorr.) krystallisirt. Die Substanz ist in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure ziemlich leicht, dagegen in Ligroïn fast gar nicht löslich.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Ber. für $C_{11}H_9O_3N$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.02	65.15	—	pCt.
H	4.43	4.57	—	»
N	6.90	—	7.33	»

In dem Acetonylphtalimid lässt sich die Anwesenheit der Carbonylgruppe des Acetonrestes sowohl mittelst Hydroxylamins, als auch Phenylhydrazins leicht nachweisen. Wenn man nämlich zur wässerigen Lösung von Acetonylphtalimid die berechnete Menge Hydroxylamin setzt und wenige Minuten kocht, so scheidet sich das Oxim, $CH_3C(NOH)CH_2N:C_8H_4O_2$ in kleinen, prismatischen Krystallen ab. Dieselben sind in kochendem Wasser fast gar nicht, schwer in Ligroïn und leicht löslich in Chloroform, Alkohol, ebenso in Natronlauge und Eisessig. Der Körper schmilzt bei 172° (uncorr.) und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	60.55	60.98	—	pCt.
H	4.59	4.83	—	»
N	12.84	—	12.93	»

[1]) Diese Berichte XXI, 575.

Durch Kochen mit der molecularen Menge Phenylhydrazin in wenig Essigsäure geht das Acetonylphtalimid in das Phenylhydrazon, $CH_3C(N_2HC_6H_5)CH_2N:C_8H_4O_2$ über, welches in kleinen, gelben, prismatischen Krystallen anschiesst, die kaum in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure, Benzol, Chloroform und Ligroïn löslich sind. Der Körper schmilzt bei 150—152° unter Zersetzung, wird aber auch schon beim längeren Erhitzen auf 100° zersetzt.

	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	69.63	69.38	—	pCt.
H	5.13	5.35	—	»
N	14.33	—	14.50	»

Auf verschiedene Weise versuchte ich nun, sowohl durch Kochen mit Kalilauge als auch Digeriren mit Salzsäure, das Acetonylphtalimid zu spalten in Phtalsäure und Amidoaceton, was mir aber nicht gelang, da die Zersetzung tiefer eingreift und unter den Reactionsproducten stets Ammoniak nachweisbar ist.

Das erwünschte Ziel glaubte ich aber zu erreichen, wenn es mir gelänge, das Imid zunächst durch Einführung von einem Molekül Wasser in $COOHC_6H_4CONH.CH_2COCH_3$, also die Acetonylphtalaminsäure überzuführen. Zu dem Ende wurde eine alkoholische Lösung von Acetonylphtalimid mit einem Molekül Kalilauge versetzt, worauf sich ein in Alkohol unlösliches, in Wasser lösliches Kaliumsalz abschied; der aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes durch Salzsäure abgeschiedene Körper schmolz bei 230° und zeigte auch im Uebrigen die Eigenschaften des Phtalimids. Die Vermuthung, dass das erhaltene Kaliumsalz nichts anderes als Phtalimidkalium sei, wurde durch nachstehende Analyse bestätigt:

	Ber. für $C_8H_4O_2NK$	Gefunden
K	21.08	20.85 pCt.

2. Phtalimidkalium und Bromacetophenon.

Erfolgreicher als die Versuche mit Chloraceton verliefen die mit Bromacetophenon (Phenacylbromid) angestellten.

Phenacylphtalimid, $C_6H_5COCH_2N:C_8H_4O_2$.

Bromacetophenon, nach Möhlau's Methode[1]) dargestellt, wurde mit der berechneten Menge Phtalimidkalium möglichst innig gemengt und etwa eine Stunde im Paraffinbade auf 150° erhitzt, wobei allmählich die ganze Masse fast vollständig erstarrte. Das Product kocht man mit Wasser aus und krystallisirt es aus Eisessig um, wo-

[1]) Diese Berichte XV, 2464.

durch kleine quadratische Tafeln vom Schmelzpunkt 167° (uncorr.) resultiren. Die Substanz löst sich in Essigsäure, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und ist fast unlöslich in Wasser oder Ligroin.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

Ber. für $C_{16}H_{11}NO_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72.45	72.30	—	pCt.
H	4.15	4.20	—	»
N	5.29	—	5.50	»

Kocht man die eisessigsaure Lösung des Phenacylphtalimids mit der molecularen Menge Phenylhydrazin, so entsteht das Phenylhydrazon des Phenacylphtalimids, $C_6H_5C(N_2HC_6H_5)CH_2N:C_8H_4O_2$, welches sich in feinen orangegelben Nadeln abscheidet, die nicht von Wasser, dagegen von den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig und Auswaschen mit absolutem Alkohol wird der Körper rein erhalten, schmilzt dann unter Zersetzung bei etwa 155° und ergab folgenden Stickstoffgehalt:

Ber. für $C_{22}H_{17}N_3O_2$		Gefunden
N	11.83	11.6 pCt.

Eine Spaltung des Phtalimidacetophenons in Phtalsäure und salzsaures Amidoacetophenon versuchte ich nun zunächst durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° zu bewirken, wobei aber wiederum, wie bei dem oben beschriebenen Acetonylphtalimid, die Zersetzung tiefer eingriff. Die Darstellung eines Zwischenproductes führte dagegen hierbei zu dem gewünschten Ziele.

Phenacylphtalaminsäure, $COOHC_6H_4CONH.CH_2COC_6H_5$.

Löst man Phenacylphtalimid in einem geringen Ueberschuss warmer alkoholischer Kalilauge, so wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Salzsäure eine aus kleinen Nadeln bestehende Fällung erhalten, welche in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Ammoniak, aber nicht in Wasser löslich ist. Aus Eisessig umkrystallisirt schmilzt die erhaltene Säure bei 160° (uncorr.) und lieferte bei der Verbrennung folgende Werthe:

Ber. für $C_{16}H_{13}NO_4$		Gefunden
C	67.84	68.14 pCt.
H	4.60	4.91 »

Die Säure bildet mit Silber und Kupfer schön krystallisirende Salze. Das Silbersalz wird dargestellt, indem man die Phenacylphtalaminsäure mit nicht genügender Menge Ammoniak übergiesst, filtrirt und zu diesem Filtrat Silbernitratlösung setzt. Das bei 80 bis 90° getrocknete Silbersalz ergab:

Ber. für $C_{16}H_{12}NO_4Ag$		Gefunden
Ag	27.69	27.83 pCt.

Die Phenacylphtalaminsäure wird durch einstündiges Kochen am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure vollständig in Phtalsäure und das

salzsaure α-Amidoacetophenon, $C_6H_5COCH_2NH_2 . HCl$

gespalten. Nach dem Erkalten des Gemisches filtrirt man die Phtalsäure ab, dampft das Filtrat ein und befreit durch mehrmaliges Aufnehmen in wenig Wasser, Filtriren (wobei sich das Filter von den Rändern aus ziegelroth färbt[1]) und Abdampfen von den letzten Spuren der Phtalsäure. Die salzsaure Base krystallisirt aus 98procentigem Alkohol in feinen weissen Nadeln und Blättchen, welche bei 188.5 (corr.) zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen, die Haut intensiv roth färben und mit Platinchlorid ebenso wie mit Pikrinsäure schön krystallisirende Salze geben.

Das Platindoppelsalz, $(C_6H_5COCH_2NH_2 . HCl)_2PtCl_4$, schmilzt unter Zersetzung bei etwa 210°, ist löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol, aus dem es in hellgelben Nadeln erhalten wird.

	Ber. für $(C_8H_{10}NO)_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt	28.93	28.81 pCt.

Das Pikrat, $C_6H_5COCH_2NH_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet lange, flache, gelbe Nadeln, die bei 175° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen. Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_8$	Gefunden
C	46.16	46.12 pCt.
H	3.29	3.55 »

Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Amidoacetophenons mit Ammoniak, so scheidet sich (wie auch vor einiger Zeit Erich Braun und Victor Meyer beobachtet haben[2]) ein voluminöser orangegelber Niederschlag ab, der aus heissem absolutem Alkohol rhombische Blättchen liefert, die bei 194—195° (uncorr.) schmelzen und in Salzsäure unlöslich sind. Krystallisirt man diesen, als Isoindol erkannten Körper aus Alkohol um, so werden die rhombischen Tafeln goldgelb und glänzend, aus Eisessig dagegen röthlich grau und matt erhalten.

Nach Ludwig Wolf[3]) ist Isoindol Diphenylpyrazin, Victor Meyer[4]) nennt dieselbe Verbindung Diphenylaldin. Beide verwerfen die ältere Formel C_8H_7N resp. $C_{16}H_{14}N_2$ und nehmen die Formel $C_{16}H_{12}N_2$ an, welche auch ich durch die Analyse bestätigt fand.

---

[1]) Vergl. auch diese Berichte XXI, 1273.
[2]) Diese Berichte XXI, 1278.
[3]) Diese Berichte XX, 432, Anmerkung.
[4]) Diese Berichte XXI, 19.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2$	Gefunden
C	82.75	82.76 pCt.
H	5.18	5.23 »

Eine weitere Untersuchung des Amidoacetophenons unterblieb mit Rücksicht auf die Veröffentlichungen von Erich Braun und Victor Meyer[1]).

3. Phtalimidkalium und Chloressigsäureäthylester.

Phtalylamidoessigsäureäthylester, $C_8H_4O_2:NCH_2COOC_2H_5$.

Moleculare Mengen von Phtalimidkalium und monochloressigsaurem Aethyl werden in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr etwa 2 Stunden lang im Paraffinbade auf ca. 150° erhitzt, worauf die erkaltete Masse zu einem festen Kuchen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder sehr viel kochendem Wasser von dem bei der Reaction entstehenden Chlorkalium gereinigt, bildet der Körper feine, lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 112—113° (uncorr.).

	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.80	61.75	—	pCt.
H	4.72	4.92	—	»
N	6.01	—	6.18	»

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Aether und Chloroform, wenig dagegen in kaltem Alkohol und Ligroïn. Nach sechsstündigem Kochen des Körpers mit viel Wasser am Rückflusskühler trat, entgegen den Beobachtungen von L. Reese[2]) keine Verseifung ein, die Substanz schied sich vielmehr beim Erkalten der Lösung wieder in schönen Nadeln unverändert ab. Derselbe Körper wurde von L. Reese aus phtalylamidoessigsaurem Silber und Jodäthyl erhalten und giebt genannter Forscher den Schmelzpunkt zu 104—105° an, während ich ihn 8° höher beobachtete.

Phtalylglycocolläthylester (1 g) wird, wenn man es mit concentrirter Salzsäure (4 ccm) etwa 1½ Stunden auf 200° im geschlossenen Rohr erhitzt, leicht in salzsaures Glycocoll, Phtalsäure und Aethylchlorid gespalten. Beim Erkalten erstarrt das Product zu einem dicken Krystallbrei, welchen man mit Wasser verdünnt; die abfiltrirte Lösung wird durch wiederholtes Eindampfen und Aufnehmen in wenig kaltem Wasser von Phtalsäure befreit, wonach man reines salzsaures Glycocoll erhält.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1269. — Eine ähnliche Unbeständigkeit wie das Amidoacetophenon zeigt das in der Methylengruppe phenylirte Amidoacetophenon d. i. das Desylamin $C_6H_5.CO.CH(NH_2).C_6H_5$, welches aus Bromacetophenon (Desylbromid) und Phtalimidkalium dargestellt werden kann und demnächst genauer beschrieben werden soll. S. Gabriel.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 242, 5.

Den Schmelzpunkt des aus Letzterem nach der gebräuchlichen Methode in Freiheit gesetzten Glycocolls fand ich (in Uebereinstimmung mit Curtius) bei 236° (corr.).

4. *Phtalimidkalium und Epichlorhydrin.*

Aequivalente Mengen Phtalimidkalium und Epichlorhydrin wurden auf ca. 120° erhitzt, wobei eine zähe, braune Masse entstand, die nur zum geringen Theil krystallinisch erhalten werden konnte, indem man mit Nitrobenzol auszog und die aus diesem Lösungsmittel ausgeschiedenen Krystalle nochmals aus Eisessig krystallisirte. Die Ausbeute war aber sehr gering, und alle Versuche, sie durch Innehalten verschiedener, theils höherer, theils niederer Temperaturen zu steigern, blieben erfolglos. Der in weissen Nadeln krystallisirende Körper schmilzt bei 204° (uncorr.), ist sehr löslich in Chloroform, etwas weniger in Alkohol oder Benzol und unlöslich in Wasser. Bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung erhielt ich Zahlen, die nahezu mit der angenommenen Formel übereinstimmten.

	Berechnet für $C_6H_4(CO)_2N.CH_2\overset{O}{\diagup\diagdown}CHCH_2$	Gefunden
C	65.02	64.89 pCt.
H	4.43	4.32 »

Als die vorliegende Substanz mit Salzsäure im Rohr gespalten und die neben Phtalsäure resultirende Base, das vermuthliche Epiamidohydrin, in das Pikrat verwandelt wurde, ergaben die Analysen des letzteren nachstehende überraschende Werthe:

	Berechnet für $CH_2OCHCH_2NH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	35.76	32.98	32.48	32.62	—	pCt.
H	3.31	3.42	3.22	3.38	—	»
N	18.54	—	—	—	21.0	»

Ber. für $CH_2NH_2CH(OH)CH_2NH_2.2C_6H_3N_3O_7$

C	32.84	pCt.
H	2.92	»
N	20.44	»

Die beobachteten Zahlen stimmen also auf das Pikrat eines Diamines $CH_2NH_2CH(OH)CH_2NH_2$, was mich veranlasste, die Einwirkung von Phtalimidkalium auf *α*-Dichlorhydrin zu untersuchen.

5. *Phtalimidkalium und α-Dichlorhydrin.*

Es wurden zwei Moleküle Phtalimidkalium mit 1 Mol. *α*-Dichlorhydrin im Paraffinbade auf 145—150° erhitzt, worauf sich das Gemisch unter plötzlichem Aufschäumen grösstentheils umsetzte. Nach

15—20 Minuten war die Reaction vollendet und ein fester Kuchen entstanden, der, nach dem Auskochen mit Wasser, aus Eisessig in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 205° (uncorr.) krystallisirte. Die erhaltene Verbindung ist vollständig mit dem aus Epichlorhydrin in weit geringerer Menge und offenbar in Folge eines vorangegangenen Zerfalles des Letzteren entstandenen Körper identisch. Die Analysen bewiesen nunmehr, das ich reines

β-Oxytrimethylendiphtalimid,

$CH_2(NC_8H_4O_2)CH(OH)CH_2(NC_8H_4O_2)$

in Händen hatte.

	Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.14	65.07	—	pCt.
H	4.00	4.29	—	»
N	8.00	—	8.03	»

Oxytrimethylendiphtalaminsäure,

$CH:(OH)(CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H)_2$.

Kocht man die Diphtalverbindung mit der berechneten Menge (2 Mol.) wässriger Kalilauge bis zur vollständigen Lösung, verdünnt mit Wasser, setzt dann Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu und filtrirt schnell von Spuren Harz ab, so fällt alsbald eine Säure in feinen weissen Nadeln aus, die über Schwefelsäure getrocknet werden. Man erhält so ein äusserst hygroscopisches Product, das schon verharzt beim Versuch es umzukrystallisiren. Bei etwa 120° schmilzt die Säure, giebt beim weiteren Erhitzen auf 128° das addirte Wasser wieder ab, um abermals fest zu werden und schliesslich bei etwa 205° wie das Ausgangsmaterial zu schmelzen. Wegen der starken Hygroscopicität der freien Säure wurde nur das schön krystallisirende Silbersalz analysirt.

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_7Ag_2$	Gefunden
Ag	35.92	35.70 pCt.

β-Oxytrimethylendiamin(α-Diamidohydrin-)chlorhydrat,

$CH_2NH_2CH(OH)CH_2NH_2.2HCl$

wird erhalten, wenn man die eben genannte Säure mit Salzsäure eindampft, oder auch β-Oxytrimethylendiphtalimid mit Salzsäure 2 Stunden lang auf 165° erhitzt, wobei sich beide Körper in Phtalsäure und das salzsaure Oxytrimethylendiamin spalten. Letzteres bildet eine hygroskopische, in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol oder Aether aber unlösliche Substanz, die aus verdünntem Alkohol in kleinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 184.5° (corr.) krystallisirt.

Eine Chlorbestimmung gab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_3H_{12}N_2OCl_2$	Gefunden
Cl	43.55	43.46 pCt.

Mit Pikrinsäure erhält man aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates ein in schönen gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat, das bei 230° (uncorr.) unter Zersetzung schmilzt und nach den schon oben verzeichneten Analysen folgende Formel hat:

$$CH_2NH_2CHOHCH_2NH_2 . 2C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Auf Zusatz von Platinchlorid zu dem in Salzsäure oder auch verdünntem Alkohol gelösten Chlorhydrat fällt ein in langen orangen Nadeln krystallisirendes, in kaltem Wasser lösliches, dagegen in Alkohol und Aether unlösliches Platindoppelsalz, das sich bei etwa 240° zersetzt. Bei den Analysen dieses mehrfach durch Umkrystallisation gereinigten Platinsalzes erhielt ich folgende Werthe:

Ber. für $C_3H_{12}N_2OCl_2 . PtCl_4$		Gefunden I.	II.	III.	
C	7.2	7.18	—	—	pCt.
H	2.4	2.50	—	—	»
N	5.6	—	5.70	—	»
Pt	39.0	—	—	39.01	»

Hr. Dr. A. Fock war so liebenswürdig, dieses Platinsalz auf seine krystallographischen Eigenschaften hin zu untersuchen, wobei er folgende Resultate erhielt:

»Die Krystalle sind rhombisch

$$a : b : c = 0.7878 : 1 : 1.1736.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (110), \infty P, c = (001), OP \text{ und } q = (011), \breve{P}_{\infty}.$$

Kleine prismatische Krystalle von unvollkommener Ausbildung. Die meisten Individuen sind von Hohlräumen durchsetzt; das Doma (110) tritt nur an einzelnen Krystallen auf.

	Beobachtet	Berechnet
m : m	= 110 : $\bar{1}$10 = 76° 30′	—
q : q	= 011 : 0$\bar{1}$1 = 99° 6′	—
q : m	= 011 : 110 = 62° 4′	61° 54′.

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Prisma, deutlich nach der Basis. Ebene der optischen Axen = Basis.

Durch jede der Prismenflächen tritt eine Axe aus und zwar unter geringem Winkel gegen die zugehörige Normale.

Nähere optische Untersuchungen wegen der Unvollkommenheit des Materiales nicht durchführbar.«

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Goldchlorid ein in schönen Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Goldsalz. Auf Zusatz von Ferrocyankalium entsteht ein sehr schwer lösliches krystallinisches Ferrocyanat von grünlich weisser Farbe, welches

sich bei etwa 260° schwärzt; eine Eisenbestimmung ergab folgenden Werth:

Ber. für $C_3H_{10}N_2O.(H_4FeC_6N_6)_2$		Gefunden
Fe	14.14	14.14 pCt.

Das salzsaure Oxytrimethylendiamin (Diamidohydrin) ist bereits von A. Claus [1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Dichlorhydrin erhalten worden; das Salz war jedoch unter diesen Umständen mit salzsaurem Glycidamin und Salmiak vermischt und seine Reinigung gelang nur einmal mit äussersten Schwierigkeiten, weshalb genannter Forscher keine diesen interessanten Körper charakterisirenden Eigenschaften angeben konnte.

---

495. Martin Freund und Edward Gudeman: Ueber Derivate des Tetramethylens.

[Aus dem I. chem. Univ.-Lab. No. DCCXXV.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Freund.)

Nachdem A. W. Hofmann [2]) gezeigt hat, dass das Benzamid unter dem Einfluss einer alkalischen Bromlösung in Anilin übergeht, schien es nicht ganz ohne Interesse zu untersuchen, ob Amide von Carbonsäuren anderer Kohlenstoffringe bei gleicher Behandlungsweise in Amine verwandelt werden können. Wir haben zu diesem Zweck das Amid der Tetramethylencarbonsäure

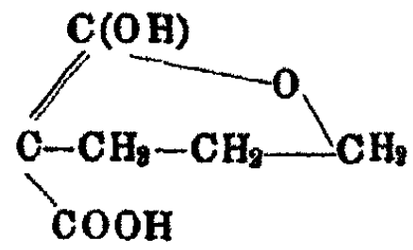
$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ CH_2-CH-COOH \end{array}$$

bereitet, welche im Jahre 1883 von W. H. Perkin (jun.) [3]) dargestellt worden ist; aber trotz aller Modificationen der Reactionsbedingungen ist es uns nicht gelungen die erhoffte Umsetzung zu beobachten. Dieses ungünstige Resultat hat uns nicht allzusehr überrascht, da, wenn auch die Tetramethylencarbonsäure sonst sich völlig wie eine gesättigte Säure verhält, Perkin merkwürdigerweise nicht im Stande war, das freie Tetramethylen daraus zu erhalten [4]). Neuerdings hat nun

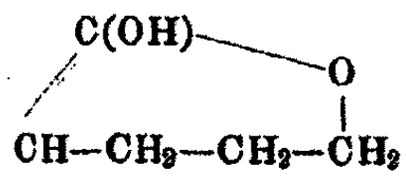
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 36.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2737.
[3]) Diese Berichte XVI, 1793.
[4]) Journ. chem. soc. 1887, 229.

A. Michael[1]) in seiner Abhandlung über die Constitution des Natriumacetessigesters für die Tetramethylendicarbonsäure die Formel



aufgestellt. Dieselbe erscheint nach der von Perkin [2]) vorgeschlagenen Nomenclatur somit als Hydroxydihydrohexoncarbonsäure. Der Monocarbonsäure muss dann folglich die Formel



zukommen. Bei einer solchen Auffassung kann es nicht Wunder nehmen, wenn die Ueberführung in den Kohlenwasserstoff resp. das Amin nicht von Statten geht. Gegen eine derartige Constitution spricht aber eine Reihe von Erscheinungen, welche Perkin bereits beobachtet hat; so wird beispielsweise die Monocarbonsäure weder von Brom noch von Bromwasserstoff angegriffen; ferner wird bei der Destillation ihres Calciumsalzes mit ameisensaurem Kalk der entsprechende Aldehyd in glatter Reaction gebildet [3]).

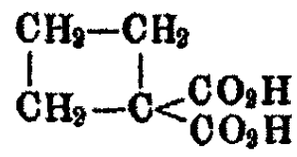
Wir haben es mit Rücksicht auf diese Constitutionsfrage für nützlich erachtet, die Eigenschaften der Säure etwas näher zu studiren. Aber auch die von uns angestellten Versuche sprechen gegen die Michael'sche Auffassung. Das Ammoniumsalz, gewonnen durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Säure, geht beim Erhitzen auf 200° unter Wasserabspaltung in das Amid über, welches bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid das entsprechende Nitril liefert. Letzteres nimmt bei der Reduction mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung 4 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in ein primäres Amin. Ein Gemenge der freien Säure mit absolutem Alkohol wird beim Sättigen mit Salzsäure leicht ätherificirt; mit Phosphorchlorid digerirt, geht die Säure in ihr Chlorid über, welches leicht in das Anhydrid übergeführt werden kann.

Alle diese Reactionen sind bei Annahme der Michael'schen Formel unerklärlich, während man sie leicht versteht, wenn man die Verbindung als Tetramethylencarbonsäure auffasst. So lange also

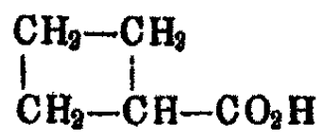
---

[1]) Journ. f. pract. Chem. 1888, 500.
[2]) Journ. chem. soc. 1887, 705.
[3]) Journ. chem. soc. 1887, 238.

nicht weitere Beweise erbracht sind, ist der durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester entstehende Körper als der Aether einer Säure von der Formel



aufzufassen, und der durch Abspaltung von Kohlensäure hieraus gewonnenen Verbindung kommt somit die Constitution



zu.

Darstellung der Tetramethylencarbonsäure.

Die Darstellung der Säure erfolgte im Wesentlichen nach den Angaben Perkin's, indem man 1 Mol. Malonsäureäther 1 Mol. Trimethylenbromid und 2 Atome Natrium in alkoholischer Lösung aufeinander reagiren liess. Der erhaltene Dicarbonsäureäther wurde verseift, die Säure in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand ohne weitere Reinigung der Destillation unterworfen. Auf diese Weise wurden etwa 8 pCt. der theoretischen Ausbeute an Monocarbonsäure erhalten.

Tetramethylencarbonsäureamid,

$$CH_2-CH_2-CH_2.CH-CONH_2.$$

Leitet man trockenes Ammoniakgas in die Monocarbonsäure ein, so entsteht nach einiger Zeit eine weisse Salzmasse, welche das Ammoniumsalz vorstellt. Wird letzteres in Einschlussröhren 7 bis 8 Stunden auf etwa 230—250° erhitzt, so geht bei der Destillation des Reactionsproductes bei circa 240° ein schöner weisser Körper über, welcher aus concentrirter alkoholischer Lösung in Blättchen vom Schmelzpunkt 138° erhalten wird. Die Ausbeute beträgt etwa 50 bis 60 pCt. Der Körper ist in Wasser, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich und lässt sich sublimiren. Die Analysen führten zu der Formel C_5H_9NO.

0.2 g Substanz gaben 0.1676 g Wasser, 0.4431 g Kohlensäure.
0.1781 g Substanz 21.2 ccm Stickstoff, bei 20° C. und 756.8 mm Barometer.

	Berechnet für C_5H_9NO	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	60.60	60.45	—	pCt.
H	9.09	9.30	—	»
N	14.14	—	14.43	»

Einwirkung von Brom und Alkali auf das Amid.

Wenn auch die angestellten Versuche resultatlos verliefen, so sollen dieselben dennoch, um vielleicht späteren Bearbeitern Zeit und Mühe zu ersparen, kurz beschrieben werden. Hierbei sei erwähnt, dass, wie wir einer Privatmittheilung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann entnehmen, es bisher nicht gelungen ist, die Amide ungesättigter Säuren von der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ in Amine überzuführen.

1. 10 g Amid (1 Mol.) wurden mit 16.2 g Brom (1 Mol.) übergossen; das Amid löst sich dabei unter starker Wärmeentwickelung schnell auf. Zu der Flüssigkeit wurde so lange 10 procentige Kalilauge hinzugesetzt, bis die rothe Farbe verschwunden war und das Gemisch sodann in 30 procentige Kalilauge eingetragen. Bei der Destillation machte sich ein starker Isonitrilgeruch bemerkbar; doch liess sich beim Verdampfen der verdünnten Salzsäure, welche als Vorlage gedient hatte, nur etwas Chlorammonium nachweisen.

2. Der Versuch wurde hierauf nach der von Hoogewerff und van Dorp [1]) vorgeschlagenen Modification in der Weise wiederholt, dass man das Amid direct mit der Auflösung von Brom in Alkali behandelte. Auch hier wurde nur das Auftreten von Salmiak beobachtet.

3. Bei einem dritten Versuch wurde das braune Oel, welches sich bei Zusatz von verdünnter Kalilauge zur Bromlösung gewöhnlich ausscheidet, von der Flüssigkeit getrennt und mit concentrirtem Alkali in der Kälte behandelt. Dabei verwandelte es sich in schöne, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 138°, welche also nichts anderes als unverändertes Amid waren.

4. Ein vierter Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Nachdem 5 g Amid in 8 g Brom unter Eiskühlung gelöst worden waren, fügte man einen grossen Ueberschuss 10procentiger Kalilauge zu dem Gemisch und destillirte schnell. Dabei ging zuerst Ammoniak, später etwas Isonitril und endlich eine geringe Menge von einer Base über, welche stark alkalisch reagirte und die Isonitrilreaction gab. Die vorgelegte Salzsäure hinterliess beim Verdunsten ein Salzgemisch, welches durch wiederholte Behandlung mit Alkohol vom Salmiak befreit wurde. Das in Alkohol lösliche Salz wurde in die Platinverbindung verwandelt und analysirt.

	Berechnet für		Gefunden	
Platinsalmiak		$[(C_4H_7)NH_2 . HCl]_2PtCl_4$	I.	II.
Pt	44.17	35.56	38.66	38.14 pCt.

Das Salz war somit noch mit Salmiak verunreinigt, doch reichte die vorhandene Substanz zu weiterer Trennung nicht aus.

---

[1]) Rec. trav. chim. 6, 373.

5. Nachdem Versuche, durch Einwirkung von 2 Mol. Amid auf 1 Mol. Brom zu einem Harnstoffderivat zu gelangen, sich ebenfalls erfolglos erwiesen hatte, wurden die Arbeit nach dieser Richtung hin aufgegeben.

Tetramethylencarbonsäurenitril,

$$\overline{CH_2—CH_2—CH_2—CH}—CN.$$

5 g Amid wurden mit einem Ueberschuss von Phosphorsäureanhydrid (12 g) aus einer Retorte destillirt und das übergehende Oel fractionirt. Man gewinnt so eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 150°, (uncorr.), welche beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwickelung in das Salz der Tetramethylencarbonsäure übergeht. Die Analysen ergaben Folgendes:

0.1858 g Substanz gaben 0.1450 g Wasser, 0.5028 g Kohlensäure.

	Berechnet für C_5H_7N	Gefunden
C	74.07	73.78 pCt.
H	8.64	8.66 »

Die Dampfdichtebestimmung wurde nach der Meyer'schen Methode ausgeführt.

0.02 g Substanz gaben 6.1 ccm bei 764 mm und 25° C.

Berechnet für C_5H_7N	Gefunden
40.5	41.0

Tetramethylencarbonsäureäthyläther,

$$\overline{CH_2—CH_2—CH_2—CH}—CO_2C_2H_5.$$

Dieser Körper ist bereits von Perkin[1]) aus dem Silbersalz der Säure mittelst Jodäthyl dargestellt worden. Wir haben ihn in folgender Weise bereitet: 5 g Säure wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, welches mit Aether ausgezogen und dann fractionirt wurde. Wir haben den Siedepunkt bei 159—162° beobachtet, während ihn Perkin bei 148—155° angiebt.

0.1936 g Substanz gaben 0.1665 g Wasser, 0.4646 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$	Gefunden
C	65.62	65.44 pCt.
H	9.38	9.55 »

Tetramethylencarbonsäurechlorid,

$$\overline{CH_2—CH_2—CH_2—CH}—COCl.$$

6 g Säure wurden mit 3 g Phosphortrichlorid in einem Siedekölbchen erhitzt. Nach öfterem Fractioniren wurde so ein farbloses, an der

[1]) Journ. chem. soc. 1887, 12.

Luft stark riechendes Liquidum vom Siedepunkt 142—143° erhalten. Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.5186 g Substanz gaben 0.6342 g Chlorsilber.

Berechnet für C_5H_7OCl		Gefunden
Cl	29.95	30.44 pCt.

Tetramethylencarbonsäureanhydrid,

$$[CH_2-CH_2-CH_2-CH-CO]_2O.$$

3 g des Säurechlorides wurden mit 6 g des Natriumsalzes gemischt und der Destillation unterworfen. Die Reaction ist sehr heftig. Nach zweimaligem Fractioniren siedete die Flüssigkeit bei 160°.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0.2001 g Substanz gaben 0.1422 g Wasser, 0.4818 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$		Gefunden
C	65.93	65.67 pCt.
H	7.69	7.89 »

Tetramethylencarbonanilid,

$$CH_2-CH_2-CH_2-CH-CONHC_6H_5.$$

Wird das Säureamid mit Anilin bis zur Beendigung der Ammoniakentwickelung unter Rückfluss gekocht und das Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure behandelt, so scheidet sich ein Körper aus, der aus Alkohol in langen, spitzen Nadeln, Schmelzpunkt 111°, krystallisirt. In kaltem Wasser ist er nicht, in heissem etwas löslich.

0.1892 g Substanz ergaben 0.1341 g Wasser, 0.5200 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$		Gefunden
C	75.43	75.05 pCt.
H	7.43	7.87 »

Tetramethylenmethylamin (Tetramethylenylamin),

$$CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH_2-NH_2.$$

Wenn man das Säurenitril $(CH_2)_3=CH-CN$ (4 g) in absolutem Alkohol (30—40 ccm) löst und in diese Lösung Natrium (8 g) allmählich einträgt, so wird Wasserstoff addirt und das entsprechende Amin gebildet. Zur Isolirung desselben leitet man Dampf durch das Reactionsproduct, fängt das Destillat in Salzsäure auf und dampft letztere zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit Alkohol extrahirt, um Spuren von Salmiak zu entfernen, und der Auszug eingedampft. Das neue Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Durch Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung wird es prachtvoll krystallisirt gewonnen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 234—236°. Die Analyse lieferte den Beweis, dass durch die starke

Reduction eine Sprengung des Ringes nicht eingetreten ist. In diesem Falle wäre die Bildung eines Amins der fünften Reihe zu erwarten gewesen.

0.2020 g Substanz gaben 0.1828 g Wasser, 0,3640 g Kohlensäure.
0.2000 g Substanz gaben 19.4 ccm Stickstoff bei 20° und 761 mm Bar.
0.5002 g Substanz gaben 0.5838 g Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_5H_{11}NH_2 . HCl$	für $C_5H_9NH_2 . HCl$	I.	II.	III.	
C	48.58	49.38	49.15	—	—	pCt.
H	11.33	9.88	10.05	—	—	»
N	11.33	11.51	—	11.82	—	»
Cl	28.74	29.26	—	—	28.97	»

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates fällt ein schön krystallisirtes Doppelsalz.

0.3720 g Substanz gaben 0.1257 g Platin.

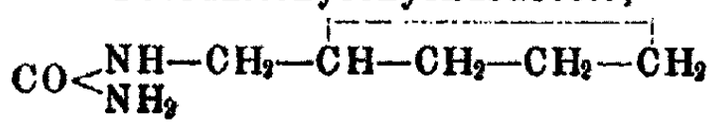
	Ber. für $(C_5H_9NH_2 . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	33.85	33.79 pCt.

Aus dem Chlorhydrat wurde die freie Base in der Weise gewonnen, dass man das trockene Salz mit Aether überschichtete und concentrirte Kalilauge zufliessen liess. Die ätherische Lösung wurde dann noch mit festem Kali getrocknet und fractionirt. Das freie Amin ist ein stark basisch riechendes Oel, welches alkalisch reagirt, bei 82—83° siedet und an der Luft Kohlensäure anzieht.

Das Tetramethylenmethylamin ist isomer mit dem Piperidin, welches bei 106° siedet, mit dem Aethylallylamin von Kinne[1]), dessen Siedepunkt bei 84° liegt, mit dem Valerylamin von Wurtz[2]) und dem α-Allyläthylamin von Gal.[3])

Um Verwechselungen zu vermeiden, schlagen wir für den Rest $[CH_2—CH_2—CH_2—CH—CH_2]$ den Namen »Tetramethylenyl« vor. Die beschriebene Base ist dann »Tetramethylenylamin«.

Tetramethylenylharnstoff,



$$CO<^{NH—CH_2—CH—CH_2—CH_2—CH_2}_{NH_2}$$

Zur weiteren Charakterisirung des Amins wurden einige Derivate desselben hergestellt. Gleiche Quantitäten von der salzsauren Base und von Kaliumcyanat wurden in Wasser gelöst, zur Trockne ein-

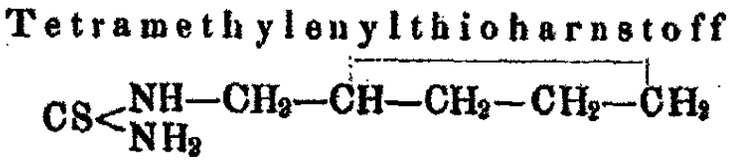
[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 261.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 89.
[3]) Jahresbericht 1873, 333.

gedampft, der Rückstand nochmals in Wasser gelöst und wiederum eingekocht. Nimmt man den Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol auf, so scheiden sich beim Erkalten lange schuppige Nadeln ab, die sich leicht in heissem, etwas in kaltem Wasser lösen und bei 116° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1780 g Substanz 0.1540 g Wasser, 0.3655 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2O$	Gefunden
C	56.25	56.01 pCt.
H	9.37	9.60 »

Tetramethylenylthioharnstoff,



1 g des salzsauren Amins wurden mit 1.5 g Rhodanammonium in Alkohol gelöst; die Lösung wurde 12 Stunden im Sieden erhalten und dann zur Trockne verdampft. Durch Ausziehen mit absolutem Alkohol wurde der Harnstoff in Lösung gebracht, während der Salmiak zurückbleibt. Der Rückstand des alkoholischen Filtrats wird zur Entfernung von nicht in Reaction getretenem Rhodanammonium alsdann mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und dann aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Feine Nadeln vom Schmelzpunkt 67° bis 68°.

Die Analysen lieferten folgendes Ergebniss:

0.2000 g Substanz gaben 0.3649 g Kohlensäure, 0.1513 g Wasser.

0.3471 g Substanz gaben 0.5549 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_6H_{12}NS$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	50.00	49.75	—	pCt.
H	8.33	8.40	—	»
S	22.22	—	21.95	»

496. R. Brömme: Ueber einige Amidoderivate des *m*-Xylols.

[Aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin No. DCCXXVI.]

(Eingegangen am 10. August.)

Für die folgenden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel angestellten Versuche diente als Ausgangsmaterial *m*-Xylylbromid, $CH_3C_6H_4CH_2Br$, welches nach den Vorschriften von Schramm[1]), Radziscewski und Wispek[2]) dargestellt wurde, indem man im Sonnenlicht in 1 Molekül siedendes *m*-Xylol 2 Moleküle Brom eintropfen liess, das Reactionsproduct fractionirte und den bei 215° siedenden Antheil sammelte. Letzterer ist eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft bald grün und braun wird, die Augen und Schleimhäute der Nase stark afficirt. Die Ausbeute an *m*-Xylylbromid betrug circa 75 pCt. der theoretischen Menge.

Darstellung des *m*-Xylylphtalimids, $CH_3C_6H_4CH_2.N:(CO)_2C_6H_4$.

m-Xylylbromid und Phtalimidkalium werden, entsprechend den Angaben von S. Gabriel[3]) und H. Strassmann[4]) in gleichen Mengen innig vermischt und im Paraffinbad allmählich auf 180—200° eine Stunde lang im Kölbchen erhitzt. Das geschmolzene Product zieht man mit kochendem Wasser aus und bläst mit Wasserdampf das unangegriffene *m*-Xylylbromid ab. Der ungelöste Antheil, *m*-Xylylphtalimid, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, weissen, sechsseitigen Nadeln, die in Aether, Chloroform und Alkali leicht löslich sind und bei 117—118° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{16}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	76.49	76.33 pCt.
H	5.17	5.21 »
N	5.57	5.69 »

m-Xylylphtalaminsäure, $C_8H_9.NH.COC_6H_4CO_2H$.

m-Xylylphtalimid wurde längere Zeit mit der berechneten Menge Natronlauge gekocht und der entstandenen Lösung Salzsäure zugesetzt; es fiel eine anfangs weiche, kittähnliche, beim Erkalten fest werdende Masse aus, welche aus heissem Alkohol, Aether oder Eisessig in fein verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt 131° anschiesst und aus

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1278.
[2]) Diese Berichte XV, 1745; XVIII, 1282.
[3]) Diese Berichte XX, 2225; XXI, 556.
[4]) Diese Berichte XXI, 576.

Xylylphtalaminsäure besteht. Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_3$	Gefunden
C	71.37	71.12 pCt.
H	5.57	5.82 »

Digerirt man die Säure mit Ammoniak, verdunstet die überschüssige Base, filtrirt und versetzt mit Silbernitrat, so erhält man das Silbersalz, $C_{16}H_{14}NO_3Ag$, als weissen, in kochendem Wasser leicht löslichen Niederschlag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	28.74	28.52 pCt.

Die ammoniakalische Lösung der *m*-Xylylphtalaminsäure giebt mit Kupfersulfat ein in heissem Wasser wenig, in verdünnten Säuren leicht lösliches, schön blaugrün gefärbtes Salz.

Spaltung des *m*-Xylylphtalimids mit concentrirter Salzsäure.

15 g *m*-Xylylphtalimid werden mit 50—60 ccm concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr 1—2 Stunden auf 180—200° erhitzt. Der entstandene Krystallbrei wird mit kaltem Wasser versetzt, die abgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, filtrirt die noch ausgeschiedene Phtalsäure und dampft bis zur Krystallhaut ein, wonach sich *m*-Xylylaminchlorhydrat, $CH_3C_6H_4CH_2NH_2 . HCl$, in derben, weissen, rhombischen Krystallen ausscheidet. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol tritt das Salz in feinen, verzweigten Nadeln auf. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Ber. für $C_8H_{12}NCl$	Gefunden
Cl	22.54	22.38 pCt.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Salzes mit festem Alkali, so scheidet sich *m*-Xylylamin, $CH_3C_6H_4CH_2NH_2$, als dunkelbraun gefärbte Oelschicht ab. Diese wird mit Aether aufgenommen und mit festem Alkali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers und nach mehrfacher Fractionirung gewinnt man das *m*-Xylylamin als eine wasserhelle, schwach lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 201—202° bei 753 mm Barometerstand. Das *m*-Xylylamin mischt sich leicht mit Aether und Alkohol, zeigt stark basischen Geruch, zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an und erstarrt dabei zu kleinen, weissen Krystallen. Das Platinsalz, $(C_8H_{11}N)_2H_2PtCl_6$, fällt aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid in goldgelben, glänzenden Blättchen und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Schmelzpunkt 212°.

	Ber. für $(C_8H_9NH_2)_2PtH_2Cl_6$	Gefunden
Pt	29.85	30.00 pCt.

Von den Salzen mögen noch erwähnt werden: das Sulfat, Schmp. 248°, das Oxalat, Schmp. 172°, beide in weissen, leicht wasserlöslichen Blättchen krystallisirend. Die Analyse des Oxalats, $[C_8H_9NH_2]_2C_2H_2O_4$, ergab:

Ber. für $C_{18}H_{24}O_4N_2$	Gefunden
68.07	67.94 pCt.
7.19	7.26 »

Das Pikrat entsteht, wenn die freie Base mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt wird; es krystallisirt aus Aether, aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 156°, die sich schon bei 170—175° zersetzen.

m-Xylylthioharnstoff, $NH_2CSNHC_8H_9$,

bildet sich aus *m*-Xylylaminchlorhydrat und Rhodankalium in concentrirter wässeriger Lösung. Durch Lösen in absolutem Alkohol wird der Harnstoff vom Chlorkalium getrennt. Er krystallisirt in weissen, radial gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 112°. Eine Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $C_9H_{12}N_2S$		Gefunden
S	17.77	17.65 pCt.

m-Dixylylthioharnstoff, $CS(NHC_8H_9)_2$,

wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des *m*-Xylylamins und Schwefelkohlenstoff mit oder ohne Zusatz von alkoholischer Kalilauge 2—3 Stunden am Rückflusskühler kocht. Beim Erkalten krystallisirt der Harnstoff in sternförmig angeordneten, durchsichtigen Nadeln, welche bei 97° schmelzen, in Wasser, Säuren und Alkali unlöslich sind und schwachen Rettiggeruch zeigen. Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.
O	71.63	71.49	71.32 pCt.
H	7.09	7.3	7.45 »
S	11.35	11.52	10.92 »

m-Xylylsenföl, $CS:N.C_8H_9$.

Die alkoholische Lösung des *m*-Xylylamins wird mit Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne eingedampft; es hinterbleibt eine weisse, krystallinische Masse, welche aus dithiocarbaminsaurem Salz besteht. Wird diese mit soviel Quecksilberchlorid vermischt, dass auf 2 Moleküle *m*-Xylylamin 1 Molekül Quecksilberchlorid kommen, und der Destillation unterworfen, so geht ein Oel über, welches den das Senföl charakterisirenden Rettiggeruch zeigt.

Bessere Ausbeuten lassen sich nach der von A. W. Hofmann[1]) angegebenen Methode erzielen. 1 Theil Dixylylharnstoff wird mit der 2—3 fachen Menge syrupöser Phosphorsäure so lange am Rückfluss erhitzt, bis das Aufschäumen aufhört, das entstandene Senföl mit Wasserdampf abgeblasen, mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben fractionirt. Eine vollständige Analyse war der geringen Ausbeute wegen leider nicht möglich. Die Schwefelbestimmung ergab:

	Ber. für C_9H_9NS	Gefunden
S	19.63	19.12 pCt.

Erwärmt man das Senföl mit Ammoniak auf dem Wasserbade, so bildet sich *m*-Xylylthioharnstoff, der in seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen *m*-Xylylthioharnstoff übereinstimmt.

m-Xylylharnstoff, $NH_2CONHC_8H_9$.

Salzsaures *m*-Xylylamin wurde mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat zusammengebracht. Beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade schieden sich lange, dünne, durchsichtige Nadeln aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol einen constanten Schmelzpunkt von 148° zeigten.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_9H_{12}N_2O$	Gefunden
C	65.85	65.36 pCt.
H	7.32	7.54 »

m-Dixylylharnstoff, $CO(NHC_8H_9)_2$,

wird gebildet, wenn man *m*-Xylylamin und Phosgen in ätherischer Lösung reagiren lässt. Die Masse wird mit Wasser ausgezogen und aus Aether oder Alkohol umkrystallisirt, wobei man den Harnstoff in feinen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 137° erhält.

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O$	Gefunden
C	76.12	75.95 pCt.
H	7.46	7.63 »

m-Xylylphenylharnstoff, $CO<\begin{matrix}NH.C_8H_9\\NH.C_6H_5\end{matrix}$,

wird durch Vermischen von *m*-Xylylamin und Carbanil, $C_6H_5.N:CO$, erhalten; er krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Chloroform und stellt weisse, verfilzte Nadeln dar, welche bei 131° schmelzen. Auch in Benzol und Eisessig ist dieser Harnstoff leicht löslich.

---

[1]) Diese Berichte XV, 985.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	75.00	74.85	74.50 pCt.
H	6.67	7.03	7.07 »

m-Benzoylxylylamin, $C_8H_9NHC_6H_5CO$.

Werden 2 Moleküle *m*-Xylylamin mit 2 Molekülen Benzoylchlorid auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt, so entsteht eine weisse Masse, welche man mit heissem Wasser auszieht. Der Rückstand wird aus Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 69° erhalten und ist in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol leicht löslich.

	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
C	80.00	79.64 pCt.
H	6.67	7.25 »

m-Acetylxylylamin, $C_8H_9NHC_2H_3O$.

m-Xylylamin und Essigsäureanhydrid werden im Mengenverhältniss 2.5 zu 2 g zusammengegossen und dann mit Wasser versetzt; das dadurch abgeschiedene, ölige Liquidum wurde mit Aether aufgenommen, zeigte nach dem Verdunsten desselben den Siedepunkt 235—240° und ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$	Gefunden
C	73.62	73.32 pCt.
H	7.98	8.25 »

Das Ausgangsmaterial für den zweiten Theil dieser Untersuchungen bildete *m*-Xylylenbromid, $C_6H_4(CH_2Br)_2$, welches nach den Angaben von Radziscewski und Wispek [1]), Schramm [2]) und Colson [3]) erhalten wurde, indem man in 1 Molekül siedendes *m*-Xylol 4 Moleküle Brom eintröpfelte. Nach dem Erkalten wird die feste, krystallinische Masse mit der Pumpe abgesogen, mit wenig Aether ausgewaschen und aus Chloroform oder Ligroin in langen, prismatischen Nadeln erhalten, welche den von Radziscewski nachträglich richtig angegebenen Schmelzpunkt 76—77° haben. Auch dieses Bromid greift die Augen und Schleimhäute der Nase heftig an. Die Ausbeuten betrugen ca. 30—35 pCt. der Theorie.

Darstellung des *m*-Xylylendiphtalimids,
$C_6H_4[CH_2N(CO)_2C_6H_4]_2$.

26 g *m*-Xylylenbromid werden mit 45 g Phtalimidkalium innig gemischt und im offenen Kolben auf 180—200° eine Stunde lang im

[1]) Diese Berichte XVIII, 1282.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1278.
[3]) Ann. Chem. Pharm. [6], 6, 104.

Paraffinbade erhitzt. Der fest gewordene Kolbeninhalt wird 6—8 mal mit Wasser ausgekocht; er krystallisirt aus Eisessig in schönen, weissen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 237° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{24}H_{16}N_2O_4$		Gefunden
C	72.72	72.62 pCt.
H	4.04	4.42 »

Um die entsprechende Diphtalaminsäure zu erhalten, kochte man das *m*-Xylendiphtalimid mit Natronlauge längere Zeit, filtrirte vom ungelösten Theil und fügte zum Filtrat Salzsäure, wobei ein weisses, amorphes Pulver ausfiel, welches indessen aus keinem der zu Gebote stehenden Lösungsmitteln krystallinisch erhalten werden konnte. Da auch die Analysen nur ungenaue Zahlen lieferten, so wurde von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Spaltung des *m*-Xylylendiphtalimids mit concentrirter Salzsäure.

Das *m*-Xylylendiphtalimid wird mit der 3—4 fachen Menge concentrirter Salzsäure im Digestionsrohr 2—3 Stunden lang auf 200 bis 220° erhitzt. Das Reactionsproduct, welches aus Phtalsäure und salzsaurem Diamin besteht, wird mit kaltem Wasser vermischt, die ausgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Das dabei zurückbleibende salzsaure *m*-Xylylendiamin $C_6H_4(CH_2NH_2)_2.2HCl$ stellt aus heissem Wasser umkrystallisirt lange, durchsichtige Nadeln dar, welche sich leicht in verdünntem Alkohol lösen. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_{14}N_2Cl_2$		Gefunden
C	45.94	45.65 pCt.
H	6.69	6.73 »
N	13.39	13.43 »
Cl	33.98	33.65 »

Das Platinsalz, $C_6H_4(CH_2NH_2)_2H_2PtCl_6$, tritt in derben, bernsteingelben Blättchen auf.

	Berechnet	Gefunden
Pt	36.37	35.94 pCt.

m-Xylylendiamin, $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$.

Zur Isolirung der freien Base versetzt man die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit festem Alkali und extrahirt mit Aether. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit festem Alkali und Verdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende Oel einer zweimaligen Fractionirung unterzogen. Das *m*-Xylylendiamin siedet bei 245—248° (Barometerstand 756.5) und bildet eine wasserhelle

Flüssigkeit, besitzt basischen Geruch, mischt sich leicht mit Alkohol und Aether, schwerer mit Wasser. Beim Kochen an der Luft zieht es begierig Kohlensäure an und erstarrt dabei zur weissen, festen Masse.

Das Pikrat, $C_6H_4(CH_2NH_2)_2 2C_6H_4(NO)_3OH$,

krystallisirt in gelben, glänzenden, schuppenförmigen Blättchen. Es entsteht auf Zusatz von Pikrinsäure zu einer wässerigen Lösung des *m*-Xylylendiamins. Es zersetzt sich bei 185—190° ohne zu schmelzen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_8O_4$	Gefunden
C	40.40	40.32 pCt.
H	3.04	3.42 »

m-Diacetylxylylendiamin, $C_6H_4(CH_2NHC_2H_3O)_2$,

entsteht, wenn man die berechneten Mengen des salzsauren *m*-Xylylendiamins mit wasserfreiem essigsauren Natrium und Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser auskocht, ammoniakalisch macht und das ausgeschiedene Oel mit Chloroform aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt eine weisse, strahlig-krystallinische Masse zurück, welche sich leicht in Benzol, Aether, Alkohol und heissem Wasser löst. Schmp. 118—119°.

	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C	65.45	65.16 pCt.
H	7.27	7.43 »

497. A. Ladenburg und J. Abel: Nachtrag zu der Mittheilung über das Aethylenimin.

(Eingegangen am 14. August.)

In der Abhandlung über Aethylenimin haben wir angegeben, dass die Dampfdichtebestimmung zur doppelten Moleculargrösse, d. h. zur Formel $(C_2H_4NH)_2$ führt. Dadurch aber wird die Frage nach der Identität des Aethylenimins oder besser Diäthylenimins mit dem Diäthylendiamin nahe gelegt. Zur Entscheidung derselben haben wir das letztere, das bisher nur sehr ungenügend bekannt ist, durch Einwirkung von Aethylenchlorür auf Aethylendiamin dargestellt. Nach unsern bisherigen vorläufigen Versuchen scheinen die beiden Verbindungen nicht identisch zu sein, doch wollen wir uns hier noch

nicht mit Bestimmtheit darüber aussprechen, sondern möchten uns Weiteres darüber vorbehalten, indem wir bemerken, dass die endgültige Entscheidung der Frage erst in einiger Zeit erfolgen kann, da der Eine von uns vorläufig an der Fortsetzung der Untersuchung verhindert ist.

---

498. E. Dürkopf und M. Schlaugk: Zur Constitution des aus Propionaldehydammoniak und Paraldehyd gewonnenen Parvolins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. August.)

In unserer letzten Mittheilung[1]) gaben wir die Beschreibung einer Pyridintricarbonsäure, welche durch Oxydation dieses Parvolins erhalten worden war. Es war uns nicht gelungen, die Säure mit einer der sechs Tricarbonsäuren sicher zu identificiren; am meisten Aehnlichkeit zeigte dieselbe mit der Carbodinicotinsäure, welche von Julius Weber[2]) beschrieben worden ist. Eine wiederholte Untersuchung mit grösseren Mengen frischen Materials hatte das Ergebniss, dass die genannte Pyridintricarbonsäure wohl zweifellos als mit der Carbodinicotinsäure identisch zu betrachten ist.

Hr. Julius Weber in Zürich übersandte eine Probe seiner Carbodinicotinsäure, wofür wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen möchten; es konnte also ein directer Vergleich angestellt werden. Es zeigte sich nun, dass die beiden Säuren schon äusserlich in ihrer charakteristischen Form durchaus übereinstimmen; sie bilden harte, kugelige Krystallaggregate. Es sei jedoch erwähnt, dass auch andere Ausbildungsweisen beobachtet wurden; aus mässig verdünnter, wässriger Lösung schieden sich nach einiger Zeit auch einzelne kleine, gut ausgebildete Krystallindividuen aus, die vollkommen klar und farblos sind und einen sehr lebhaften Glanz zeigen, andererseits waren die einzelnen Individuen, welche die kugeligen Aggregate zusammensetzen, grösser und deutlicher ausgebildet. Aus einer concentrirten Lösung setzte sich die Säure als eine gleichmässige, dichte Krystallkruste am Boden des Gefässes ab.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 832.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 241, 11.

Vielfach wiederholte Schmelzpunktbestimmungen, bei welchen beide Säuren zu gleicher Zeit in demselben Apparat, also bei jedem Versuch unter genau denselben Bedingungen erhitzt wurden, ergaben, dass der Schmelzpunkt beider Säuren derselbe ist; sie schmelzen unter lebhaftem Aufschäumen, jedoch ergaben die einzelnen Bestimmungen abweichende Resultate; das Mittel aus den beobachteten Temperaturen ist 315°.

Alle Pyridintricarbonsäuren haben die Eigenschaft, beim Trocknen über 100°, nicht nur ihr Krystallwasser sondern auch zugleich eine Carboxylgruppe abzuspalten; die Temperatur, bei welcher diese Kohlensäureabspaltung vollständig ist, ist für jede dieser Säuren eine andere. Das Gewicht der Carbodinicotinsäure bleibt erst constant nach längerem Erhitzen auf 150°, sie giebt das α-Carboxyl ab und verwandelt sich in Dinicotinsäure, nebenbei hat sie ihr Krystallwasser verloren.

0.7601 g Substanz, mehrere Stunden auf 150—155° erhitzt, verloren an Gewicht 0.2367 g.

	Berechnet für $C_5H_2N(COOH)_3 + 2H_2O$	Gefunden
$2H_2O + CO_2$	32.34	31.14 pCt.

Diese Zahlen sowie die früher (l. c.) ausgeführte Elementaranalyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz sprechen dafür, in der Carbodinicotinsäure 2 Moleküle Krystallwasser anzunehmen, während nach Weber $1^1/_2$ Moleküle vorhanden sind; der Gewichtsverlust durch Abspaltung von $1^1/_2 H_2O + CO_2$ beläuft sich auf 29.83 pCt.

Der Schmelzpunkt der zurückbleibenden Substanz stimmt genau überein mit dem der Tricarbonsäure, oder der Schmelzpunkt der Tricarbonsäure ist derjenige der bei der Abspaltung einer Carboxylgruppe zurückbleibenden Substanz, der Dinicotinsäure, einer zweibasischen Säure.

Dass wirklich eine zweibasische Säure entstanden war, beweisen die Zahlen, welche bei der Elementaranalyse erhalten wurden.

	Ber. für $C_5H_3N(COOH)_3$	Gefunden
C	50.29	50.42 pCt.
H	2.99	3.41 »

Es ist hiermit wohl der letzte Zweifel beseitigt, dass die durch Oxydation des Parvolins entstandene Tricarbonsäure mit der von Weber beschriebenen Carbodinicotinsäure identisch ist.

499. E. Merck: Ueber α-Furfuräthenpyridin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich die Einwirkung von Furfurol auf α-Picolin untersucht. Es entsteht unter Wasseraustritt ein Condensationsproduct von der Formel $C_{11}H_9NO$, aus welchem sich durch Anlagerung von 8 Atomen Wasserstoff eine Base von der Zusammensetzung $C_{11}H_{17}NO$ ableitet. Diese Körper stehen zu einander in demselben Verhältniss, wie das jüngst von Baurath[1]) beschriebene Stilbazol und Stilbazolin. Ich nenne den ersteren Körper Furfuräthenpyridin und das Reductionsproduct Furfuräthanpyridin.

Furfuräthenpyridin.

Dieser Körper wurde erhalten, indem gleiche Mengen Furfurol und α-Picolin (Siedepunkt 128—134°) unter Zugabe von etwas Chlorzink auf 160—170° etwa 6 Stunden erhitzt wurden. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der Inhalt derselben, eine dunkele Schmiere darstellend, welche stark nach Picolin roch, wurde mit heissem, salzsauren Wasser herausgenommen, und das unzersetzte Furfurol, sowie etwa gebildete flüchtige Kohlenwasserstoffe abdestillirt. Dann wurde mit Kalilauge übersättigt, zuerst gelinde, dann mit Dampf und zuletzt mit überhitztem Dampf überdestillirt. Anfangs ging viel Picolin über, später Oeltropfen, die nach einiger Zeit fest wurden, und beim Ueberleiten mit überhitztem Dampf schied sich im Kühlrohr der neue Körper bereits fest ab, und wurde so direct erhalten, während ein kleinerer Theil aus der wässerigen, milchig-getrübten Lösung mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dieser Methode erhielt ich etwa 10 pCt. Ausbeute im Verhältniss zum angewandten Picolin. An der Luft färbt sich die anfangs weisse Substanz rasch dunkel, unter Wasser dagegen blieb sie ziemlich lange hell. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Erwärmt man ein Stückchen davon gelinde in Wasser, so schmilzt es zu einem braunen Oeltropfen. Aus dem milchig-getrübten, wässerigen Destillat scheiden sich in der Kälte schöne Krystallnadeln ab, die sich an der Luft bräunen.

Im Vacuum lässt sich die Rohbase überdestilliren, in hellgelben Oeltropfen, die zu einem Kuchen von krystallinischem Gefüge erstarren. Die frischdestillirte Base riecht schwach, aber charakteristisch; bei längerem Stehen jedoch tritt der Picolingeruch wieder hervor.

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Kiel 1888; diese Berichte XXI, 318.

Der Schmelzpunkt liegt bei 51—53°. Lakmus wird nicht von ihr gebläut, doch bildet sie Salze.

Die Bildung des Körpers ging nach der Gleichung

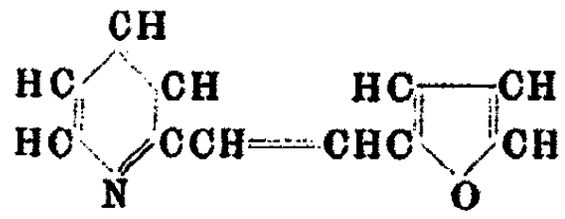
$$\underset{\text{Picolin}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Furfurol}}{C_5H_4O_2} = C_{11}H_9NO + H_2O$$

vor sich.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet für $C_{11}H_9NO$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	77.18	77.2	—	pCt.
H	5.26	5.65	—	»
N	8.18	—	8.39	»

Die Structur der Base ist wohl:



Das Quecksilbersalz fällt als gelber Niederschlag aus, der sich leicht umkrystallisiren lässt. Es krystallisirt in schönen Nadeln, deren hellgelbe Farbe auch durch häufiges Umkrystallisiren nicht zu entfernen ist. Unter dem Mikroskop sehen die einzelnen Krystalle fast farblos aus, beim Erhitzen auf 100° werden sie opac und gelb. Schmelzpunkt 133°.

Die Formel des Salzes ist:

$$C_{11}H_9NOHClHgCl_2 + H_2O.$$

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{11}H_9NOHClHgCl_2 + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C	26.64	26.87	26.77	—
H	2.22	2.05	2.66	—
H_2O	3.63	—	—	3.62

	Berechnet für $C_{11}H_9NOHClHgCl_2$	Gefunden
Hg	42.09	42.49 pCt.

Das Platinsalz fällt aus concentrirten Lösungen als gelber Niederschlag aus, der sich nicht umkrystallisiren lässt. Aus verdünnter salzsaurer Lösung der Base lässt sich durch Zusatz von Platinchlorid in der Siedehitze, ohne dass ein Niederschlag entsteht, das Platinsalz als mikrokrystallinisches Pulver gewinnen. Es stellt röthlich-gelbe Nadeln dar, die bei 110° opac werden.

Die Krystallwasser-Bestimmung ergab (bei 110°):

	Berechnet	Gefunden
2 Mol. H_2O	4.49	4.58 pCt.

Die Platinbestimmung ergab:

	Berechnet für $(C_{11}H_9NOHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	33.57	33.85	34.01	—	pCt.
H	3.05	3.24	3.36	—	»
Pt	24.85	—	—	24.44	»

Der Schmelzpunkt liegt bei 155° (unter Zersetzung).

Das Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 185 bis 190° und hat die Formel

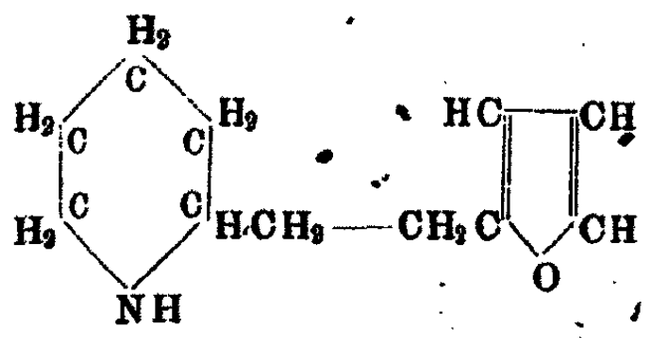
$$C_{17}H_{12}N_4O_8 = C_{11}H_9NOC_6H_2(NO_2)_3OH.$$

	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_4O_8$	Gefunden
C	56.0	51.45 pCt.
H	3.0	3.21 »

Auf Zusatz von Goldchlorid entsteht ein Niederschlag von rothbrauner Farbe, der sich jedoch nicht krystallisiren lässt.

α-Furfuräthanpiperidin.

Durch Reduction des Furfuräthenpyridins mit Natrium und Alkohol lässt sich unter Addition von 8 Atomen Wasserstoff eine Base gewinnen von der Formel $C_{11}H_{17}NO$, der folgende Structur zukommt:



Diese Base zeichnet sich vom ursprünglichen Körper durch stark alkalische Reaction und ausgesprochenen Piperidingeruch aus; sie ist flüssig und siedet bei 245—247°.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet für $C_{11}H_{17}NO$	Gefunden I.	II.	
C	73.74	73.19	—	pCt.
H	9.5	9.56	—	»
N	7.82	—	8.17	»

Die Reduction geschah mittelst Natrium und absoluten Alkohol nach der bekannten Methode. Nach Zerstörung des Alkoholats durch Wasser und Vertreibung des Alkohols schied sich die Base als helles Oel ab und konnte mittelst Scheidetrichter von der Kalilösung getrennt werden.

Von Salzen wurden dargestellt: Das Chlorhydrat, Jodhydrat und Bromhydrat, alle drei gut krystallisirende, und leicht erhältliche Körper.

Dem Chlorhydrat kommt die Formel

$$C_{11}H_{17}NOHCl$$

und der Schmelzpunkt 145—148° zu.

	Berechnet für $C_{11}H_{17}NOHCl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.29	61.28	—	pCt.
H	8.35	8.54	—	»
Cl	16.46	—	16.21	»

Das Bromhydrat hat die Formel

$$C_{11}H_{17}NOHBr$$

und den Schmelzpunkt 133—135°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{11}H_{17}NOHBr$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	50.82	51.34	—	pCt.
H	6.93	7.07	—	»
Br	30.7	—	30.2	»

Die Krystalle sind ebenso gut ausgebildet wie die des Chlorhydrats, jedoch immer etwas gelblich gefärbt.

Das Jodhydrat krystallisirt in seidenweichen Nadeln und hat den Schmelzpunkt 119—121°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{11}H_{18}NOHJ$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	43.38	43.21	—	pCt.
H	6.52	6.11	—	»
J	41.27	—	41.3	»

Ueber die physiologischen Wirkungen des Furfuräthanpiperidins hat Hr. Prof. Falk hierselbst die Liebenswürdigkeit gehabt einige Untersuchungen zu machen, deren Resultate aber noch ausstehen, doch steht es schon sicher, dass die toxischen Wirkungen dieser Base an Intensität die des Stilbazolins bedeutend übertreffen, und denen des Coniins sehr nahe stehen.

500. E. Dürkopf: Ueber die bei der Condensation von Aldehydammoniak mit Aceton entstehenden Pyridin- und Piperidinbasen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.)

(Eingegangen am 14. August.)

Die glatte Synthese des Collidins aus Aldehydammoniak und Paraldehyd machte es in hohem Grade wahrscheinlich, dass man zu Pyridinbasen gelangen möchte, wenn man anstatt des Aldehyds Aceton auf Aldehydammoniak einwirken lassen würde. Die Bedingungen, unter denen ich arbeitete, waren dieselben, welche sich bei der Condensation des Collidins bewährt hatten; nach dem Erhitzen auf 200° während 9—10 Stunden bildet das Reactionsproduct eine ganz hellbraune, gleichmässige Masse, ohne Spuren von Verkohlung zu zeigen, aus welchem die Basen durch überhitzten Wasserdampf abgetrieben wurden. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade erwärmt um das Aceton zu verjagen. Der Rückstand besteht aus einer braun gefärbten Masse, die zum Theil aus Salmiak besteht; diese wurde wieder mit Wasser aufgenommen und anhaltend gekocht, um die Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Aus dem Chlorhydrat wurde alsdann die Base durch Natronlauge abgeschieden und mit Wasserdämpfen abdestillirt. Nach dem Trocknen über Kali wurde dieselbe fractionirt und zeigte den Siedepunkt 163—164°. Da ich annahm, dass hier die Condensation zwischen Aceton und Aldehydammoniak der Collidinsynthese analog verlaufen würde, so erwartete ich eine Base von der Zusammensetzung $C_8H_{13}N$, entstanden gemäss der Gleichung:

$$C_2H_4ONH_3 + 2C_3H_6O = C_8H_{13}N + 3H_2O.$$

Die Analysen stimmten auch annähernd auf diese Formel.

	Berechnet für $C_8H_{13}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	78.0	78.6	78.2	pCt.
H	10.6	10.3	11.1	»

Ein Theil der Base wurde in das Platindoppelsalz übergeführt und analysirt.

	Berechnet für $(C_8H_{13}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	29.4	29.1	29.3	—	pCt.
H	4.3	4.5	4.7	—	»
Pt	29.7	—	—	29.1	»

Als ich jedoch einen Theil des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit behandelte, um zu constatiren, ob eventuell ein Imidwasserstoff

vorhanden sei, stand die sich bildende Nitrosoverbindung in keinem Verhältnisse zu der angewandten Menge des Chlorhydrats. Der Rest der Base wurde nun in das salzsaure Salz übergeführt und ebenso behandelt, wodurch es gelang die secundäre Base mittels der Nitrosoverbindung abzuscheiden. Nachdem diese durch Ausschütteln mit Aether aus der sauren Lösung entfernt war, wurde letztere durch Natronhydrat alkalisch gemacht, und die abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und überschüssiges Quecksilberchlorid hinzugefügt; es entsteht sofort ein starker Niederschlag, der aus Nadeln oder Blättchen besteht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, erhält man es in grossen, sägeförmigen Nadeln, die bei 155—156° schmelzen. Die Analysen konnten hier noch nicht entscheiden, ob ein Salz der Base $C_8H_{11}N$ oder $C_8H_{13}N$ vorlag:

	Berechnet		Gefunden		
	für $(C_8H_{13}NHCl)2HgCl_2$	für $(C_8H_{11}NHCl)2HgCl_2$	I.	II.	
C	13.7	13.9	13.9	—	pCt.
H	2.0	1.7	2.2	—	»
Hg	57.1	57.2	—	57.3	»

Das Quecksilbersalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Quecksilbersulfid abfiltrirt; nach dem Eindampfen wurde das Chlorhydrat mit Natronlauge zerlegt, und die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Nach dem Trocknen über Kali destillirt die Base glatt zwischen 167—168° (uncorr.) über.

Aus den Resultaten der Analysen ging jetzt mit Bestimmtheit hervor, dass eine tertiäre Base vorlag und zwar von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N$.

	Berechnet	Gefunden				
	für $C_8H_{11}N$	I.	II.	III.	IV.	
C	79.3	79.5	79.4	79.2	—	pCt.
H	9.1	9.5	9.3	—	—	»
N	11.6	—	—	—	11.6	»

Dieses Collidin bildet eine ölige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche im Geruch leicht an die Pyridinbasen erinnert. Die Base ist im Wasser ziemlich löslich und wird aus demselben durch gelindes Erwärmen (es genügt Handwärme) wieder abgeschieden. Ist die Base nicht chemisch rein, so tritt nach kurzer Zeit Bräunung ein. Das durch das Quecksilbersalz gereinigte Collidin blieb auch nach Monaten wasserhell. Das specifische Gewicht bestimmte ich zu 0.9312 bezogen auf Wasser von +4° C.

Das Chlorhydrat erhält man in langen Nadeln, wenn man die Base vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt und die Lösung bei ge-

wöhnlicher Temperatur verdunsten lässt; in Wasser ist es sehr leicht löslich.

Das Platindoppelsalz $(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ scheidet sich sofort auf Zusatz von Platinchlorid zum Chlorhydrat aus; in Wasser ist es verhältnissmässig schwer löslich und kann daraus ohne grossen Verlust umkrystallisirt werden, bei 240° ist es vollständig verkohlt.

Die Elementaranalysen sowie die Platinbestimmungen bestätigten die Zusammensetzung:

	Berechnet für $(C_8H_{11}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	29.5	29.5	29.7	29.8	—	—	pCt.
H	3.7	4.1	4.1	3.9	—	—	»
Pt	29.9	—	—	—	29.4	29.6	»

Das Pikrat, $C_8H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt auf Zusatz von Pikrinsäure zum Chlorhydrat in kleinen Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in prachtvollen, mehrere Centimeter langen, goldglänzenden Nadeln sich abscheiden, es schmilzt bei 155—156°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab die Zusammensetzung:

	Berechnet für $C_8H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
N	16.0	16.2 pCt.

Das Golddoppelsalz, $(C_8H_{11}NHCl)AuCl_3$, welches aus verdünnten Lösungen in langen Nadeln krystallisirt, schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 106°.

	Berechnet für $(C_8H_{11}NHCl)AuCl_3$	Gefunden
Au	42.7	42.6 pCt.

Das Sulfat bildet weisse Nadeln, die zwar luftbeständig, in Wasser aber leicht löslich sind, es schmilzt bei 205°.

Versetzt man das Chlorhydrat mit gelbem Blutlaugensalz, so entsteht eine blauweisse Fällung, welche sich im Ueberschuss des Reagenzes wieder löst.

Im Vorhergehenden wurde erwähnt, dass die Trennung der tertiären Base von der secundären mittels der Nitrosoverbindung durchgeführt wurde. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure wurde diese in das Chlorhydrat übergeführt und letzteres in der bekannten Weise zerlegt. Nach dem Trocknen über Kali wurde die Base destillirt und ging grösstentheils zwischen 145—146° über. Die ölige, alkalisch reagirende Flüssigkeit besitzt den widerlichen und unangenehmen Geruch der Basen der Piperidinreihe, wie überhaupt ihr ganzes Verhalten auf eine nähere Verwandtschaft mit der genannten Körperklasse

hindeutet, in Wasser ist sie weniger löslich als die tertiäre Base. Das specifische Gewicht beträgt 0.8475, bezogen auf Wasser von + 4° C.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in Prismen und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 242—244°. Die Analysen lehrten, dass hier eine Collidinhexahydrürverbindung vorlag.

	Berechnet für $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	29.06	28.9	29.2	—	pCt.
H	5.4	5.7	5.4	—	»
Pt	29.2	—	—	29.2	»

Das Chlorhydrat bildet weisse, farblose, luftbeständige Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen.

Bemerkenswerth zum Unterschiede von dem Collidin ist, dass das Copellidin mit Quecksilberchlorid und Pikrinsäure keine Salze bildet.

Die weitere Untersuchung hat demnach gelehrt, dass eine Base von der Formel $C_8H_{13}N$ nicht entstanden war, sondern dass hier ein Gemenge von einem Collidin $C_8H_{11}N$ und einem Copellidin $C_8H_{17}N$ vorlag. Die Reaction war also in folgender Weise verlaufen:

$$3C_2H_4ONH_3 + 6C_3H_6O = 3C_8H_{13}N + 9H_2O.$$

Dieses Dihydrür ist nicht beständig, sondern zerfällt nach folgender Gleichung:

$$3C_8H_{13}N = 2C_8H_{11}N + C_8H_{17}N.$$

Dies ist meines Wissens der einzige Fall, dass synthetisch sich Piperidinbasen neben Pyridinbasen bilden.

Um nachzuweisen, dass dieses Copellidin sich nur durch ein Plus von 6 Wasserstoffatomen von dem erwähnten Collidin unterscheidet, wurde die letztere Base nach dem bekannten Verfahren des Hrn. Prof. Ladenburg durch Natrium in alkoholischer Lösung reducirt. Die hexahydrürte Base siedet zwischen 145—146° und besitzt denselben unangenehmen Geruch wie das vorher beschriebene Copellidin; das specifische Gewicht beträgt 0.8430, während das der obengenannten Base gleich 0.8475 ist, beide bezogen auf Wasser von + 4° C.

Das Chlorhydrat bildet dieselben luftbeständigen Nadeln, welche bei 300° ebenfalls noch nicht geschmolzen waren.

	Berechnet für $C_8H_{17}NHCl$	Gefunden
Cl	21.8	22.1 pCt.

Die Analysen der Base ergaben folgende Resultate:

	Berechnet für $C_8H_{17}N$	Gefunden I.	II.	III.	
C	75.6	75.3	75.1	75.4	pCt.
H	13.4	13.5	13.4	13.7	»

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in vierkantigen Prismen und zersetzt sich gleichfalls bei 242—244°.

	Berechnet für $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
C	29.0	29.1 pCt.
H	5.4	5.9 »

Mit Pikrinsäure giebt das Chlorhydrat keine Fällung, ebenso nicht mit Quecksilberchlorid. Da demnach beide Copellidine identisch sind, so muss auch dem ersten, das bei der Synthese des Collidins entsteht, die Constitution dieser Base zukommen.

Oxydation.

Um die Stellung der Alkylgruppen im Collidin festzustellen, wurde ein Theil der Base, etwa 6 g, mit so viel 1procentiger Kaliumpermanganatlösung behandelt, um die drei Methylgruppen, welche im Kern angenommen wurden, in die Carboxylgruppen überzuführen. Ich liess die Oxydation mehrere Tage in der Kälte vor sich gehen: als eine Einwirkung nicht mehr zu beobachten war, wurde auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis die Kaliumpermanganatlösung entfärbt war, wozu 4—5 Tage erforderlich waren. Die Säure wurde in der bekannten Weise abgeschieden und durch Ueberführung in das Silbersalz von schwefelsaurem Kali getrennt. Aus diesem durch Einleiten von Schwefelwasserstoff freigemacht, scheidet sich die Säure beim Eindampfen als weisses, mehliges Pulver ab, das selbst in kochendem Wasser kaum löslich ist; sie besteht aus mikroskopisch kleinen Nadeln, die bei 250° verkohlt sind; ein Schmelzen wurde bei höherer Temperatur nicht beobachtet.

	Berechnet für $C_5H_2N(CH_3)(COOH)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	53.0	52.2	52.9 pCt.
H	3.9	4.2	4.3 »

Wurde eine grössere Menge dieser Säure im Oelbad auf 274° erhitzt, so sublimirt ein Theil unter Verkohlung. Die Eigenschaften dieser Methylpyridindicarbonsäure stimmen im Grossen und Ganzen mit denen der Uvitoninsäure überein, für welche Hr. Altar[1]) den Schmelzpunkt 274° angiebt. Berücksichtigt man, dass von den Salzen des Collidins das Quecksilberdoppelsalz, das Sulfat und das Pikrat dieselben Eigenschaften und dieselben Schmelzpunkte besitzen, welche Mohler für diese Salze des symmetrischen Trimethylpyridins angiebt, dass ferner die Basen die gleichen specifischen Gewichte haben, so wird die Vermuthung, dass die Base, welche ich durch Einwirkung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 237, 191.

von Aceton auf Aldehydammoniak erhalten habe, identisch ist mit dem symmetrischen Trimethylpyridin von Hantzsch fast zur Gewissheit. Den Siedepunkt der Base fand ich um 4° niedriger und den Schmelzpunkt des Goldsalzes bestimmte ich zu 106°, während Mohler[1]) 114—115°. Die Siedepunkte der secundären Basen stimmen dagegen überein, Jacchle[2]) giebt 145—148° an, während ich 145—146° beobachtete. Dagegen soll das Platinsalz dieser Base bei 205° schmelzen, während dasselbe sich nach meinen Beobachtungen bei 242—244° zersetzt.

501. K. Löscher und R. Kusserow: Ueber die Einwirkung von Anilin auf Bromfumarimid.

(Eingegangen am 14. August.)

Das Bromfumarimid, welches bei der Anfertigung dieser Arbeit verwandt wurde, erhielten wir durch Erhitzen von Brom mit Succinimid in zugeschmolzenen Röhren auf 120°; gereinigt wurde es nach der von Ciamician und Silber[3]) angegebenen Methode.

Dieses bei 155° schmelzende Bromfumarimid wurde mit einem Ueberschuss von Anilin nur bis zum Eintritt der Reaction erwärmt, die sich dann unter höherer Steigerung der Temperatur von selbst vollendet. Die nach dem Erkalten sich abscheidende Krystallmasse wurde zur Entfernung des Anilins mit Aether, dann zum Ausziehen des bromwasserstoffsauren Anilins mit kaltem Wasser gewaschen und aus verdünntem siedenden Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so eine in goldgelben Blättchen krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 202°, die neutrale Reaction zeigt und in heissem Wasser, Aether, Chloroform und Benzol wenig, in kaltem Wasser garnicht löslich ist. Eisessig und siedender Alkohol lösen sie leicht auf.

Analyse:

I. 0.2016 g Substanz lieferten 0.4724 g Kohlensäure und 0.087 g Wasser.

II. 0.2835 g gaben bei 21° und 760 mm Bar. 37 ccm = 0.0421 g Stickstoff.

	Ber. auf $C_{19}H_8O_2N_2$	Gefunden
C	63.8	63.9 pCt.
H	4.3	4.8 »
N	14.9	14.9 »

[1]) Diese Berichte XXI, 1011 u. folg.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 246, 43, 44.

[3]) Diese Berichte XVII, 577.

Die Analyse zeigt also, dass der Körper die Zusammensetzung des Anilidofumarimids hat; auch einige mit demselben angestellte Reactionen scheinen zu bestätigen, dass ihm die Formel $C_2HNHC_6H_5(CO)_2NH$ zukommt. So ist es uns bis jetzt gelungen eine Acetylverbindung, allerdings noch nicht analysenrein, darzustellen; durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak gelangten wir zu einer in Warzen krystallisirenden Verbindung, die wahrscheinlich das Anilidofumaramid ist.

Die näheren Untersuchungen dieser Körper und ihrer Derivate behalten wir uns noch vor, da wir zur Zeit mit Versuchen beschäftigt sind, die freie Anilidofumarsäure darzustellen.

Greifswald, den 11. August 1888.

---

502. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol. I.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

Aus dem Amido-β-Naphtol und dem β-Naphtochinon hat der Eine von uns[1]) zum Theil in Gemeinschaft mit Frölich durch Einwirkung von Chlor eine Reihe von Derivaten erhalten, welche in ausgezeichneter Weise darthun, mit welcher Leichtigkeit unter gewissen Umständen der Naphtalinring gespalten werden kann. Diese Spaltung erfolgt unter Aufnahme der Elemente von Wasser, indem entweder ein Benzolderivat mit zwei Seitenketten sich bildet oder durch eine neue Ringbildung ein Inden- resp. Hydrindenderivat entsteht; in geeigneter Weise können dann diese letzteren ebenfalls gespalten und in Benzolderivate übergeführt werden.

Auch aus den beiden Naphtolen[2]), sowie aus dem α-Naphtochinon resp. Derivaten desselben haben sich durch Einwirkung von Chlor oder Halogenoxyl, (ClOH, BrOH), eine Anzahl von Verbindungen erhalten lassen[3]), welche sich in ihrem Verhalten durchaus an die zuerst erwähnten anschliessen.

---

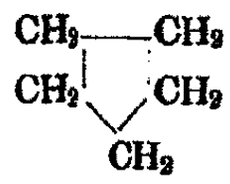
[1]) Diese Berichte XIX, 2493; XX, 1265, 2053, 2890; XXI, 491.

[2]) Zincke und Kegel, diese Berichte XXI, 1027. Die Versuche mit dem β-Naphtol haben eine grössere Ausdehnung genommen, als anfangs gedacht wurde und aus unserer kurzen Nachschrift hervorgeht; eine Publication ist deshalb bis jetzt unterblieben.

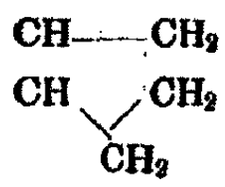
[3]) Zincke und Gerland, diese Berichte XX, 3260 und XXI, 2379.

Wesentlich Neues und Wichtiges dürfte nach dieser Richtung hin in der Naphtalinreihe — abgesehen von den bei dem β-Naphtol zu erwartenden Resultaten — sich nicht ergeben, man wird im Allgemeinen daran festhalten können, dass wenn im Naphtalinring[1]) die Gruppe —CO—CO— vorhanden ist, Bildung eines Inden- resp. Hydrindenderivates stattfindet, während beim Vorhandensein der Gruppe —CO—CCl_2— meistens Spaltung ohne neue Ringbildung erfolgt; nur in einigen wenigen Fällen wird sich die letztere Gruppe der ersteren gleich verhalten.

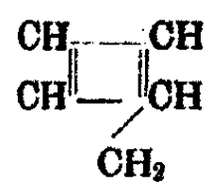
Ein ganz besonderes Interesse verdient die Uebertragung derartiger Spaltungen und Ringbildungen in die Benzolreihe; hier müssen bei gleichem Verlauf der Reaction entweder charakteristische, offene Ketten enthaltende Verbindungen entstehen oder sich Derivate bilden, welchen ein fünfgliedriger Ring zu Grunde liegt. Je nach den Ausgangspunkten wird man im letzteren Falle Verbindungen erhalten, welche von den folgenden drei Kohlenwasserstoffen[2]) abgeleitet werden können:



Pentamethylen, R-Pentylen



Penten



Pentin

---

[1]) Die im Naphtalin angenommenen doppelten Bindungen sind bei den hier in Betracht kommenden Derivaten zum Theil gelöst.

[2]) Die Nomenclatur dieser Kohlenwasserstoffe bietet einige Schwierigkeiten, man kann denselben allerdings rationelle Namen geben, z. B. den zweiten als Trimethylenäthin, den dritten als Methylenbutin bezeichnen, doch kommt man auf diese Weise, sobald es sich um die Namen von Derivaten handelt, recht bald zu langen und unbequemen Bezeichnungen.

Wie mir scheinen will, umgeht man diese Schwierigkeiten, wenn man diese und ähnliche Kohlenwasserstoffe z. B. Hexamethylen, Dihydro- und Tetrahydrobenzol ebenso bezeichnet, wie die isomeren Kohlenwasserstoffe mit offenen Ketten und die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome dann durch ein vorgesetztes R andeutet, z. B. R-Hexylen, C_6H_{12}.

Einige weitere Aenderungen in der jetzt gebräuchlichen Nomenclatur sind dann aber noch nöthig und möchte ich vorschlagen, die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}, mit der Endung —en, die Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-4}, mit der Endung —in zu bezeichnen, z. B. Tetren oder Buten, C_4H_6, Tetrin oder Butin, C_4H_4.

Die Vocale a, e, i und weiter o und u würden also den Grad der Sättigung anzeigen, die Bezeichnungen Aethan- und Aethylenreihe bleiben und nur da, wo die obigen Endungen im umgekehrten Sinne gebraucht worden sind, wie z. B. im Handbuche von Beilstein, wäre eine Aenderung

Benzolderivate wie Phloroglucin und Chloranilsäure werden Pentamethylenderivate geben können, Brenzcatechin und *o*-Amidophenol dagegen Pentenabkömmlinge, während aus den Derivaten des *o*-Benzochinons Pentinverbindungen erwartet werden dürfen.

Soweit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, scheint in der That bei analogen Verhältnissen der Verlauf der Reactionen in der Benzolreihe derselbe zu sein wie in der Naphtalinreihe[1]), doch haben wir ausführlicher bis jetzt nur die Producte aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol untersuchen können.

Aus beiden Verbindungen entsteht unter dem Einfluss von Chlor schliesslich ein und dieselbe Verbindung, nämlich das Hydrat eines Hexachlordiketons: $C_6Cl_6O_2$, für welches, wenn das Brenzcatechin als ein Orthoderivat im Sinne der Kekulé'schen Benzolformel aufgefasst wird, zwei Formeln in Betracht kommen:

$$\begin{array}{l} CCl_2 . CCl : CCl \\ | \qquad\qquad | \\ CCl_2 . CO \; . CO \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CCl . CCl_2 . CO \\ \| \qquad\qquad | \\ CCl . CCl_2 . CO \end{array},$$

ja nach dem die beiden Hydroxylgruppen des Brenzcatechins an doppelt oder einfach gebundenen Kohlenstoffatomen sich befinden[2]).

---

nöthig. — Die Ketone, welche bei den ringförmigen Kohlenwatserstoffen in erster Linie wichtig sind, müssten nach A. v. Baeyer benannt werden; die bequemeren Abkürzungen z. B. Penton an Stelle von Ketopenten erscheinen mir nicht zweckmässig, da sie sobald zwei Carboxylgruppen vorhanden, nicht mehr verwendet werden können. Nicht zulässig dürften Namen wie Tetrylon für ein Keton mit fünf Kohlenstoffatomen sein (Fittig, diese Berichte XXI, 2137), wenn sich diese Bezeichnung auch bis zu einem gewissen Grade an die früher allgemein gebräuchliche anschliesst. Th. Zincke.

[1]) Wir glauben deshalb auch nicht, dass die Erklärung, welche Hantzsch über den Verlauf der Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische Lösung von Trichlorphenol giebt, richtig sein kann; wir vermuthen, dass auch hier in erster Linie Bildung von *o*-Ketochloriden stattfindet, welche sich unter dem Einfluss des Alkalis resp. des Hypochlorids spalten und verändern.

[2]) Lässt man jede Speculation über die Bindungen innerhalb des Benzolkernes bei Seite und begnügt sich mit der Formel: $\begin{array}{l} CH . CH . C . OH \\ | \qquad\qquad | \\ CH . CH . C . OH \end{array}$ für das Brenzcatechin, so kann noch die Formel $\begin{array}{l} CCl_2 . CCl . CO \\ | \qquad\qquad | \\ CCl . CCl_2 . CO \end{array}$ in Frage kommen, eine weitere dagegen nicht, weil das Verhalten des Hexachlordiketons ganz entschieden dafür spricht, dass sich CCl_2 neben einer Carbonylgruppe befindet.

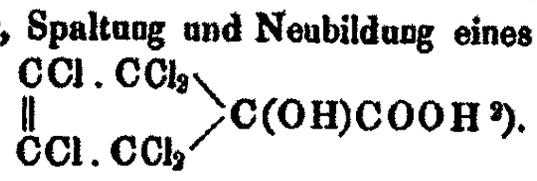
Eine Entscheidung zu Gunsten der einen oder anderen Formel lässt sich auf Grund des Verhaltens der Verbindung nicht geben, wahrscheinlich dagegen durch Vergleich derselben mit einem Additionsproduct aus Tetrachlor-*o*-benzochinon, welchem natürlich die Formel I zukommen muss. Ein solches Additionsproduct lässt sich in der That leicht erhalten, es gleicht in seinem allgemeinen Verhalten durchaus der aus *o*-Amidophenol erhaltenen Verbindung, zeigt aber einen etwas höheren Schmelzpunkt und wagen wir einen bestimmten Entscheid erst dann, wenn genaue krystallographische Messungen ausgeführt worden sind.

Vorläufig erscheint uns Formel II als die wahrscheinlichste, weil bei den Naphtolen gemachte Beobachtungen dafür sprechen, dass bei der Bildung von Ketochloriden die Gruppe OH.C:CH betheiligt ist, welche zunächst in OH.C:CCl und OH.CCl.CCl_2 und dann erst in CO.CCl_2 übergeht; demnach müsste das oben erwähnte Ketoderivat die Gruppe .CCl_2.CO.CO.CCl_2. enthalten.

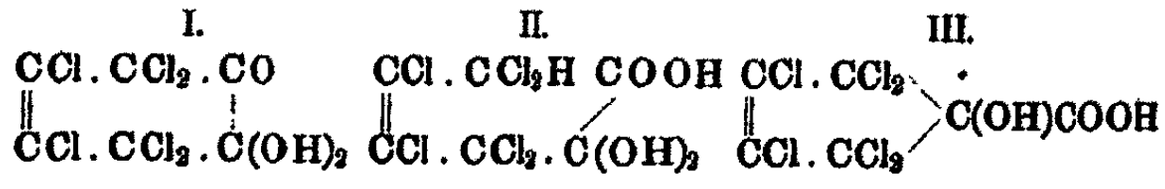
Für diese Formel spricht auch das gleich zu erwähnende Verhalten gegen Alkali, hierbei wird kein Chlor gegen Sauerstoff ausgetauscht, was stets bei correspondirenden Naphtalinderivaten der Fall war, wenn sich CCl_2 in der Parastellung zu Carbonyl befand [1]).

Als Zwischenproducte treten bei der Chlorirung Tetrachlorbrenzcatechin und Tetrachloramidophenol auf, welch' letzteres aber nicht ganz rein erhalten wurde.

Das Hexachlordiketon, welches als ein Derivat des Tetrahydrobenzols erscheint und demgemäss zu bezeichnen ist, geht sehr leicht und ohne dass Halogen austritt in ein Pentenderivat über; verdünnte Sodalösung oder essigsaures Natron sowie gelindes Erwärmen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure führen diese Reactionen: Aufnahme von Wasser, Spaltung und Neubildung eines Ringes herbei; es entsteht die Säure:



[2]).

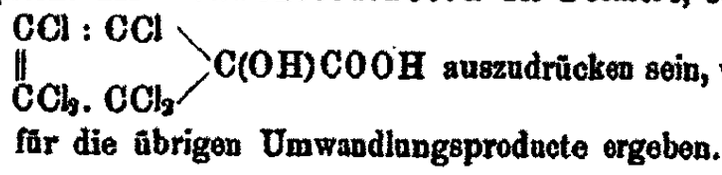


Auch beim Erhitzen mit Alkohol tritt dieselbe Reaction ein, führt dann aber sofort zur Bildung des Aethers der Säure.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1035.

[2]) Entspricht das Hexachlordiketon der Formel I, so würde die Oxysäure durch



auszudrücken sein, woraus sich leicht die Formeln für die übrigen Umwandlungsproducte ergeben.

Zinnchlorür reducirt das Hexachlordiketon leicht und glatt zu Tetrachlorbrenzcatechin.

Die Hexachlorpentenoxycarbonsäure, wie obige Säure genannt werden muss, ist wie alle derartigen Oxysäuren wenig beständig, sie zersetzt sich schon beim Erwärmen unter Bildung charakteristischer hochmolecularer Verbindungen; bei der Oxydation giebt sie Kohlensäure ab und geht in das Hexachlorketopenten

$$\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \| \\ CCl.CCl_2 \end{matrix} \Big\rangle CO$$ über.

Dieses Keton löst sich in Natronlauge auf, wobei unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Salzsäure eine Säure C_4Cl_5COOH entsteht. Die Constitution derselben wird, wenn der Verlauf der Reaction ein einfacher ist, durch die Formel: $CCl_2 : C : CCl.CCl_2.COOH$ ausgedrückt werden müssen; der fünfgliedrige Ring hat sich gespalten, wobei als erstes Product die Säure $CCl_2H.CCl:CCl.CCl_2.COOH$ entsteht, welche aber sofort Salzsäure verliert. Welches von den drei Kohlenstoffatomen hierbei das Chloratom abgiebt, lässt sich nicht sagen, *vielleicht bildet sich ein viergliedriger Ring:* $\begin{matrix} CCl.CCl.COOH \\ \| \quad\quad | \\ CCl.CCl_2 \end{matrix}$.

Von grossem Interesse ist das Verhalten der Hexachlorpentenoxycarbonsäure beim Erhitzen, bei 140—150° tritt eine Umlagerung ein; es entsteht eine neue bei 185—186° schmelzende Säure von gleicher Zusammensetzung [1]). Die Constitution dieser Säure ist noch nicht aufgeklärt; sie ist leicht veränderlich und giebt in wässriger Lösung, welche Lösung wahrscheinlich schon ein Umwandlungsproduct enthielt, bei der Oxydation Kohlensäure ab, indem sich gleichzeitig ein flüchtiger, intensiv riechender Körper bildet, welcher sich in weissen Nadeln abscheidet.

Hexachlordiketotetrahydrobenzol,

(Hexachlordiketo-R-hexen), $\begin{matrix} CCl.CCl_2.CO \\ \| \quad\quad\quad | \\ CCl.CCl_2.CO \end{matrix}, H_2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man vom Brenzcatechin oder vom *o*-Amidophenol ausgehen; die Anwendung des ersteren führt leichter zum Ziele, ist aber ungleich kostspieliger. Man löst das Brenzcatechin in 20 Theilen Eisessig und leitet, anfangs unter Kühlen, später wenn die Ausscheidung von Tetrachlorbrenz-

---

[1]) Gefunden 21.18 pCt. Kohlenstoff, 0.69 pCt. Wasserstoff und 63.42 pCt. Chlor; berechnet 21.56 pCt. Kohlenstoff, 0.56 pCt. Wasserstoff und 63.47 pCt. Chlor.

catechin beginnt, ohne dieses, Chlor ein, bis dasselbe reichlich im Ueberschuss vorhanden ist; eine Färbung der Flüssigkeit tritt erst dann ein, wenn die Bildung des Tetrachlorderivates beendet ist, sie wird aber niemals so intensiv, dass Bildung grösserer Mengen von Tetrachlor-*o*-benzochinon stattgefunden haben kann.[1])

Nach ein- bis zweitägigem Stehen giesst man die Flüssigkeit in Wasser, filtrirt und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, um den in Lösung gebliebenen Theil zu gewinnen.

Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren aus Aether-Benzin oder heissem Benzin.

Zur Darstellung aus *o*-Amidophenol vertheilt man das salzsaure Salz desselben in etwa der zehnfachen Menge Eisessig, kühlt mit Eis und leitet nun Chlor ein, wobei sich das Ganze nach und nach in einen Brei feiner weisser Nadeln verwandelt; dieselben bestehen im wesentlichen aus Tetrachlor-*o*-amidophenol[2]) und gehen bei weiterem langsamen, aber andauernden Einleiten allmählich in Lösung, während sich zugleich in beträchtlicher Menge Salmiak abscheidet. Zweckmässig lässt man die Essigsäure verdunsten, wobei sich das Hexachlordiketon abscheidet, und wäscht dann mit Wasser aus.

Die Ausbeute ist eine recht gute, sie beträgt bei günstigem Verlauf der Reaction bis zu 80 pCt. der theoretischen; in kleiner Menge entstehen ölige Nebenproducte, welche beim Umkrystallisiren aus Aether-Benzin in den letzten Laugen bleiben.

Das Hexachlordiketotetrahydrobenzol krystallisirt aus Aether-Benzin in grossen farblosen oder schwach weingelben Krystallen, welche in der Form den bekannten Kupfervitriolkrystallen gleichen und eine ansehnliche Grösse erreichen können; dieselben enthalten 2 Moleküle Wasser, verlieren aber das eine Molekül bei längerem Verweilen im Vacuum, sowie beim Umkrystallisiren aus heissem Benzin. Das so erhaltene Monohydrat ist beständig und giebt weder im Vacuum noch beim Umkrystallisiren aus Benzin Wasser ab, wohl aber bei längerem Erhitzen auf 90—95°. In Alkohol, Eisessig, Benzol ist die Verbindung leicht löslich, in Aetherdampf zerfliesst sie; der Schmelzpunkt liegt bei 93—94°, beim Schmelzen findet Zersetzung statt.

---

[1]) Bei Anwendung kleiner Mengen und Einleiten in der Hitze bildet sich übrigens Tetrachlor-*o*-benzochinon (Diese Berichte XXI, 1776).

[2]) An der Luft verändern sich diese Nadeln leicht und werden dunkler, lassen sich auch nicht gut umkrystallisiren und wir haben uns daher mit der Analyse der nicht ganz reinen Verbindung, welche unter stürmischer Gasentwicklung bei 244° schmolz, begnügt. Dieselbe lässt aber keinen Zweifel über die Natur dieses Zwischenproductes (Gefunden: 29.88 pCt. Kohlenstoff, 1.83 pCt. Wasserstoff, 55.47 pCt. Chlor und 5.91 pCt. Stickstoff; berechnet 29.27 pCt. Kohlenstoff, 1.21 pCt. Wasserstoff, 57.72 pCt. Chlor und 5.69 pCt. Stickstoff).

Analysen: [1])

I. Wiederholt aus heissem Benzin umkrystallisirt, im Vacuum getrocknet.
0.3112 g gaben 0.2453 g Kohlensäure und 0.0218 g Wasser.
0.1458 g gaben 0.3756 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6Cl_6O_2$, H_2O		Gefunden
C	21.56	21.50 pCt.
H	0.57	0.78 »
Cl	63.47	63.70 »

II. Aus Aether-Benzin umkrystallisirt und lufttrocken:
0.3389 g gaben 0.2572 g Kohlensäure und 0.0339 g Wasser.
0.1330 g gaben 0.3246 g Chlorsilber.
3.6166 g verloren langsam bis 90°, zuletzt bis 105° erhitzt 0.3664 g Wasser.

Ber. für $C_6Cl_6O_2$, $2\,H_2O$		Gefunden
C	20.40	20.70 pCt.
H	1.13	1.08 »
Cl	60.23	60.35 »
H_2O	10.23	10.13 »

Im Vacuum getrocknet verloren 1.0424 g 0.0631 g Wasser = 6.06 pCt. Wasser, während sich für $C_6Cl_6O_2$, H_2O 5.39 pCt. berechnen.

Durch Einwirkung von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin konnten keine charakteristischen Verbindungen erhalten werden, mit Anilin entsteht in geringer Menge eine bei 236—237° schmelzende Verbindung; Zinnchlorür reducirt zu Tetrachlorbrenzcatechin, aus Jodkalium wird Jod frei gemacht.

In kohlensaurem und essigsaurem Natron löst sich das Diketon leicht unter Bildung der Oxysäure; beim Erwärmen mit Wasser geht es ebenfalls in Lösung, doch tritt hier sofort Zersetzung der zunächst entstandenen Säure ein; beim Kochen mit Alkoholen entstehen die Aether der Säure.

Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure, $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \| \\ CCl.CCl_2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)COOH.$

Am reinsten erhält man die Säure, wenn das Hexachlordiketon in essigsaurem Natron gelöst und die klare filtrirte Lösung dann mit Salzsäure ausgefällt wird, rascher kommt man zum Ziel bei Anwendung einer Sodalösung; man verreibt das Diketon mit Wasser und setzt in kleinen Antheilen zehnprocentige Sodalösung zu, bis alles gelöst ist, filtrirt und fällt sofort mit Salzsäure.

Zur Reinigung krystallisirt man am besten aus Essigsäure oder auch aus heissem Benzin um, kleine Mengen können auch aus Salzsäure umkrystallisirt werden.

[1]) Alle Verbrennungen sind mit chromsaurem Blei im offenen Rohr ausgeführt worden, die Halogenbestimmungen nach Carius.

Die Säure bildet farblose kleine Prismen, welche bei 111° schmelzen, bei 140—150° findet scheinbar Aufkochen und rasches Festwerden statt; der entstandene Körper schmilzt dann erst wieder bei 185—186°.

In wässriger Lösung ist die Säure wenig beständig, beim Erhitzen derselben scheiden sich gelbe glänzende Schüppchen aus, während sich gleichzeitig der charakteristiche intensive Geruch nach dem unten beschriebenen Keton bemerkbar macht. Die gelbe Verbindung schmilzt bei 153° und giebt ein schön rothes Anilid; untersucht sind diese Körper, doch müssen wir das Nähere darüber einer späteren Publication vorbehalten.

Die Analyse der aus Benzin umkrystallisirten im Vacuum getrockneten Säure ergab: 0.3186 g lieferten 0.2494 g Kohlensäure und 0.0218 g Wasser; 0.1453 g gaben 0.3705 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6Cl_6H_2O_3$		Gefunden
C	21.56	21.35 pCt.
H	0.57	0.76 »
Cl	63.47	63.06 »

Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, enthält die Säure noch ein Molekül Wasser (berechnet: 20.40 pCt. Kohlenstoff, 1.13 pCt. Wasserstoff, 60.23 pCt. Chlor; gefunden: 20.30 pCt. Kohlenstoff, 1.12 pCt. Wasserstoff, 60.8 pCt. Chlor).

Wegen der Unbeständigkeit der Säure lassen sich Salze derselben nur schwierig erhalten, wir haben nur ein Baryumsalz darstellen können. Aether sind dagegen leicht zugänglich, sie entstehen, wenn die Säure in dem betreffenden Alkohol gelöst, und dann concentrirte Schwefelsäure zugesetzt wird; durch Einleiten von Salzsäuregas gelang die Darstellung weniger gut. Noch einfacher stellt man die Aether durch Kochen des Hexachlordiketons mit Alkoholen dar; anfangs glaubten wir auf diese Weise Alkoholate erhalten zu haben, doch zeigte das Verhalten beim Erhitzen, dass dies nicht der Fall sein konnte, eine Abspaltung von Alkohol fand nicht statt.

Das Baryumsalz wurde durch annäherndes Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit festem Barythydrat erhalten; die Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei von Nadeln, welche abfiltrirt, mit etwas Alkohol ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurden; das Salz entspricht dann augenscheinlich der Formel: C_5Cl_5 (OH) COOba, C_2H_5OH verliert aber leicht Alkohol und zersetzt sich schon gegen 50° unter Bildung stark riechender flüchtiger Verbindungen. Eine genaue Alkoholbestimmung ist nicht gelungen.

I. 0.2734 g frisch bereitet und eben lufttrocken, gaben 0.0704 g Baryumsulfat.

II. 0.7175 g gaben 0.1893 g Baryumsulfat.

III. 0.2651 g des einige Zeit aufbewahrten Salzes gaben bei der Verbrennung 0.1958 g Kohlensäure und 0.0408 g Wasser.

Ber. für $C_6Cl_6HBaO_3, C_2H_5$		Gefunden I.	II.	III.
Ba	15.30	15.21	15.51	—
C	21.48	—	—	20.14 pCt.
H	1.57	—	—	1.71 »

Der Methyläther ist in Methyl- und Aethylalkohol sehr leicht löslich; aus Benzin krystallisirt er in schönen farblosen Nadeln, welche bei 62° schmelzen; in verdünnter Natronlauge löst er sich ohne Veränderung, in kohlensaurem Natron ist er unlöslich.

0.1291 g gaben 0.3175 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5Cl_6(OH)COOCH_3$		Gefunden
Cl	60.92	60.82 pCt.

Der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in dicken charakteristischen Prismen von ausgeprägt rhombischem Habitus, aus heissem Benzin in weissen hypoparallelen Nadeln; er schmilzt bei 121° und löst sich ohne Veränderung in Natronlauge, nicht in kohlensaurem Natron.

0.3567 g gaben 0.3426 g Kohlensäure und 0.0581 g Wasser.
0.1367 g gaben 0.3232 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5Cl_6(OH)COOC_2H_5$		Gefunden
C	26.52	26.19 pCt.
H	1.66	1.81 »
Cl	58.56	58.52 «

Mit Acetylchlorid lässt sich eine sehr leicht lösliche Acetylverbindung erhalten, welche bei etwa 85° schmilzt; in verdünnter Natronlauge ist dieselbe unlöslich.

Hexachlorketo-R-Penten, $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \| \\ CCl.CCl_2 \end{matrix}\!\!>CO.$

Man löst die vorher beschriebene Oxysäure in Eisessig, setzt etwas concentrirte Salzsäure zu und oxydirt mit einer 10proc. Lösung von Chromsäure, von welcher ein kleiner Ueberschuss angewendet werden muss. Die Oxydation vollzieht sich in gelinder Wärme leicht und glatt, beim Erkalten und Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Keton als dickes schweres Oel ab, welches man durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Destilliren im luftleeren Raume rein erhalten kann. Anfangs ölig erstarrt es bald zu einer farblosen aus rhombischen Tafeln bestehenden Masse; es schmilzt bei 31.5° und kocht unter 80 mm Druck bei 155—158°; unter gewöhnlichem Druck destillirt, tritt theilweise Zersetzung ein. Das spec. Gewicht des noch flüssigen Ketons beträgt bei 19° 1.7605 (bezogen auf Wasser von 4°). Mit Wasserdämpfen ist das Keton leicht flüchtig; der Geruch desselben ist

sehr charakteristisch, stechend und an Chlorpikrin erinnernd, gleichzeitig aber auch schwach campherartig, der Geschmack brennend.

0.3855 g gaben 0.2897 g Kohlensäure und 0.0067 g Wasser.

0.1188 g gaben 0.3538 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
C	20.83	20.55 pCt.
H	0.00	0.19 »
Cl	73.61	73.65 »

In kohlensaurem Natron ist das Keton unlöslich, in Aetznatron löst es sich unter Aufnahme der Elemente von Wasser und Abspaltung von Salzsäure; es entsteht die Säure: C_4Cl_5COOH.

In alkoholischer Lösung mit Anilin zusammengebracht, tauscht das Keton ein Chloratom gegen den Rest NHC_6H_5 aus; die entstehende Verbindung bildet kleine, glänzende, gelbliche Nadeln oder Blätter, welche bei 194—196° schmelzen.

0.2523 g gaben 0.3617 g Kohlensäure und 0.0448 g Wasser.

0.1208 g gaben 0.2481 g Chlorsilber.

0.4437 g gaben 16.3 ccm Stickstoff bei 13.5° und 741.4 mm Druck.

Ber. für $C_5Cl_5(NHC_6H_5)O$		Gefunden
C	38.28	39.10 pCt.
H	1.74	1.98 »
Cl	51.30	50.78 »
N	4.06	4.20 »

Eine Addition von Chlor ist bei dem Hexachlorketopenten ebenso wenig gelungen, wie bei dem oben beschriebenen Diketon.

Pentachlorbutencarbonsäure, C_4Cl_5COOH.

Man übergiesst das Hexachlorketopenten, welches zu diesem Zweck nicht besonders gereinigt zu werden braucht, mit 10 proc. Natronlauge und lässt unter öfterem Umschütteln stehen, bis alles in Lösung gelangt, fällt dann mit Salzsäure und reinigt durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Essigsäure.

Die Säure krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 127° schmelzen; in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig ist sie leicht, in Benzin schwer löslich.

0.3269 g gaben 0.2650 g Kohlensäure und 0.0146 g Wasser.

0.1422 g gaben 0.3768 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
C	22.22	22.11 pCt.
H	0.37	0.49 »
Cl	65.55	65.52 »

Die Säure ist sehr beständig, sie kann ohne erhebliche Zersetzung destillirt werden; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird

HCl abgespalten, bei andauerndem Behandeln mit Natriumamalgam entsteht eine flüssige Säure von intensivem Fettsäuregeruch; dieselbe bildet ein leicht lösliches Baryumsalz.

Für die Pentachlorbutencarbonsäure ist das Ammoniumsalz charakteristisch, es krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 178—180° unter Zersetzung schmelzen. Das Baryumsalz ist leicht löslich, scheint aber in wässriger Lösung nicht beständig zu sein, beim Eindampfen wird die Lösung sauer und enthält nun ein schwerer lösliches Salz. Der Methyl- und Aethyläther der Säure sind bisjetzt flüssig geblieben.

Was die Constitution der Säure anbelangt, so ist schon oben erwähnt worden, dass sie wahrscheinlich durch die Formel: $CCl_2 = C = CCl - CCl_2 - COOH$ ausgedrückt werden muss; sichere Beweise für diese Formel fehlen aber noch, es ist möglich, dass die Chloratome sich in der Kette verschoben haben, es ist auch möglich, dass durch die Abspaltung der Salzsäure die Bildung eines 4gliedrigen Ringes veranlasst wird.

Tetrachlorbrenzcatechin, $C_6Cl_4(OH)_2$.

Wie oben erwähnt wurde, lässt sich diese Verbindung ohne Schwierigkeit durch Reduction des Hexachlordiketohydrobenzols darstellen. Man löst dasselbe in der 10fachen Menge Eisessig und setzt in kleinen Quantitäten eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür zu, bis die anfangs dunkle Färbung einer helleren Platz gemacht hat; auf Zusatz von Salzsäure oder auch beim Erkalten krystallisirt das Tetrachlorid in langen feinen Nadeln aus; durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird es gereinigt. Es enthält dann Essigsäure und die dicken klaren Nadeln verstäuben an der Luft. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln, welche bei 194 — 195° schmelzen, ebenso aus Benzin, worin es schwerlöslich ist.

0.3138 g gaben 0.3270 g Kohlensäure und 0.0306 g Wasser.

0.1550 g gaben 0.3558 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
C	29.09	28.42 pCt.
H	0.81	1.09 »
Cl	57.17	56.77 »

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es die Acetylverbindung: $C_6Cl_4(OC_2H_3O)_2$, welche aus Essigsäure in breiten, dicken, bei 190° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

0.1283 g lieferten 0.2202 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	42.60	42.48 pCt.

Von Salpetersäure wird das Tetrachlorbrenzcatechin, wie Zincke gefunden hat[1]), zu Tetrachlor-*o*-benzochinon; wir haben diesen Versuch, welchen Zincke nur mit kleinen Mengen ausführen konnte, jetzt wiederholt und sind zu denselben Resultaten gekommen.

Das Tetrachlor-*o*-benzochinon wurde in Form eines tiefrothen Krystallpulvers erhalten; es schmolz bei 129—130°.

Die Analyse ergab:

29.23 pCt. Kohlenstoff und 0.36 pCt. Wasserstoff, während sich 29.39 pCt. Kohlenstoff und 0.00 pCt. Wasserstoff berechnen.

Das Tetrachlor-*o*-benzochinon soll jetzt in grossen Mengen dargestellt werden, um das Chloradditionsproduct desselben genau mit dem oben beschriebenen Hexachlordiketon vergleichen zu können, ferner soll die Einwirkung von Alkali studirt werden; wir hoffen auf diese Weise eine parallele Reihe von Verbindungen zu erhalten, welche um 2 Atome Chlor ärmer sind und sich von dem R-Pentin, C_5H_6, ableiten.

---

503. F. Krafft: Zur Kenntniss der Ricinoleïnsäure $C_{18}H_{34}O_3$.

[Eingegangen am 15. August.]

Die Ricinoleïnsäure wird durch eine Anzahl von Spaltungsproducten — worunter man als besonders leicht zugänglich das Oenanthol (Material für Heptylalkohol und Heptylsäure) und die Undecylensäure (Material für Gewinnung der Normalnonylsäure und der Undecylsäure), sowie den Caprylalcohol und die Sebacinsäure nennen kann — zu einem der brauchbarsten Ausgangsmaterialien in der Fettreihe. Indessen hat man trotz überaus häufiger Verwendung zu diesen und anderen Präparaten die freie Säure noch nicht genauer untersucht und beschrieben. Durch wiederholte Versuche mit Ricinoelsäurederivaten[2]) veranlasst, habe ich einige Beobachtungen zur Ausfüllung dieser Lücke angestellt, die im Anschluss an das frühere, soweit sie bis jetzt gediehen sind, hier einen Platz finden mögen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1776. Der dort für Tetrachlorbrenzcatechin angegebene Schmelzpunkt 174° beruht auf einem Druckfehler.

[2]) Diese Berichte X, 2034; XI, 1412, 1414, 2218; XV, 1691, 1717; XVI, 1723; XVII, 2985; XIX, 2224 u. a. a. O.

Ricinoleïnsäure.

Behufs Isolirung der freien Säure wird das Ricinusöl mit concentrirter Kalilauge rasch verseift und die Seife durch kurzes Erhitzen mit starker Salzsäure zerlegt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und der Abkühlung auf mindestens 0° erstarrt das abgeschiedene Oel grossentheils zu einer Masse von grossblättrig krystallinischen, kugeligen Aggregaten. Dieser Krystallmasse kann man die zähflüssigen Beimengungen durch fortgesetztes, erst schwaches, hernach immer schärferes Auspressen bei ganz allmählich gesteigerter Temperatur — zuletzt bei + 10 bis 12° — leicht vollständig entziehen. Die reine Ricinoleïnsäure bleibt dann als ein bei Zimmertemperatur gerade noch fester, farb- und geruchloser harter Körper zurück.

Die durch das Auspressen beseitigten öligen Beimengungen machen einen mehr oder minder beträchtlichen Bruchtheil der Rohsäure aus und rühren, abgesehen von etwaigen Spuren noch nicht verseiften Glycerids, wohl in ähnlicher Weise wie bei der Oelsäure von der oxydirenden und zugleich verflüssigenden Einwirkung der Luft, besonders bei höheren Temperaturen, auf die geschmolzene Säure her. Wenigstens ergab sich aus dem Vergleich einiger Operationen, dass man zum Zweck der Reingewinnung von Ricinoleïnsäure zwar auf vollständige Zersetzung der Kaliseife durch die Salzsäure zu sehen hat, daneben aber auch für möglichst abgekürztes Erhitzen sorgen muss: anderenfalls resultirt ein selbst in der Kälte schwierig erstarrendes Product, aus welchem durch Pressung nur verhältnissmässig wenig und dazu gelblich gefärbte Säure gewonnen werden kann. Es ist anzunehmen, dass hauptsächlich die Nichtbeachtung dieser, übrigens leicht zu berücksichtigenden Umstände bisher die Darstellung reiner Ricinoleïnsäure verhindert hat.

In solcher Weise gereinigt, bildet die Ricinoleïnsäure eine harte, blendendweisse Krystallmasse, deren Schmelzpunkt in mehreren Fällen übereinstimmend bei 16 bis 17° lag. Die eben geschmolzene Säure erstarrt am leichtesten wieder, wenn man sie beträchtlich unter die Schmelztemperatur abkühlt. Im festen Zustande erleidet sie auch bei wochenlangem Aufbewahren an der Luft keine merkliche Veränderung, während die einige Zeit flüssig gebliebene Säure, entgegen älteren ungenauen Beobachtungen, schwieriger zum Erstarren zu bringen ist und nicht mehr ganz die früheren Eigenschaften besitzt; in diesem Punkte verhält sich mithin die Ricinoleïnsäure der Oelsäure ähnlich.

Die Substanz zur Elementaranalyse wurde einem grösseren Präparate vom obigen Schmelzpunkte entnommen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$
C	72.37	72.45	72.48 pCt.
H	11.51	11.58	11.41 »

Das Silbersalz wurde aus dem leicht löslichen Ammoniaksalz durch Doppelzersetzung mit Silbernitrat dargestellt. Seine Analyse bestätigt vollständig die bisher in der Regel für die Ricinoleïnsäure angenommene Zusammensetzung:

	Gefunden			Ber. für $C_{18}H_{33}O_3Ag$
C	53.28	—	—	53.33 pCt.
H	8.25			8.15 »
Ag	—	26.54	26.49	26.66 »

Das Barytsalz wurde durch Chlorbaryum ausgefällt und nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist untersucht:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ba$
Ba	18.65	18.78	18.74 pCt.

In warmem Weingeist ist das Barytsalz sehr leicht löslich; weit weniger in kaltem.

Die freie Ricinoleïnsäure ist bei der trockenen Destillation auch unter sehr stark vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung flüchtig, verhält sich dabei jedoch nicht ganz so wie ihr Glycerid, das Ricinusöl. Während das letztere bei der Destillation neben anderen Producten namentlich auch Oenanthol und Undecylensäure liefert, werden diese Körper unter obigen Bedingungen aus der freien Säure nicht erhalten, vielleicht weil dann die zur Bildung dieser Spaltungsproducte erforderliche hohe Temperatur bei Verflüchtigung der sich zugleich anders zersetzenden freien Säure noch nicht eingetreten ist. Die letztere kommt nämlich unter einem Druck von 15 mm bei ca. 250° ins Sieden und es geht dann, immerhin unter merklicher Temperatursteigerung der kochenden Flüssigkeit, eine ölige, beim Erkalten erstarrende Substanz über, die unter 15 mm nach öfterem Rectificiren bei circa 230° siedet; eine Verbrennung dieser Säure gab 76.87 pCt. C und 11.67 pCt. H, wonach dieselbe wohl die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$ — welche 77.14 pCt. C und 11.43 pCt. H verlangt — haben dürfte; damit steht auch eine Analyse des Barytsalzes nicht in Widerspruch: dasselbe enthielt 19.70 pCt. Ba, während der Formel $(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$ = 19.71 pCt. Ba entsprechen. Der Körper, der übrigens vielleicht auch aus den Destillationsproducten des Ricinusöls isolirt werden kann, verdient gelegentliche genauere Untersuchung.

Das aus roher Ricinoleïnsäure dargestellte Barytsalz löste sich in mehreren Fällen vollständig in warmem Weingeist auf; ebenso liess sich ein direct dargestelltes Bleisalz bis auf sehr geringe Spuren leicht in Aether aufnehmen. Damit ist für die untersuchten Handelsproducte und wohl auch ziemlich allgemein die Anwesenheit grösserer Mengen von freien Fettsäuren im Ricinusöl ausgeschlossen. Ueber die in demselben sonach nur in geringfügigen Quantitäten enthaltenen festen Fettsäuren liegen widersprechende ältere Angaben vor. Ich

habe deshalb dieser Frage alle Aufmerksamkeit zugewandt und dabei folgendes beobachtet. Oel, welches längere Zeit in einem sehr kühlen Raume aufbewahrt wird, setzt nicht unbeträchtliche Mengen körnig krystallinischen Glycerids ab. Trennt man dieses in der Kälte durch Aufstreichen auf poröse Platten von der flüssig gebliebenen Hauptmenge, wäscht hierauf mit Weingeist indem man beständig unter 0° abkühlt, presst schliesslich ab und trocknet, so erhält man ein unscharf, meistens gegen 33° schmelzendes festes Glycerid, welches seine Beschaffenheit beim Liegen an der Luft nicht verändert. Dasselbe Resultat erreicht man, wenn man nach Zusatz von schwachem Weingeist andauernd stark abkühlt und das ausgeschiedene Glycerid absaugt und auspresst. Dieses feste Fett, schliesslich höchstens 3 bis 4 pCt. des Ricinusöls ausmachend, enthält die Glyceride der Ricinoleïnsäure und Stearinsäure. — Zu deren Nachweis verseift man mit Kalilauge, führt die ausgeschiedenen Säuren in Barytsalze über und entzieht diesem Gemenge den ricinoleïnsauren Baryt durch Erwärmen mit Weingeist, worin sich derselbe löst, während stearinsaurer Baryt zurückbleibt. Die aus dem letzteren abgeschiedene Fettsäure hat beinahe sofort und vollständig genau nach einmaliger Krystallisation aus Weingeist den Schmelzpunkt (69.2°) und Siedepunkt (unter 15 mm 232° corr.) der gewöhnlichen Stearinsäure. Das Silbersalz, durch Zusatz von ammoniakalischem weingeistigen Silbernitrat zur ammoniakalischen, weingeistigen Lösung der Säure und nachfolgendem Wasserzusatz in sehr feinen, stark glänzenden Krystallblättchen erhalten, hinterliess bei vorsichtigem Glühen 27.59 pCt. Ag, während Silberstearat 27.58 pCt. Ag enthalten soll. Hiernach wird die Anwesenheit anderer fester Fettsäuren, insbesondere der Palmitinsäure, die man im Ricinusöl aufzufinden geglaubt hat, bis auf weiteres sehr unwahrscheinlich. — Eine bei 130° schmelzende Säure ist wohl mit Sebacinsäure, vielleicht bei der Verseifung spurenweise gebildet, identisch. — Die Anwesenheit des Glycerids der Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ im Glycerid der Ricinoleïnsäure $C_{18}H_{34}O_3$ hat nichts befremdendes, indem ja erstere aus der letzteren als deren Reductionsproduct auch auf künstlichem Wege erhalten worden ist.

Der wie oben angegeben durch Ausziehen mit Weingeist vom stearinsauren Baryt getrennte ricinoleïnsaure Baryt lässt sich durch Wasser ausfällen, vermittelst Salzsäure zerlegen und die abgeschiedene freie Säure dann leicht mit der Ricinoleïnsäure identificiren. Es folgt hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass das »Ricinoleïn« in reinem Zustande ein fester Körper ist und der flüssige Zustand des gewöhnlichen Ricinusöls nicht dessen normale Form, sondern nur ein theils durch Ueberschmelzung, wie sie sich bei Glyceriden ja so oft findet, theils durch Verunreinigungen, insbesondere Oxydation an der Luft, bedingter Zustand ist. Die abnorme Stellung, welche das überaus zäh-

flüssige Ricinusöl namentlich in physikalischer Hinsicht gegenüber den meisten anderen Flüssigkeiten einnimmt, erklärt sich somit wohl dadurch, dass im Ricinusöl des Handels das ursprünglich feste Glycerid im Zustande unvollkommener Verflüssigung und in grösseren Molecularcomplexen, als die gewöhnliche Formel solche angiebt, sich noch vorfindet. Weitere Versuche über diesen Punkt sind erwünscht.

Die ungewöhnlich grosse Mannichfaltigkeit der aus dem Ricinusöl darstellbaren Präparate könnte fast zur Ansicht bringen, es enthalte dieses Oel verschiedene Säuren als wesentliche Bestandtheile. Sieht man aber von den sehr kleinen Mengen Stearinsäure, die zudem vielleicht nicht immer in nachweisbarer Quantität vorhanden ist, sowie von meist wohl noch nicht sehr bemerklicher Oxydation durch den Luftsauerstoff ab — so genügt eine Formel, alles bisher über die Ricinoleïnsäure bekannte zu veranschaulichen und ohne besondere Mühe dem Gedächtniss einzuprägen. Bekanntlich fasst man schon längst den Körper als Oxyölsäure auf. Behält man die Anschauungsweise bei, und ertheilt man dieser Oxyölsäure die Formel

$$CH_3 . (CH_2)_5 . CH(OH) . CH : CH . (CH_2)_8 . CO_2H ,$$

so hat man für die Zersetzung vermittelst Kalihydrat in secundären Caprylalcohol und Sebacinsäure, eine Zerlegung, die wie ich mich überzeugte im Oelbade schon unterhalb 200°, also sehr leicht, eintritt, das folgende Schema:

$$\begin{array}{lll} CH_3 . (CH_2)_5 . CH(OH) . CH : & CH . (CH_2)_8 . CO_2 H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad H . & O . H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad H . & O . H \end{array}$$

Ebenso einfach lässt sich die Spaltung eines Theils der im Glycerid enthaltenen Säure in Oenanthol und Undecylensäure formuliren:

$$CH_3 . (CH_2)_5 . CH . (O \quad H) . CH : CH . (CH_2)_8 . CO_2H ,$$

wobei man zu der für die Undecylensäure bereits vorgeschlagenen Formel gelangt.

Auch die Reduction zu gewöhnlicher Stearinsäure (also normaler Heptadecylcarbonsäure), sowie die nach obigem anzunehmende Bildung einer Säure $C_{18}H_{32}O_2$ bei Destillation der freien Ricinoleïnsäure sind nach vorstehender Formulirung leicht verständliche Beobachtungen. — Von vorneherein sei jedoch bemerkt, dass beim weiteren Studium der Ricinoleïnsäure und ihrer Isomeren (s. u.) neben der soeben benutzten Formulirung, welche besonders im Hinblick auf die von Ulrich ausgeführte Darstellung der Ricinstearolsäure für die Ricinoleïnsäure selbst wohl die nächstliegende ist, auch diejenige einer λ-Ketonstearinsäure $CH_3 . (CH_2)_5 . CO . (CH_2)_{10} . CO_2 H$ eventuell mit zu berücksichtigen ist.

Bei der Oxydation der Ricinoleïnsäure vermittelst Salpetersäure bilden sich nicht nur zweibasische Säuren, also namentlich Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ und Oxalsäure $C_2H_2O_4$; es entsteht in Uebereinstimmung mit der obigen Formel dabei, wie ich mich wiederholt durch den Versuch überzeugt habe, stets eine entsprechende Quantität Normalheptylsäure, welche den Siedepunkt und die Zusammensetzung der gewöhnlichen Säure aus Oenanthol besitzt. [Gefunden im Barytsalz 34.68 pCt. Baryum, berechnet für heptylsauren Baryt $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ = 34.68 pCt. Baryum.] Es lässt sich übrigens einstweilen nicht entscheiden, ob bei dieser Oxydation nicht eine vorherige Umwandlung der Ricinoleïnsäure in die isomere Elaïdinsäure stattfindet.

Solche Oxydationen mit Salpetersäure werden bekanntlich in herkömmlicher Weise meistens durch anhaltendes, oft mehrtägiges Kochen mit einer mehr oder weniger verdünnten Salpetersäure und in der Regel auch mit einem grossen Ueberschuss dieses Oxydationsmittels ausgeführt; die Folge hiervon ist, dass zuletzt nicht nur primäre Producte, sondern — manchmal sogar in vorwiegender Menge — aus diesen durch weitergehende Oxydation gebildete secundäre Producte vorhanden sind. Wie ich mich nun in einer grösseren Anzahl von Fällen überzeugt habe, lassen sich derartige Oxydationen oft vortheilhafter so bewerkstelligen, dass man unter fortwährender Kühlung bei 0° bis + 10° die zu oxydirende Substanz langsam in das gleiche bis dreifache Gewicht reiner Salpetersäure (ca. 1.5 spec. Gew.) einträgt und nachdem die erste Reactionsphase ganz beendet scheint, sehr langsam bis auf ca. 50° erwärmt. Der Verlauf der Reaction giebt sich dann häufig schon äusserlich, beispielsweise durch Nachlassen des Aufschäumens oder Verschwindens gefärbter Zwischenproducte zu erkennen; die Operation, die freilich stets mit Vorsicht zu leiten ist, aber abgesehen vom Eintragen der Substanz keine nennenswerthe Arbeit verursacht, nimmt nur wenige Stunden in Anspruch und die Bildung von Nebenproducten beschränkt sich meistens auf ein Minimum.

Ricinelaïdinsäure.

Gelegentlich der mitgetheilten Versuche habe ich auch die Ricinelaïdinsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Ricinoleïnsäure wiederholt darstellen lassen. Soweit hier die Versuche geführt worden sind, stimmen sie im wesentlichen mit den älteren Angaben überein. Man gewinnt diese Elaïdinsäure leicht, wenn man in die mit wenig Salpetersäure vermischte Ricinoleïnsäure salpetrige Säure einleitet und kurze Zeit stehen lässt. Das erstarrte Product wird scharf ausgepresst und durch Krystallisation aus Aether in prächtig glänzenden asbestähnlichen Massen, die ohne weiteres bei 52—53° schmelzen, erhalten. Die Säure kommt wie die isomere Oleïnsäure, unter 15 mm bei ca. 250° ins Sieden, und erleidet hierbei ebenfalls Zersetzung,

obwohl weit weniger schnell und vollständig, wie die tiefer schmelzende und unbeständigere Ricinoleïnsäure. Die Verbrennung der Ricinelaïdinsäure führte gleichfalls zur Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{34}O_3$
C	72.34	72.48 pCt.
H	11.55	11.41 »

Ricinelaïdinsaures Silber lieferte gleichfalls die erwarteten Zahlen, mit 26.53 und 26.56 pCt. Silber, während die Formel $C_{18}H_{33}O_3Ag$ = 26.66 pCt. Silber verlangt; das Barytsalz enthielt 18.73 und 18.82 pCt. Baryum, gegenüber 18.74 pCt. Baryum, welche sich für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ba$ berechnen. Man hat also in dieser Elaïdinsäure eine sehr wohl charakterisirte, von der Ricinoleïnsäure durchaus verschiedene, aber nach allen darüber bereits vorliegenden Angaben dieser in ihrem ganzen chemischen Verhalten sehr ähnliche Säure; ich füge vorläufig nur bei, dass Oxydation mit Salpetersäure auch hier leicht und glatt zu Normalheptylsäure führt.

Ricinsäure.

Erhitzt man ricinoleïnsauren Baryt im luftverdünnten Raume in Retorten aus schwer schmelzbarem Glase, so zersetzt sich der grösste Theil des geschmolzenen Salzes, indem Spaltung eintritt und ein flüchtiges Oel überdestillirt. Dieses siedet nach zwei- bis dreimaligem Rectificiren bei 172—173° und besteht fast ganz aus Methylhexylketon. Das rückständige Barytsalz wird zweckmässig unmittelbar in den Retorten, deren Wandungen es fest bekleidet, durch Erwärmen mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Säuren durch Destillation getrennt: unter 15 mm geht dann gegen 250° eine in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrende Säure über, während eine amorphe, nicht unzersetzt flüchtige Substanz (vermuthlich das complementäre, condensirte Zersetzungsproduct zum Methylönanthol) zurückbleibt. Das überdestillirte, nochmals rectificirte Product wird aus schwachem Weingeist umkrystallisirt und so in glänzenden Krystallblättern erhalten, die bei ca. 81° schmelzen und unter 15 mm bei ca. 250—252° unter nur geringfügiger Zersetzung destilliren. Die Analysen verschiedener Darstellungen sprechen dafür, dass eine mit der Ricinoleïn- und Ricinelaïdinsäure isomere neue Säure vorliegt:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_3$
C	72.32	72.42	72.56	72.48 pCt.	72.00 pCt.
H	11.67	11.65	11.73	11.41 »	12.00 »

Das Silbersalz dieser Säure, der Ricinsäure, enthielt 26.48 pCt. Silber (für $C_{18}H_{33}O_3Ag$ berechnet 26.66 pCt. Silber) und das ebenfalls zur Controlle der Zusammensetzung dargestellte Barytsalz enthielt 18.56 pCt. Baryum (berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ba$ = 18.74 pCt.

Baryum). Vermischt man die Ricinsäure mit nahezu dem doppelten Gewichte reiner Salpetersäure, so tritt ganz von selbst nach wenigen Augenblicken unter starker Temperaturerhöhung, welche gute Abkühlung erforderlich macht, eine lebhafte Reaction ein. Nach deren Aufhören wurde, zuletzt auf ca. 50° erhitzt. Als Oxydationsproducte hatten sich namentlich Normalheptylsäure und eine bei 100 bis 107° schmelzende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure gebildet. Das Verhalten der Isoricinsäure stimmt in dieser Beziehung also völlig mit demjenigen den beiden obigen Säuren überein. Brom wird von der hochschmelzenden Ricinsäure anfänglich ohne Einwirkung aufgesaugt; nach kurzer Zeit erfolgt indessen, wie bei den zwei anderen Säuren lebhafte Einwirkung. Auch Kalihydrat wirkt in ähnlicher Weise auf die Ricinsäure ein, wie dieses bei der Ricinoleïn- und Ricinelaïdinsäure der Fall ist.

Die Untersuchung dieser Säuren wird fortgesetzt.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

504. Peter Griess und George Harrow: Zur Kenntniss des Hexamethylentetramins.

(Eingegangen am 15. August.)

Zur Ausführung verschiedener Versuche, deren nähere Erwähnung hier unterlassen werden kann, bedurften wir einer grösseren Menge von Formaldehyd, das wir uns nach der bekannten Vorschrift von Loew[1]) dargestellt haben. Da diese Versuche keine günstigen Resultate ergeben wollten, so haben wir unseren noch übrigen Vorrath von Formaldehyd in das Hexamethylentetramin von Butlerow, $C_6H_{12}N_4$, übergeführt, um das Verhalten dieser, verhältnissmässig noch sehr wenig untersuchten Base, gegen einige Reagentien etwas genauer zu studiren.

I. Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylentetramin.

Setzt man zu einer concentrirten, nicht zuviel überschüssige Salpetersäure enthaltenden, wässrigen Lösung dieser Base, unter Eisabkühlung, nach und nach wässriges salpetrigsaures Natron, so findet sofort ein lebhaftes Aufschäumen der Flüssigkeit statt, und nach

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 322.

kurzer Zeit beginnen sich daraus weisse, nadelförmige Krystalle einer neuen Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_6O_2$ abzuscheiden. Vielleicht noch zweckmässiger ist es, bei dieser Darstellung umgekehrt zu verfahren, nämlich zunächst die Base in wässrigem, salpetrigsaurem Natron aufzulösen und zu dieser Lösung dann erst die passende Menge von verdünnter Salpetersäure hinzuzufügen. In jedem Fall ist es nöthig die Operation zu unterbrechen, sobald ein bleibender Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar ist. Man überlässt nun noch einige Zeit der Ruhe, filtrirt, wäscht die auf dem Filter verbleibenden Krystalle tüchtig mit kaltem Wasser, und reinigt sie dann vollends durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Ihre Analyse lieferte die folgenden Resultate:

I. 0.347 g bei 100° getrocknet gaben 0.4085 g Kohlensäure und 0.1700 g Wasser.

II. 0.339 g gaben 0.403 g Kohlensäure und 0.1678 g Wasser.

I. 0.1255 g bei 110° getrocknet gaben 44.73 ccm Stickstoff von 0° und bei 760 mm Druck.

II. 0.1100 g gaben 39.98 ccm von 0° und bei 760 mm Druck.

	Berechnet nach der Formel $C_5H_{10}N_6O_2 = C_5H_{10}(NO)_2N_4$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_5	60	32.26	32.18	32.41	pCt.
H_{10}	10	5.37	5.44	5.50	»
N_6	84	45.16	45.87	45.65	»
O_2	32	17.21	—	—	»
	186	100.00			

Da sich diese neue Verbindung, wie man sieht, in ihrer Zusammensetzung von dem Hexamethylentriamin durch den Mindergehalt von einer Methylengruppe und den Mehrgehalt von 2NO unterscheidet, so möchten wir sie mit dem Namen Dinitrosopentamethylentetramin belegen, ohne damit jedoch eine bestimmte Ansicht über deren Constitution aussprechen zu wollen. Ihre Bildung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underbrace{C_6H_{12}N_4}_{\text{Hexamethylen-tetramin.}} + 2N_2O_3 = \underbrace{C_5H_{10}(NO)_2N_4}_{\text{Dinitrosopentamethylen-tetramin.}} + CO_2 + N_2O + H_2O$$

Folgendes sind die wichtigsten Eigenschaften des Dinitrosopentamethylentetramins. Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten nahezu vollständig wieder aus, und zwar in gezackten, dicken, nadelförmigen Krystallen von weisser Farbe mit einem Stich ins Gelbliche. Aus Chloroform, von welchem es weniger leicht als von kochendem Alkohol aufgenommen wird,

schiesst es beim freiwilligen Verdunsten des Chloroforms in sehr gut ausgebildeten kurzen Prismen an. Von Aether wird es fast gar nicht gelöst. Auch aus kochendem Wasser kann dasselbe umkrystallisirt werden, jedoch erleidet dabei stets ein beträchtlicher Theil dieselbe Umsetzung, wie diejenige ist, welche durch heisse Salzsäure hervorgerufen wird, und die sogleich erwähnt werden soll. In einem Haarröhrchen erhitzt, schmilzt das *Dinitrosopentamethylentetramin constant* bei 207°, jedoch unter vollständiger Zersetzung. Nimmt man das Erhitzen in einer Probierröhre vor, so bemerkt man einen an Methylamin und Formaldehyd zugleich erinnernden Geruch und zu gleicher Zeit entwickelt sich ein weisser, sich alsbald verdichtender Dampf. Gegen Pflanzenfarben zeigt es sich vollkommen neutral. Es hat einen bittern Geschmack. Sehr auffallend ist seine Beständigkeit gegen Reductionsmittel in alkoholisch-alkalischer Lösung. Man kann es in einer solchen Lösung selbst längere Zeit mit Zinkstaub kochen, ohne dass ein wesentlicher Theil davon zersetzt würde. Gegen heisse Mineralsäuren dagegen ist es ausserordentlich empfindlich. Selbst nur einige Minuten langes Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure ist genügend, um eine vollständige Zerstörung desselben zu bewirken, und zwar, wie sich aus den ausgeführten quantitativen Bestimmungen zu ergeben scheint, scharf im Sinne der nachstehenden Gleichung:

$$\underbrace{C_5H_{10}N_6O_2}_{\text{Dinitrosopentamethylentetramin.}} + 3H_2O = \underbrace{5CH_2O}_{\text{Formaldehyd.}} + 4N + 2NH_3.$$

0.1125 g in einem geeigneten Apparate mit verdünnter Salzsäure gekocht, lieferten 27.3 ccm trocknen Stickstoff von 0° und bei 760 mm Druck, und ferner

0.2765 g Platinsalmiak entsprechend 0.02117 g Ammoniak.

	Berechnet nach obiger Zersetzungsgleichung	Gefunden
4N	30.1	34.5 pCt.
$2NH_3$	18.3	18.8 »

505. P. Griess und G. Harrow: II. Einwirkung von Acetessigäther auf Hexamethylentetramin.

(Eingegangen am 15. August.)

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken diese beiden Körper nicht aufeinander ein, wohl aber wenn sie zusammen in einer offenen Flasche auf etwa 170° erhitzt werden. Das Resultat dieser Reaction besteht fast nur aus einer gelben, amorphen Substanz, die in Alkohol und in Salzsäure leicht löslich ist, und selbst aus ihrer sehr verdünnten salzsauren Auflösung durch Alkalien wieder abgeschieden wird. Mit einer genaueren Untersuchung derselben haben wir uns nicht befassen wollen. Ueber eine ihr stets, wenn auch nur spurenweise, beigemengte, zweite Substanz, die in flüchtigen weissen Nadeln krystallisirt und sich als Lutidindicarbonsäureäther herausgestellt hat, soll weiter unten Näheres mitgetheilt werden.

Eine wesentlich verschiedene Reaction findet statt, wenn Acetessigäther in Gegenwart von Chlorzink auf Hexamethylentetramin einwirkt, indem in diesem Falle nur sehr wenig von der vorerwähnten, unerquicklichen gelben Substanz gebildet wird, dagegen aber sehr reichliche Mengen von zwei anderen, schön krystallisirenden Verbindungen, die im Nachstehenden etwas näher besprochen werden sollen. Wir bemerken sofort, dass eine davon bereits bekannt ist. Dieselbe hat sich nämlich als identisch erwiesen mit dem vor einigen Jahren von F. Engelmann beschriebenen [1]) Lutidindicarbonsäureäther $C_5N\left\{\begin{matrix}H\\(CH_3)_2\\(COO.C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$, wogegen die andere den bislang noch unbekannt gebliebenen Hydrolutidindicarbonsäureäther $C_5N\left\{\begin{matrix}H\\(CH_3)_2, H_2\\(COO.C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$ repräsentirt. Zur Gewinnung dieser Aether wird zweckmässig in folgender Weise verfahren. Man bringt in eine an einem Ende geschlossene Glasröhre etwa 20 g Chlorzink, dann ein gleiches Gewicht Acetessigäther und 4 g Hexametylentetramin, schliesst die Röhre und erhitzt sie etwa zwei Stunden im Wasserbade, welche Zeit zur Vollendung der Reaction genügend ist. Da in der Röhre selbst nach dem Erkalten, ein beträchtlicher Druck vorhanden ist, so erscheint es gerathen, sie durch Erhitzen ihrer Spitze in einer Flamme zu öffnen. Der gesammte Röhreninhalt, welcher neben Chlorzink aus einer gelblich gefärbten, zähen mit Krystallen durchsetzten Masse besteht, wird nun in Wasser eingetragen, das Ganze erwärmt und nach

[1]) Ann. Chem. Pharm. 231, 50.

dem Erkalten filtrirt, wobei die beiden Aether auf dem Filter verbleiben. Zu ihrer Trennung werden dieselben zunächst mit soviel kochendem Wasser behandelt als nöthig ist, sie vollständig in Lösung zu bringen. Man filtrirt nun rasch durch einen heissen Trichter von einer unlöslich gebliebenen Zinkverbindung ab, und lässt erkalten, wobei der Hydrolutidindicarbonsäureäther zum grossen Theile auskrystallisirt, während der Rest beim weitern Verdampfen des Alkohols gewonnen werden kann. In der von ihm abfiltrirten Mutterlauge befindet sich der Lutidindicarbonsäureäther, der nach vollständiger Entfernung des Alkohols, als eine gelbbraun gefärbte, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse hinterbleibt.

a) Hydrolutidindicarbonsäureäther, $C_5N\left\{\begin{matrix} H \\ (CH_3)_2, H_2 \\ (CO.OC_2H_5) \end{matrix}\right.$

Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in welchem er ziemlich leicht löslich ist, wird er sofort vollständig rein erhalten. Je nachdem er sich aus seinen Lösungen rasch oder langsam abscheidet, bildet er entweder krystallwasserfreie Nadeln oder, in der Regel vierseitige Blättchen von matter, schwach grünlichgelber Farbe. Von Wasser wird er selbst in der Siedhitze fast gar nicht aufgenommen und auch nur schwer von kaltem Alkohol und Aether, aber leicht von Chloroform. Er zeigt nur sehr wenig Geschmack. In einem Haarröhrchen erhitzt, erweicht er bereits bei 165°, schmilzt aber vollständig erst bei 170°. Unterwirft man ihn in einer Retorte der Destillation, so wird ein beträchtlicher Theil dasselbe zersetzt, während der Rest ohne eine Veränderung zu erleiden übergeht. Er ist vollkommen neutral und verbindet sich desshalb weder mit Säuren noch Basen. Allerdings ist derselbe in gewöhnlicher starker Salzsäure schon in der Kälte leicht löslich, allein er erleidet bei dieser Auflösung eine sofortige, nachher näher zu erwähnende Umsetzung. Seine Analyse lieferte die folgenden Resultate.

I. 0.3435 g bei 100° getrocknet gaben 0.7745 g Kohlensäure und 0.2315 g Wasser.

II. 0.3012 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0.6795 g Kohlensäure und 0.2075 g Wasser.

III. 0.3125 g gaben 15.8 ccm trocknen Stickstoff von 0° und bei 760 mm Druck.

IV. 0.413 g gaben 20.1 ccm trocknen Stickstoff von 0° und bei 760 mm Druck.

	Berechnet nach obiger Formel		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{13}	156	61.66	61.49	61.52 pCt.
H_{19}	19	7.51	7.49	7.65 »
N	14	5.53	6.35	6.08 »

Obgleich sich die Bildung des Hydrolutidindicarbonsäureäthers im Ganzen und Grossen durch die Gleichung

$$\underbrace{8\,(C_6H_{10}O_3)}_{\text{Acetessigäther}} + \underbrace{C_6H_{12}N_4}_{\text{Hexamethylen-tetramin}} = \underbrace{4\,(C_{13}H_{19}NO_4)}_{\text{Hydroäther}} + \underbrace{(CH_2O)_2}_{\text{Formaldehyd}} + \underbrace{6\,H_2O}_{\text{Wasser}}$$

ausdrücken lässt, so sind wir doch der Ansicht, dass dieselbe in mehreren, aufeinander folgenden Phasen verläuft. Wir halten es nämlich für wahrscheinlich, das durch Einwirkung von Chlorzink zunächst eine gewisse Quantität Acetessigäther unter Wasserabspaltung zersetzt wird, dass das frei gewordene Wasser dann das Hexamethylentetramin in Formaldehyd und Ammoniak überführt, und dass sich endlich die beiden letzteren Körper, mit einer weiteren Menge von Acetessigäther, im Sinne der Hantzsch'schen Synthese des Collidindicarbonsäureäther vereinigen nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2\,(C_6H_{10}O_3)}_{\text{Acetessigäther}} + \underbrace{CH_2O + NH_3}_{\text{Formaldehyd}} = \underbrace{C_{13}H_{19}NO_4}_{\text{Hydrolutidin-dicarbonsäureäther}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

b) Lutidindicarbonsäureäther, $C_5N\left\{\begin{array}{l} H \\ (CH_3)_2 \\ (CO\,.\,O\,.\,C_2H_5)_2 \end{array}\right.$

Wir haben es zweckmässig gefunden, den wie oben erwähnt erhaltenen, rohen Aether durch Destillation im Wasserdampfstrome zu reinigen. Obwohl auch dieser Process, da der Aether nicht durch eine sehr grosse Flüchtigkeit ausgezeichnet ist, einigermaassen langsam verläuft, so liefert er doch sofort ein vollkommen farbloses Product, das in allen Beziehungen mit dem von Engelhorn durch Oxydation des Hydroisopropyllutidindicarbonsäureäthers erhaltenen Lutidindicarbonsäureäthers erhaltenen Lutidindicarbonsäureäthers aufs Vollkommenste übereinstimmt. Wie der letztere wurde auch der von uns dargestellte Aether beim Umkrystallisiren aus Alkohol in sehr schönen langen glänzend weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 72° liegend gefunden wurde. Bei der Verbrennung desselben wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.3715 g über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0.8477 g Kohlensäure und 0.2275 g Wasser.

II. 0.2780 g gaben 0.633 g Kohlensäure und 0.1735 g Wasser.

	Berechnet nach obiger Formel		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{13}	156	62.15	62.23	62.09 pCt.
H_{17}	17	6.77	6.80	6.93 »

Wir haben auch noch das Golddoppelsalz dieses Aethers bereitet und dieses der Analyse unterworfen. Dasselbe fällt auf Zusatz einer Lösung des Aethers in kalter verdünnter Salzsäure zunächst als ein

schweres Oel nieder, das aber nach und nach krystallinisch erstarrt. Aus kaltem Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, kann es umkrystallisirt werden.

0.299 g bei 100° getrocknet gaben 0.995 g Gold.

Ber. für $C_{13}H_{17}NO_4, HCl, AuCl_3$		Gefunden
Au	33.11	33.2 pCt.

Bekanntlich hat Hantzsch gezeigt[1]), dass sein Hydrocollidindicarbonsäureäther, wenn man ihn mit Alkohol überschichtet, mit salpetriger Säure behandelt, zu Collidindicarbonsäureäther oxydirt wird. Genau ebenso verhält sich auch der Hydrolutidindicarbonsäureäther, indem er sich unter denselben Bedingungen geradeauf in Lutidindicarbonsäureäther verwandelt.

Letzterer Aether entsteht ferner auch durch einfaches Auflösen des Hydrolutidindicarbonsäureäthers in verdünnter heisser Salzsäure. Man verdampft die Salzsäure auf dem Wasserbade und versetzt den hinterbleibenden Rückstand mit Kalilauge, wodurch er zunächst als Oel abgeschieden wird, das jedoch sofort zu Krystallen erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten diese den Schmelzpunkt von 72°. In der Regel entstehen bei dieser Umsetzung gleichzeitig auch eine mehr oder minder grosse Menge der von L. Weiss[2]) beschriebenen Lutidindicarbonäthersäure, $C_5N\left\{\begin{array}{l}H\\(CH_3)_2\\CO.OH\\COO.C_2H_5\end{array}\right.$, welche in der Kalilauge gelöst bleibt und daraus durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ausgefällt werden kann. Uebereinstimmend mit den Beobachtungen ihres Entdeckers konnten wir uns überzeugen, dass diese Säure aus heissem Wasser, in welcher sie schwer löslich ist, in feinen weissen Nadeln krystallisirt, die bei 131° schmelzen.

Man könnte geneigt sein, diese letzte Entstehungsweise des Lutidindicarbonsäureäthers durch folgende einfache Gleichung zu erklären:

$$\underbrace{C_{13}H_{19}NO_4}_{\text{Hydrolutidindicarbonsäureäther}} = \underbrace{C_{13}H_{17}NO_4}_{\text{Lutidindicarbonsäureäther.}} + H_2 .$$

Da jedoch bei der Reaction das Auftreten von Wasserstoff nicht bemerkt wird, so bleiben die dabei stattfindenden Vorgänge vorläufig noch räthselhaft.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 21.
[2]) Diese Berichte XIX, 1307.

506. L. v. Udránszky und E. Baumann: Das Benzoylchlorid als Reagens.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit hat E. Baumann[1]) gezeigt, dass die mehrwerthigen Alkohole aus wässerigen verdünnten Lösungen beim Schütteln der letzteren mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Form unlöslicher Benzoësäureester abgeschieden werden können. Diese Abscheidung ist unter gewissen Bedingungen eine nahezu vollständige, so zwar, dass man diese Reaction in manchen Fällen für quantitative Bestimmungen verwerthen kann.

Diez[2]) hat eine brauchbare Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Glycerin unter Benutzung der obigen Reaction ausgearbeitet, bei welcher das Glycerin in Form von Glycerintribenzoat mit wenig Dibenzoat zur Wägung gebracht wird.

Mit derselben Reaction hat Wedenszki[3]) Benzoesäureester der Kohlehydrate des normalen Harns dargestellt und durch die Untersuchung dieser Körper gezeigt, dass jeder normale Harn zwei Kohlehydrate enthält: 1. Traubenzucker und 2. eine dextrinähnliche Substanz.

Aus wässerigen Lösungen kann man schon wenige Milligramme eines Kohlehydrates durch die Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge abscheiden. Da nun aber auch andere Körper unlösliche Benzoylverbindungen bilden, ist der Nachweis eines Kohlehydrates durch die Darstellung der unlöslichen Benzoylverbindung noch nicht sicher gestellt. Die Benzoylverbindungen der Kohlehydrate geben aber mit starken Säuren wie die Kohlehydrate selbst Furfurol, das durch die empfindlichen Reactionen, welche Schiff[4]), Mylius[5]) und v. Udránszky[6]) neuerdings beschrieben haben in den allergeringsten Spuren sicher erkannt werden kann. Hat man aus irgend einer Flüssigkeit in Natronlauge und Wasser unlösliche Benzoylverbindungen abgeschieden, so wird die Gegenwart von Kohlehydraten in demselben durch die Anstellung einer Furfurolreaction nachgewiesen; am bequemsten ist hierbei die α-Naphtolreaction des Furfurols: der abfiltrirte Niederschlag der Benzoylverbindungen wird in einigen Tropfen Wassers vertheilt mit concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen einer weingeistigen α-Naphtollösung zusammengebracht. Wenn auch nur eine Spur der Benzoylverbindung eines Kohlehydrates in dem

[1]) Diese Berichte XIX, 3221.
[2]) Zeitschr. f. Physiol. Chemie XI, 472.
[3]) Zeitschr. f. Physiol. Chemie XIII, 66.
[4]) Diese Berichte XX, 540.
[5]) Zeitschr. f. Physiol. Chemie XI, 492.
[6]) Ebendaselbst XII, 355 ff u. 377.

Niederschlage sich befand, so tritt eine schöne rothe Färbung der Flüssigkeit ein, welche weiter durch ein im grünen Theil des Spectrums liegendes scharf begrenztes Absorptionsband charakterisirt wird. Ueber diesen Nachweis der Kohlehydrate hat L. v. Udránszky (l. c.) schon eingehend berichtet.

Die Benzoylester der mehrwerthigen Alkohole unterscheiden sich von denen der einwerthigen Alkohole dadurch, dass sie wesentlich schwerer als die letzteren verseift werden. Während der Benzoesäureäthylester von Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich völlig zersetzt wird, werden das Tribenzoat des Glycerins, das Tri- und Tetra-Benzoat des Traubenzuckers von kalter Natronlauge überhaupt nicht angegriffen und die letztgenannten Ester werden sogar beim Kochen mit wässeriger Natronlauge nicht zerlegt.

Wir haben neuerdings beobachtet, dass die aliphatischen Diamine sich bei Behandlung ihrer wässerigen Lösungen mit Benzoylchlorid und Natronlauge ganz ähnlich verhalten, wie die mehrwerthigen Alkohole.

Während eine wässerige verdünnte Lösung von Ammoniak, Aethylamin, Dimethylamin und ähnlicher Körper beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge nur einen kleinen Theil der Base in Benzamid oder substituirtes Benzamid übertreten lässt, werden Spuren von Diaminen dabei fast vollständig in ihre in Wasser ganz unlöslichen Dibenzoylverbindungen umgewandelt, welche von Beimengungen anderer Körper sehr leicht getrennt werden können. Man löst zu diesem Zwecke den Niederschlag in wenig Weingeist auf und giesst diese Lösung in viel Wasser; dabei liefert die erst milchig getrübte Flüssigkeit nach einigem Stehen die gut krystallisirten Benzoylverbindungen der Diamine. Durch diese Behandlung werden die letzteren von Benzamid und anderen stickstoffhaltigen Körpern, wenn solche vorlagen, völlig befreit.

Eine wässerige Lösung von 1 g Aethylendiamin in ½ L. Wasser gab beim Schütteln mit 10 ccm Benzoylchlorid und 80 ccm Natronlauge (von ca. 10 pCt.) eine krystallinische Fällung von 3.5 g Dibenzoyläthylendiamin. Aus der abfiltrirten Lösung konnte durch Wiederholung dieser Behandlung noch eine weitere Quantität desselben Körpers gewonnen werden. Einfach benzoylirtes Diamin wird bei dieser Reaction nicht gebildet. Die aus heissem Weingeist einmal umkrystallisirte Verbindung lieferte für das Dibenzoyläthylendiamin scharf stimmende Werthe.

Berechnet für $C_2H_4(NHCOC_6H_5)_2$			Gefunden
C_{16}	192	71.64	71.51 pCt.
H_{16}	16	5.97	6.25 »
N_2	28	10.44	10.19 »
O_2	32	11.94	— »
	268	99.99	

Die Benzoylverbindung schmolz bei 244°. Nach A. W. Hofmann[1]) schmilzt das reine Dibenzoyläthylendiamin bei 245°.

Mit der oben genannten Reaction kann man das Aethylendiamin noch aus sehr verdünnten Lösungen abscheiden. Beispielsweise lieferten 5 mg Aethylendiaminhydrat in 100 ccm Wasser gelöst, beim Schütteln mit einigen Tropfen Benzoylchlorid und Natronlauge noch einen merklichen Niederschlag der Benzoylverbindung. Eine Lösung von 0.053 g Aethylendiaminhydrat in 100 ccm Wasser lieferte 0.133 g reines Dibenzoyläthylendiamin. Die theoretische Ausbeute würde 0.180 g betragen haben.

Andere Diamine, das Pentamethylendiamin und das Tetramethylendiamin lassen sich ebenso leicht und noch vollständiger als das Aethylendiamin aus verdünnten Lösungen in den entsprechenden Dibenzoylverbindungen abscheiden. Die Lösungen der Diamine brauchen zu diesem Zwecke durchaus nicht rein zu sein, weil die Benzoylverbindungen durch ihre Unlöslichkeit, durch 1—2 maliges Umkrystallisiren aus Weingeist oder Aether leicht gereinigt werden können.

Dieser Umstand ist für den Nachweis dieser Basen von grosser Bedeutung. Die Möglichkeit schon geringe Mengen von Pentamethylendiamin sicher zu erkennen hat eine besondere Bedeutung gewonnen, seitdem Brieger das Pentamethylendiamin als ein Stoffwechselproduct gewisser Arten von Bacterien bei seinen bekannten Untersuchungen über die Ptomaïne[2]) entdeckt hat.

Brieger hat diesen Körper zuerst Cadaverin genannt; später hat Ladenburg[3]) die Identität des Cadaverins mit dem Pentamethylendiamin erkannt, und Brieger hat dieselbe bestätigt.

Ausser dem Pentamethylendiamin hat Brieger (l. c.) neben vielen anderen Körpern noch eine Substanz von der Zusammensetzung des Tetramethylendiamins bei der Fäulniss gewonnen, deren Identität mit dem Tetramethylendiamin noch nicht erwiesen ist. Es wird nunmehr ein Leichtes sein, mit Hülfe der hier geschilderten Reactionen auch bei kleinsten Mengen von Substanz einen solchen Nachweis zu führen.

Mit dieser Methode gelang es uns in den Ausscheidungsproducten eines Patienten der hiesigen chirurgischen Klinik, dessen wiederholte Beobachtung seit etwa einem Jahre uns durch das freundliche Entgegenkommen des Hr. Prof. Kraske ermöglicht wurde, eine Reihe von Diaminen darzustellen, unter welchen das Pentamethylendiamin und das Tetramethylendiamin mit Sicherheit nachgewiesen wurde.

Wir sind seit jener Zeit mit eingehenden Versuchen über das Vorkommen von Diaminen beim Stoffwechsel, deren Trennung und Unter-

[1]) Diese Berichte XXI, 2332.
[2]) Untersuchungen über Ptomaïne. Theil I—III, Berlin 1885 u. 1886.
[3]) Ladenburg, Diese Berichte XIX, 2585.

scheidung beschäftigt und werden ausführlich über den ersten Theil unserer Arbeit im nächsten Hefte der Zeitschrift für physiol. Chemie berichten. An dieser Stelle beschränken wir uns darauf die von uns benutzte Methode, im Zusammenhang mit ihrer allgemeinen Verwendbarkeit, kurz zu schildern, und sehen davon ab eine eingehendere Beschreibung der Benzoylverbindungen der Diamine zu geben, nachdem eine solche von anderer Seite in Aussicht gestellt worden ist [1]).

Das Pentamethylendiamin wird nach dem Verfahren von Ladenburg durch Einwirkung von Natrium auf eine heisse alkoholische Lösung von Trimethylencyanid gewonnen. Wässerige Lösungen der Base geben beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge alsbald die Dibenzoylverbindung der Base, welche ebenso beständig wie das Dibenzoyläthylendiamin ist. Das Dibenzoylpentamethylendiamin krystallisirt in langen Nadeln und Blättchen, es löst sich leicht in Weingeist, schwieriger in Aether und gar nicht in Wasser. Eine weingeistige Lösung wird durch viel Wasser völlig gefällt; dabei krystallisirt die Benzoylverbindung in feinen Nadeln und Blättchen, welche bei 130° schmelzen. Der Körper wird durch verdünnte Säuren und Alkalien auch beim Kochen nicht verändert. Concentrirte Säuren lösen ihn zunächst unverändert auf. Die Spaltung desselben erfolgt erst bei langem Kochen mit concentrirter Salzsäure. Die Analyse ergab die von der Dibenzoylverbindung geforderten Werthe:

Berechnet für $C_5H_{10}(NHCOC_6H_5)_2$		Gefunden
C	73.54	73.8 pCt.
H	7.09	7.46 »

Wie geringe Mengen des Pentamethylendiamins durch die oben geschilderte Art der Benzoylirung aus Lösungen abgeschieden werden können, zeigt folgender Versuch.

Eine Lösung welche 0.00788 g der Base ($C_5H_{14}N_2$) in 100 ccm enthielt, lieferte bei der Behandlung mit 5 ccm Benzoylchlorid und 40 ccm Natronlauge (10 pCt.) und nach 24 stündigem Stehen 0.0218 g der Dibenzoylverbindung des Pentamethylendiamins, das in langen Nadeln in der Flüssigkeit vertheilt war und den Schmp. von 129 bis 130° zeigte. Die theoretische Ausbeute würde in diesem Falle 0.0235 g betragen haben. Es wurden hier also 92 pCt. der vorhandenen Menge des Diamins wieder gewonnen. Hierbei ist allerdings zu bemerken, dass die Ausbeute an der Dibenzoylverbindung nicht immer eine gleich günstige ist, so wurden bei einer zweiten Bestimmung aus 0.00788 g Diamin nur 0.0142 g der reinen Dibenzoylverbindung erhalten, also nur 60.4 pCt. der theoretischen Menge.

---

[1]) A. W. Hofmann, Diese Berichte XXI, 2332 ff.

Wir verdanken Hrn. Prof. Brieger eine kleine Quantität der Quecksilberchloridverbindung des von Brieger bei der Fäulniss gewonnenen Cadaverins, welche wir zur Darstellung der Benzoylverbindung benutzten. Diese stimmte in Zusammensetzung, Löslichkeit, und Schmelzpunkt mit dem aus künstlichem Pentamethylendiamin gewonnenen Körper vollkommen überein, wie nach den Untersuchungen von Ladenburg und Brieger nicht anders zu erwarten war.

Dieselbe Substanz gewannen wir bei der Behandlung des Harnes des früher genannten Patienten mit Benzoylchlorid und Natronlauge.

Die Reinigung des Dibenzoylpentamethylendiamins war im letzten Falle etwas erschwert durch den Umstand, dass in dem Harn noch andere Diamine enthalten waren, welche bei obiger Behandlung gleichfalls benzoylirt wurden. Aus dem Gemenge der abfiltrirten Benzoylverbindungen gelang es einen höher schmelzenden Körper (Schmp. 176 bis 177°) dadurch abzutrennen, dass die concentrirte Lösung der Benzoylverbindungen in Weingeist mit gewöhnlichem Aether im Ueberschuss versetzt wurde. Dabei krystallisirte die höher schmelzende Substanz in farblosen Nadeln aus, während die alkoholätherische Lösung beim Verdunsten reines Dibenzoylpentamethylendiamin lieferte.

Wir haben die Uebereinstimmung aller Eigenschaften dieses Körpers mit der künstlich dargestellten Base durch Analysen der Benzoylverbindung und des Platindoppelsalzes der salzsauren Base auf's Genaueste festgestellt.

Der Schmelzpunkt des durch Aether gefällten Körpers war nach einmaliger Wiederholung dieser Procedur constant bei 176 bis 177°. Die Analyse dieses Körpers stimmte genau mit den von einem Dibenzoyltetramethylendiamin geforderten überein; es wurde auch hier die Platinchloridverbindung der nach Spaltung der Benzoylverbindung gewonnenen Base dargestellt und analysirt.

Um die Natur dieser Substanz, welche bis jetzt unter den Fäulnissproducten nicht nachgewiesen ist, genauer zu ermitteln, stellten wir nach Ladenburg's Verfahren aus Aethylencyanid das Tetramethylendiamin dar. Die aus dieser Base gebildete Benzoylverbindung stimmte, was Schmelzpunkt, Löslichkeit und Zusammensetzung anbelangt, mit der aus dem Harne gewonnenen Substanz überein.

Die Analyse dieser Dibenzoylverbindung gab gut stimmende Werthe, obwohl dieselbe aus einer noch sehr unreinen Lösung des Tetramethylendiamins dargestellt worden war.

Berechnet für $C_4H_8(NHCOC_6H_5)_2$			Gefunden
C_{18}	216	72.97	73.06 pCt.
H_{20}	20	6.76	6.54 »
N_2	28	9.46	9.31 »
O_2	32	10.81	— »
	296	100.00	

Neben dem Pentamethylendiamin und dem Tetramethylendiamin fand sich in dem Harn des Patienten ein drittes Diamin, welches dem Pentamethylendiamin in allen Beziehungen sehr ähnlich ist, und nur durch grössere Löslichkeit des Platinchloriddoppelsalzes sich unterscheidet.

Aus dem an ca. 50 Tagen verarbeiteten Harn des genannten Patienten wurden etwa 30 g des Gemenges der prächtig krystallisirenden Benzoylverbindungen erhalten, von welchen der grössere Theil (ca. 20 g) der Benzoylverbindung des Pentamethylendiamins angehörte, während ca. 6 g reines Benzoyltetramethylendiamin aus demselben gewonnen wurden.

Die Verarbeitung der Faeces desselben Patienten ergab an einem Tage gegen $^1/_2$ g reinweisser Benzoylverbindungen von Diaminen, welche im Gegensatz zu den Diaminen des Harns zum grösseren Theil aus Tetramethylendiamin bestanden.

Wir haben uns durch oft wiederholte Versuche mit normalem Harn überzeugt, dass derselbe keine Spur von Diaminen enthält. Auch normaler Koth ist frei davon. Es ist nicht unmöglich, dass die Diamine auch im Harn anderer Kranken sich finden werden, doch sind unsere hierauf gerichteten Versuche, welche noch fortgesetzt werden, bisher ohne ein Resultat geblieben.

Um so bemerkenswerther ist das Auftreten dieser Körper in dem Harn unseres Patienten, welcher seit Jahren an Cystinurie verbunden mit Blasencatarrh bildet.

Das gleichzeitige Vorkommen des Cystins neben den Diaminen ist im Harne dieses Kranken ein durchaus constantes; wir haben dasselbe seit $^3/_4$ Jahren in Zwischenräumen von 1—2 Monaten immer beobachtet, und weiter durch Versuche, bei welchen Hr. B. Mester uns freundlichst unterstützte, festgestellt, dass wahrscheinlich die Mengen der Diamine in einem gewissen Verhältnisse zur Cystinausscheidung im Harn standen. Andrerseits haben sich irgend welche Anhaltspunkte für die Annahme, dass hier ein zufälliges Zusammentreffen vorliege, bis jetzt nicht finden lassen.

Die merkwürdige Erkrankung, als deren einziges Symptom bis jetzt die vermehrte Cystinausscheidung bekannt ist, wird durch die die Cystinabsonderung begleitenden Fäulnissbasen in ein ganz neues Licht gestellt, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieses Auftreten der Diamine im Harn und im Darm einen Schlüssel liefern wird für die Erklärung der Cystinurie selbst; vielleicht werden die von uns begonnenen bacteriologischen Untersuchungen des Darminhaltes in dieser Richtung den nächsten Aufschluss bringen.

Wegen dieser nicht unwichtigen Beziehungen und weil zum ersten Male die Darstellung sogenannter Ptomaïne aus dem Harn im vorliegenden Falle gelang, haben wir ein weites Beobachtungsmaterial über die

Ausscheidung der beiden merkwürdigen Körperklassen, der Diamine und des Cystins, gesammelt, bei dessen Mittheilung an anderem Orte wir uns vorbehalten, den Zusammenhang der von uns gewonnenen Diamine mit den von Brieger dargestellten Fäulnissbasen und den wichtigen Untersuchungen Brieger's über Ptomaïne im Allgemeinen eingehender darzulegen.

Der von uns untersuchte Harn zeigte so wenig als der Koth den sehr auffälligen an Sperma erinnernden Geruch der in Frage stehenden Diamine, wobei allerdings zu bemerken ist, dass beide Excrete schwach sauer reagirten.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich eine weitere nützliche Verwerthung des Benzoylchlorids, indem dasselbe bei der Aufsuchung von Stoffwechselproducten von Bacterien oder bestimmten Arten von Fäulnissproducten Trennungen und die Darstellung von Körpern im reinen Zustande ermöglicht, welche wegen der geringen Menge, in welcher sie z. B. bei dem von uns untersuchten Harn auftreten, auf anderem Wege wohl schwerlich überhaupt bemerkbar geworden wären.

Die Anwendbarkeit der Benzoylchloridreaction beschränkt sich aber nicht auf das zuletzt genannte Gebiet der physiologisch chemischen Untersuchungen. Goldmann und E. Baumann [1]) haben gezeigt, dass auch das Cystin sehr leicht in wässeriger Lösung benzoylirt werden kann und dass man mit Hülfe dieser Reaction in jedem normalen Harn das Vorkommen von Spuren von Cystin erkennen kann.

Man kannte bis jetzt keinen Weg das im Harn gelöste Cystin (bei Cystinurie) völlig abzuscheiden. Die Bildung der Benzoylverbindung des Cystins erfolgt nun so leicht als die der Diamine. Das Benzoylcystin ist eine starke Säure, und stellt das Dibenzoylderivat einer Diamidosäure, des Cystins

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CH_3.C.COOH \\ | \\ S \\ | \\ S \\ | \\ CH_3.C.COOH \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

dar. Es unterscheidet sich das Cystin hierbei ebenso von den einfachen Amidosäuren, welche weniger glatt in die Benzoylverbindungen übergeführt werden, wie die Diamine von den Monaminen. B. Mester und E. Baumann haben mit dieser Methode das im Harn gelöste Cystin gewonnen und ca. 18 g reines Benzoylcystin auf diesem Wege dargestellt, auch über diese Versuche wird an anderem Orte eingehend berichtet werden.

---

[1]) Zeitschr. für physiol. Chemie XII, 254.

Auch bei der Untersuchung der Spaltungsproducte der Eiweisskörper lässt sich die Benzoylirung in wässeriger Lösung mit Vortheil verwerthen. Es lässt sich mit Hülfe derselben sicher nachweisen, dass durch einfache Spaltungen von Eiweiss durch Säuren oder Alkalien oder lösliche Fermente weder Diamine noch Cystin gebildet werden. Wohl entsteht hierbei eine öfters beobachtete schwefelhaltige Substanz, welche beim Kochen mit Blei und Natronlauge ihren Schwefel leicht abgiebt, und dieser Körper liefert bei der Benzoylirung auch eine Säure, welche Schwefel und Stickstoff neben dem Benzoylreste enthält und in Aether sich leicht löst; allein wir haben von diesem Körper trotz gewisser Aehnlichkeiten mit dem Cystin bisher nur constatiren können, dass er vom Cystin durch die Unterschiede in der Löslichkeit verschieden sei. Wir haben seine Zusammensetzung noch nicht ermittelt, weil er bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Bleiben Eiweisskörper aber auch nur kurze Zeit der Einwirkung von Spaltpilzen, welche in gefaulten Flüssigkeiten sich finden, ausgesetzt, so kann man die Bildung von Diaminen mit der Benzoylchloridreaction bald nachweisen.

Es ist bemerkenswerth, dass zum Unterschiede von den oben genannten Diaminen die Körper, welche 2 Amidogruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, wie Guanidin, Kreatin, Harnstoff, verschiedene Körper der Harnsäuregruppe beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge gar nicht benzoylirt werden.

Freiburg i. B., Universitätslaboratorium, August 1888.

---

507. H. v. Pechmann: Ueber Osazone.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die von E. Fischer als Osazone bezeichneten Körper, welche durch Vereinigung von 1.2-Diketoverbindungen mit zwei Molekülen Phenylhydrazin entstehen, nehmen das Interesse des Chemikers vorwiegend als Hülfsmittel zur Erkennung und Unterscheidung der genannten Substanzen, einzelner Zuckerarten und ähnlicher Verbindungen in Anspruch. Gegenstand specieller Untersuchung sind die Osazone bis jetzt nicht gewesen, und unsere Kenntnisse über diese Verbindungen

sind so unvollständig, dass wir selbst eine Reaction zu ihrer Erkennung noch entbehren.

Die Frage, ob eine Substanz, über deren Natur ihre Genesis keinen Aufschluss ertheilt, als Osazon anzusprechen sei oder nicht, ist bis jetzt zweimal Object experimenteller Forschung gewesen. Ich erinnere daran, dass die Aufgabe in beiden Fällen auf indirectem Wege gelöst wurde, indem einmal Japp und Klingemann[1]), die aus dem sogenannten »Benzolazoaceton« und Phenylhydrazin entstehende Substanz durch Vergleichung mit dem Methylglyoxalosazon als ein Osazon erkannten, und das andere Mal Beyer und Claisen[2]) den Nachweis für die Abwesenheit der Osazongruppe in dem aus Benzolazoacetessigaldehyd und Phenylhydrazin gebildeten Körper lediglich auf einem Umwege führen konnten.

Gelegentlich einer Arbeit über Hydrazoxime, d. h. Hydrazone der Nitrosoketone, deren Ergebnisse demnächst publicirt werden, hatte sich das Bedürfniss nach einer allgemeinen Reaction auf Osazone wiederholt fühlbar gemacht. In Folge dessen wurden einige Versuche mit Osazonen, und zwar mit den von den einfachsten 1. 2-Diketoverbindungen der Fettreihe sich ableitenden, angestellt, welche zu Wahrnehmungen führten, deren weitere Verfolgung nicht werthlos erschien. Die Richtung, in welcher sich diese Versuche bewegten, war durch die Beobachtung bestimmt worden, dass die genannten Körper unter dem Einflusse von Luft und Licht, vermuthlich in Folge eines Oxydationsprocesses, sich röthen. Es zeigte sich bald, dass sie thatsächlich durch beliebige Oxydationsmittel mit grösster Leichtigkeit in gefärbte Verbindungen übergeführt werden, welche an charakteristischen Merkmalen nichts zu wünschen übrig lassen und daher auch zu einem Nachweis selbst geringer Mengen der genannten Osazone geeignet sind. Diese Oxydationsproducte der Osazone sind intensiv bordeauxrothe und ebensolche Lösungen bildende, prächtig krystallisirende Substanzen. Zum Nachweis eines Osazons wird das zu prüfende Material mit einem Tropfen Alkohol benetzt und mit etwas Eisenchlorid gelinde erwärmt; schüttelt man nach dem Erkalten mit Aether, so nimmt derselbe bei Gegenwart eines Osazons eine rothe bis rothbraune Färbung an.

Die vorläufige Untersuchung der verschiedenen, bis jetzt bekannten Osazone auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel hat ergeben, dass nur diejenigen, welche sich von den einfacheren fetten Diketoverbindungen und solchen, die nur ein aromatisches Radical enthalten, ableiten, die geschilderte Reaction geben. Benzilosazon zeigt die Reaction merkwürdigerweise nicht; seine Oxydation erfolgt jedoch unter

[1]) Diese Berichte XX, 3398.
[2]) Diese Berichte XXI, 1697.

anderen Bedingungen, welche noch nicht genügend studirt sind. Ferner versagt die Reaction bei Osazonacetylglyoxylsäure, Osazondioxyweinsäure und Tartrazin, sowie bei Glucosazon. Bei den erstgenannten Verbindungen erfolgt nach Versuchen mit der Acetylglyoxylsäure unter den eingehaltenen Bedingungen Pyrazolonbildung. Das Glucosazon bietet chemischen Agentien so vielfache Angriffspunkte, dass ein anderer Verlauf des Oxydationsprocesses kaum überraschen kann. Die von Beyer und Claisen entdeckten Hydrazone der Benzolazoderivate der 1.3-Diketone[1]), welche nach den Untersuchungen derselben keine Osazone sind, geben auch die Osazonreaction nicht. Ist demnach die Reaction in der beschriebenen Form auch keiner allgemeinen Anwendung fähig, so wird doch immer dann, wenn sie überhaupt eintritt, auf die Anwesenheit eines Osazons geschlossen werden können.

Die nähere Untersuchung der gefärbten Oxydationsproducte ergab, dass sich dieselben von den Osazonen durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden. Man dürfte wohl in der Annahme nicht fehl gehen, dass die Wasserstoffe der beiden Imidgruppen wegoxydirt werden und durch ihren Austritt die Entstehung eines ringförmigen Complexes von 2 Kohlenstoff- und 4 Stickstoffatomen verursachen. Dafür spricht auch die Thatsache, dass Osazone, deren Imidwasserstoffe durch Alkyle vertreten sind, die Reaction nicht geben. Folgende Gleichung veranschaulicht die in diesem Sinne gedachte Metamorphose des Diacetylosazons:

$$\begin{array}{l} CH_3-C=N-NHC_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3-C=N-NHC_6H_5 \end{array} + O = \begin{array}{l} CH_3-C=N-NC_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; | \\ CH_3-C=N-NC_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

Die neuen Substanzen lassen sich demnach als Tetrazone auffassen, und ich bezeichne dieselben, um sowohl ihre Entstehung als ihre Verschiedenheit von den durch Oxydation der secundären Hydrazine entstehenden Tetrazone anzudeuten, mit dem Collectivnamen Osotetrazone.

Die Osotetrazone sind völlig neutrale Substanzen und unterscheiden sich dadurch von den meisten Osazonen, welche mit Salzsäure salzartige Verbindungen eingehen.

Durch Reductionsmittel, am elegantesten durch Phenylhydrazin, gehen sie wieder in Osazone über:

$$\begin{array}{l} CH_3-C=N-N-C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; | \\ CH_3-C=N-N-C_6H_5 \end{array} + H_2 = \begin{array}{l} CH_3-C=N-NHC_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3-C=N-NHC_6H_5 \end{array}.$$

Eine originelle Umwandlung erleiden sie durch die Einwirkung verdünnter Säuren, auf welche ich nach der Beschreibung einiger Osotetrazone später zurückkommen werde.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1697.

Diacetylosotetrazon, $\begin{array}{l} CH_3C = N - NC_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ CH_3C = N - NC_6H_5 \end{array}$.

Dieser Körper entsteht durch Oxydation des Diacetylosazons. Zur Gewinnung des letzteren und ähnlicher Osazone ist es nicht nothwendig, von den entsprechenden Diketoverbindungen auszugehen, sondern man combinirt Phenylhydrazin entweder nach Japp und Klingemann [1]) mit den von denselben als Ketohydrazone erkannten sogenannten Benzolazoketonen oder nachdem von mir [2]) angegebenen Verfahren mit Nitrosoketonen. Da letztere Methode ohne Weiteres ein reines Material liefert, so gestaltete sich die Darstellung der Osazone, speciell des Diacetylosazons, folgendermaassen.

In einer geräumigen Flasche werden 14.4 Theile Methylacetessigäther mit 250 Theilen Wasser und 48 Theilen Natronlauge 1 : 5 gemischt, nach etwa 24 Stunden 7 Theile Natriumnitrit und dann allmählich so lange verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis eine Probe der Flüssigkeit Tropäolinpapier eben violett färbt; bei dieser Operation ist es zweckmässig das Gefäss in Eiswasser zu stellen und die Flüssigkeit mittels Durchsaugen eines Luftstromes in andauernder Bewegung zu erhalten. Hierauf wird mit Natronlauge bis zur Gelbfärbung versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Die so gewonnene verdünnte Lösung von Nitrosomethylaceton wird in einer Porzellanschale unter Umrühren mit einer Lösung von 10.8 Theilen Phenylhydrazin in 30 Theilen 50procentiger Essigsäure versetzt. Es scheidet sich darauf ein Hydrazoxim von der Zusammensetzung $CH_3 - C(N_2HC_6H_5) - C(NOH) - CH_3$, welches später beschrieben wird, in Form nahezu farbloser Nädelchen ab, welche nach völliger Klärung der Flüssigkeit, abgesaugt, ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet werden. Das Product wird dann gewogen und in heisser alkoholischer Lösung mit soviel in der dreifachen Menge 50procentiger Essigsäure gelöstem Phenylhydrazin versetzt, dass auf je 10 Theile Oxim 6 Theile Hydrazin kommen und etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Das schwerlösliche Osazon scheidet sich schon in der Hitze nahezu vollständig als gelbes Krystallpulver ab und wird nach dem Absaugen und Auswaschen auf dem Wasserbade getrocknet. 144 g Methylacetessigäther liefern 180 g Osazon, welches bei 245° schmilzt und in diesem Zustande für die weitere Verarbeitung geeignet ist.

Osotetrazon. Die Oxydation der Osazone kann durch die mannichfaltigsten Oxydationsmittel basischer oder saurer Natur bewerkstelligt werden. Quantitativ verläuft der Process in Abwesenheit

[1]) Diese Berichte XX, 3398.
[2]) Diese Berichte XX, 2543.

starker Säuren. Als zweckmässigstes Oxydationsmittel erwies sich Kaliumdichromat in verdünnter essigsaurer Lösung. 5 Theile Osazon werden mit 4 Theilen Kaliumdichromat in 20 Theilen Wasser und 5 Theilen 50procentiger Essigsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Osazon intensiv rothbraun gefärbt ist und die vorher klare Flüssigkeit sich unter beginnender Gasentwicklung deutlich trübt, worauf man noch mehrere Minuten in der Hitze stehen lässt. Bei 20 bis 30 g Osazon nimmt die Operation gegen ½ Stunde in Anspruch. Das Tetrazon wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Erwärmen auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Zur Gewinnung in analysenreinem Zustande wird es zweckmässig zuerst aus heissem Aceton und dann aus kochendem Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt und dadurch in Form dunkelbordeauxrother, stark glänzender, flacher, verfilzter Nadeln erhalten.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_4$		Gefunden
C	72.7	72.6 pCt.
H	6.1	6.2 »
N	21.2	21.4 »

Der Körper schmilzt bei 169° unter Zersetzung. Löslich in Chloroform, Benzol, etwas weniger in Aether, noch weniger in Aceton und Alkohol, fast unlöslich in Eisessig, ganz unlöslich in Wasser; die Lösungen sind roth mit einem Stich in's Braune. — Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Tetrazon mit blauer Farbe auf, die aber augenblicklich in ein schmutziges Braun übergeht. — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht eine rothe Lösung, welche bei höherer Temperatur unter Aufschäumen farblos wird; Alkohol scheidet dann reinstes Osazon, Schmelzpunkt 245°, ab.

Methylglyoxalosotetrazon, $\begin{array}{c} HC = N - NC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_3C = N - NC_6H_5 \end{array}$.

Dieser Körper entsteht durch Oxydation des Methylglyoxalosazons. Letzteres wird am zweckmässigsten nach dem für das Diacetylderivat beschriebenen Verfahren gewonnen. 13 Theile Acetessigäther werden durch Stehenlassen mit 48 Theilen Natronlauge 1:5 und 250 Theilen Wasser verseift, mit 7 Theilen Natriumnitrit und dann mit Schwefelsäure bis zur starksauren Reaction verfasst. Hierauf wird alkalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und mit 10.8 Theilen Phenylhydrazin in 30 Theilen 50procentiger Essigsäure vermischt. Es scheidet sich das Hydrazoxim, $CH_3 - C(N_2HC_6H_5) - CH(NOH)$, welches anderwärts beschrieben wird, als fadenziehende, in Bälde krystallinisch erstarrende Masse ab, welche abgesaugt, gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. Das Product wird

hierauf in möglichst wenig kochendem Alkohol aufgenommen und mit einer Lösung der äquimolecularen Menge Phenylhydrazin in der dreifachen Quantität 50procentiger Essigsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reactionsflüssigkeit, aus welcher sich das Osazon nur theilweise sofort abscheidet, versetzt man mit nicht zu wenig Wasser bis zur starken Trübung, erwärmt noch einige Zeit und lässt völlig erkalten. Das jetzt nahezu vollständig auskrystallisirende Osazon wird mit verdünntem Alkohol gewaschen und in der Wärme getrocknet. 130 g Acetessigäther lieferten 170 g Osazon. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird das früher[1]) beschriebene und analysirte Präparat vom Schmelzpunkt 145° erhalten. Für die Verarbeitung zu Tetrazon ist jegliche Reinigung überflüssig. Das Rohproduct wird mit den oben angegebenen Mengen des Oxydationsgemisches von Dichromat und Essigsäure behandelt, das in quantitativer Ausbeute entstehende Tetrazon schliesslich auf einem Thonteller zur Trockne gebracht. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man in der Nuance etwas hellere, sonst dem Diacetylosotetrazon zum Verwechseln ähnliche Krystallnadeln.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_4$	Gefunden
C	72.0	71.6 pCt.
H	5.6	5.6 »

Schmelzpunkt 106—107°, bei 124° tritt Zersetzung ein. Von Lösungsmitteln wird der Körper etwas leichter aufgenommen als das zuerst beschriebene Tetrazon, welchem er in seinem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Phenylhydrazin völlig entspricht.

Glyoxalosotetrazon.

Diese aus Glyoxalosozon dargestellte Verbindung krystallisirt aus Alkohol in dunkelrothen, glänzenden Blättchen, die bei 152° unter Gasentwicklung schmelzen.

Oben wurde bereits angedeutet, dass die Osotetrazone unter dem Einflusse von Mineralsäuren merkwürdige Veränderungen erfahren. Die dabei auftretenden Producte stehen an chemischer Individualität hinter den Muttersubstanzen nicht zurück. Kocht man ein Osotetrazon mit verdünnter Salzsäure, so schmilzt es allmählich zu einem dunklen Harz zusammen und mit den Wasserdämpfen entweicht eine brennend riechende Substanz, welche sich zu farblosen Oeltröpfchen verdichtet. Die neuen Körper, welche auf diesem Wege in beliebigen Quantitäten dargestellt werden können, entstehen aus den Tetrazonen durch Ab-

[1]) Diese Berichte XX, 2543.

spaltung der Elemente NC_6H_5 vermuthlich nach folgendem, die Umwandlung des Diacetylosotetrazons darstellendem Schema:

$$C_{16}H_{16}N_4 + H_2O = C_{10}H_{11}N_3 + NH_2C_6H_5 + O.$$

Anilin konnte in dem Reactionsproduct qualitativ nachgewiesen werden; der Sauerstoff wird nicht frei, sondert oxydirt einen Theil des Materiales, was die nicht zu umgehende Harzbildung und die weit hinter der Theorie zurückbleibenden Ausbeuten erklären dürfte.

Die neuen Verbindungen, welche ich Osotriazone nennen werde, sind unzersetzt flüchtige, neutrale Oele von scharf ausgeprägtem Charakter. Nur durch energische chemische Agentien angreifbar, liefern sie dabei Producte, welche eine gewisse Familienähnlichkeit mit den Muttersubstanzen nicht verkennen lassen. Diese Erscheinung, wie sie durch das weiter unten zusammengestellte experimentelle Material bestätigt werden wird, führt zu der Vermuthung, dass in den Osotriazonen und ihren Derivaten ein gemeinsamer, mit besonderer Festigkeit ausgestatteter Kern C_2N_3 enthalten sei und weiterhin zu der Hypothese, dass derselbe ein ringförmiges Gebilde $\begin{matrix} C-N \\ | \\ C-N \end{matrix}$ N darstelle. Dieser Anschauung gemäss gestaltet sich die Spaltung des Diacetylosotetrazons folgendermaassen:

$$\begin{matrix} CH_3-C=N-NC_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_3-C=N-NC_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3-C=N \\ | \\ CH_3-C=N \end{matrix} \quad NC_6H_5 + NC_6H_5.$$

Der neue Körper erscheint in diesem Sinne als Derivat einer Substanz $C_2N_3H_3$, worin die Wasserstoffe durch ein Phenyl und zwei Methyle substituirt sind. Bezeichnet man dieselbe als »Osotriazon«, so müsste das Spaltungsproduct des Diacetyltetrazons als Dimethylphenylosotriazon angesprochen werden.

Die Hoffnung, die Osotriazone direct durch energische Reduction in Anilin und aliphatische Diamine zu zerlegen:

$$\begin{matrix} CH_3-C=N \\ | \\ CH_3-C=N \end{matrix} \quad NC_6H_5 + 8H = \begin{matrix} CH_3-CH.NH_2 \\ | \\ CH_3-CH.NH_2 \end{matrix} + NH_2C_6H_5,$$

und dadurch ihre Constitution klar zu stellen, konnte noch nicht verwirklicht werden; da indessen gewisse Derivate der Triazone sich durch Reductionsmittel sehr leicht spalten lassen, so wird die Untersuchung in dieser Richtung noch weiter geführt werden.

Haben demnach die angeführten Constitutionsformeln noch viel Hypothetisches — und sie seien daher auch mit allem Vorbehalte gegeben —, so kann ich zu ihren Gunsten doch folgende Thatsachen anführen.

Die Bildungsweise der Osotriazone ist nämlich nicht auf die geschilderte Spaltungsfähigkeit der Osotetrazone beschränkt.

Die Osazone selbst liefern bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren neben Anilin Triazone. Der Process verläuft möglicherweise nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3-C=N-NC_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3-C=N-NC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-C=N \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3-C=N \end{array}\!\!\Big\rangle NC_6H_5 + NH_2C_6H_5.$$

Die bis jetzt erhaltenen, ganz ungenügenden Ausbeuten gestatten zwar kaum, dieser Bildungsweise eine besondere Wichtigkeit für die Beurtheilung der Constitution der Triazone beizulegen, jedoch dürfte die allerdings nur entfernte Aehnlichkeit, welche zwischen der von E. Fischer beobachteten Bildung von Indolen aus den Hydrazonen unter Abspaltung von Ammoniak und einer unter Austritt von Anilin stattfindenden Ringbildung herrscht, nicht gerade zu Ungunsten der letzteren sprechen.

An diese zweite Entstehungsweise der Osotriazone reiht sich endlich noch eine dritte an. Betrachtet man die Formel des bereits oben flüchtig erwähnten Hydrazoxims des Diacetyls, so liegt der Gedanke nahe, dasselbe durch Wasserabspaltung im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3-C=NOH \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3-C=N-NHC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-C=N \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3-C=N \end{array}\!\!\Big\rangle NC_6H_5 + H_2O$$

in ein Triazon mit der ringförmigen Gruppe C_2N_3 zu verwandeln. Der Versuch gelingt in der That und liefert ein mit dem Osotriazon aus Osotetrazon identisches Product, wenn man nichtsaure Condensationsmittel, wie die Chloride des Phosphors, auf das Hydrazoxim einwirken lässt. Der Austritt von Wasser gestaltet sich am einfachsten in der durch die Gleichung veranschaulichten Form. Daher dürfte in dieser dritten Bildungsweise der Osotriazone eine gewisse Bestätigung der Annahme liegen, dass in denselben thatsächlich eine ringförmige Atomgruppe C_2N_3 enthalten sei.

Das nun folgende experimentelle Material hoffe ich später durch beweiskräftigere Versuche ergänzen zu können.

Dimethylphenylosotriazon, $C_2N_3(CH_3)_2C_6H_5$.

1. Darstellung aus Diacetylosotetrazon. Wenn man Diacetylosazon durch Erwärmen mit Eisenchlorid zu Tetrazon oxydirt und das Product ohne Weiteres nach Zusatz von etwas Salzsäure der Destillation unterwirft, so erhält man nicht unbedeutende Mengen Triazon. Zweckmässiger ist es jedoch, die Oxydation des Osazons in der oben beschriebenen Weise vorzunehmen, das Tetrazon zu

isoliren und das so gewonnene Rohproduct mit Salzsäure zu spalten. Zu diesem Zwecke erwärmt man es in Portionen von 20—30 g mit der 6—7fachen Menge Wasser und der 1½fachen Menge concentrirter Salzsäure so lange auf dem Wasserbad, bis alles Feste in ein braunes Oel verwandelt ist und treibt dann das Osotriazon durch einen Dampfstrom über. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Ausbeute erhöht wird, wenn man dem Reactionsgemische die 1½fache Menge 50procentiger Eisenchloridlösung zusetzt. Als Nebenproduct entstehen nicht unerhebliche Mengen Diacetylhydrazon, dessen Bildung merkwürdigerweise zur Hauptreaction wird, wenn man die Spaltung des Tetrazons in alkoholischer Lösung vornimmt.

II. Aus Diacetylhydrazoxim. Das auf die oben beschriebene Weise aus Methylacetessigäther dargestellte Hydrazoxim wird zur Reinigung aus wenig kochendem Alkohol umkrystallisirt und bildet dann farblose Prismen vom Schmelzpunkt 158°. Die nähere Beschreibung dieses Körpers erfolgt in einer besonderen Mittheilung.

In eine Mischung von 30 g Hydrazoxim mit 300 g Chloroform, welche sich in einem gut abgekühlten und mit weitem Liebig'schen Kühler versehenen Kolben befindet, wurden durch die obere Oeffnung des Kühlrohres portionenweise 40—45 g Phosphorpentachlorid geworfen. Unter lebhafter Reaction und starker Wärmeentwickelung färbte sich das Hydrazoxim vorübergehend gelb und ging schliesslich völlig in Lösung. Als keine Reaction mehr zu beobachten war, wurde 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser zersetzt. Das mittelst eines Scheidetrichters isolirte Chloroform, in welchem das Reactionsproduct enthalten ist, wird gewaschen, filtrirt und abdestillirt, worauf das Triazon aus dem Rückstande mit Dampf übergetrieben wird.

Zur weiteren Verarbeitung des auf dem einen oder anderen Wege gewonnenen, in viel Wasser suspendirten Oeles auf reines Triazon versetzt man die alkalisch gemachten Destillate unter Umschütteln so lange mit starker Kaliumpermanganatlösung, als Entfärbung eintritt. Durch diese Behandlung werden alle Verunreinigungen zerstört, während das Triazon in der Kälte nicht angegriffen wird. Letzteres wurde aus der viel suspendirten Braunstein enthaltenden Flüssigkeit durch einen Dampfstrom abgetrieben, den Destillaten durch dreimaliges Schütteln mit Aether entzogen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im luftverdünnten Raum destillirt. Die Ausbeute aus Osazon betrug etwa 20 pCt. der Theorie.

Das Dimethylphenylosotriazon destillirt bei einem Drucke von 60 mm bei 192° als farbloses Oel. Unter Atmosphärendruck liegt der Siedepunkt etwa bei 255°. In kühler Umgebung erstarrt das Oel zu farblosen, durchsichtigen Krystallen, welche bei 35° schmelzen.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3$	Gefunden I.		II.
C	69.4	69.1	69.2	69.3 pCt.
H	6.4	6.6	6.4	6.4 »
N	24.2	24.4	—	24.7 »
		im Diphenylamin-,		Phenanthrendampf
Dichte, H = 1	86.5	81		80

Die unter I stehenden, analytischen Daten beziehen sich auf ein Material, welches aus Tetrazon, die unter II auf ein solches, das aus Hydrazoxim dargestellt wurde.

Reines Triazon besitzt einen schwachen, wenig charakteristischen Geruch; beim Kochen mit Wasser riechen die entweichenden Dämpfe zuerst schwach gewürzhaft, nachher aber sehr brennend. Beim Aufbewahren verändert es sich nicht. In Wasser fast unlöslich, löst es sich in allen anderen Flüssigkeiten.

Es besitzt äusserst schwach basische Eigenschaften. In concentrirten Säuren, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, löst es sich auf, wird aber schon durch einige Tropfen Wasser wieder abgeschieden. Indessen bildet es ein krystallisirendes Pikrat.

Rauchende Salpetersäure verändert es in der Kälte nicht. Versetzt man eine solche Lösung mit concentrirter Schwefelsäure, so fällt Wasser ein aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirendes Nitroproduct, welches bei 227° schmilzt und zur Erkennung äusserst geringer Mengen der Substanz geeignet ist.

Gegen Reductionsmittel ist der Körper äusserst beständig; Jodwasserstoff und Phosphor sind bei 200° ohne Wirkung, Natrium und Alkohol, besser Amylalkohol, scheinen Wasserstoff zu addiren, ohne die gewünschte Sprengung herbeizuführen; jedoch konnten geringe Mengen flüchtiger Basen, darunter Anilin, nachgewiesen werden.

Oxydationsmittel verursachen erst bei anhaltendem Kochen eine Veränderung; mit alkalischem Permanganat entsteht eine schön krystallisirende, vermuthlich zweibasische Säure.

Methylphenylosotriazon, $C_2N_3HCH_3C_6H_5$.

Dieser Körper wurde aus Methylphenylosotetrazon durch Spaltung mit Salzsäure nach dem beschriebenen Verfahren dargestellt und gereinigt. Ausbeute wie oben. Das reine Triazon bildet ein schwach riechendes, farbloses Oel, welches unter 60 mm Druck bei 149—150° siedet und bei Atmosphärendruck ebenfalls ohne Zersetzung destillirbar ist.

	Ber. für $C_9H_9N_3$	Gefunden
C	67.9	67.9 pCt.
H	5.6	5.6 »
N	26.5	26.6 »

Das Methylphenylosotriazon gleicht seinem Homologen in jeder Beziehung. Charakteristisch ist folgende an die Pyrazoline erinnernde Reaction: Löst man in der alkoholischen Lösung der Verbindung ein Stückchen Natrium auf, so färbt sich die Flüssigkeit nach dem Erkalten allmählich von oben nach unten intensivroth; auf Zusatz von Wasser tritt Entfärbung ein. — Diazobenzolsalze verursachen in der wässerig-alkoholischen Lösung des Triazons eine braunrothe Fällung. Diese beiden Reactionen unterscheiden das Methylphenyl- vom Dimethylphenylosotriazon. Die letztere bestätigt die Annahme, dass in der Monomethylverbindung ein mit besonderer Reactionsfähigkeit ausgestattetes Wasserstoffatom enthalten ist, welches in der Dimethylverbindung durch die Methylgruppe vertreten ist. — Oxydationsmittel verwandeln die aliphatische Seitenkette des Methylphenyltriazons in die Carboxylgruppe unter Bildung der

Phenylosotriazoncarbonsäure, $C_2N_3HCO_2HC_6H_5$.

2 g Triazon, 4 g Permanganat, 50 ccm Wasser und 1 ccm verdünnte Natronlauge wurden im Wasserbade unter Rückfluss erhitzt und mittelst eines durchgesaugten Luftstromes in fortwährender Bewegung erhalten. Nach 24 Stunden wurde das unveränderte Oel mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand filtrirt. Salzsäure scheidet aus dem durch Eindampfen concentrirten Filtrat eine reichliche Menge weisser, glänzender Nadeln ab, welche bei 191—192° schmelzen und durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser ihren Schmelzpunkt nicht ändern.

	Ber. für $C_9H_7N_3O_2$	Gefunden
C	57.1	57.2 pCt.
H	3.7	3.8 »
N	22.2	22.5 »

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig.

Sie trägt den ausgesprochenen Charakter einer Säure, treibt Kohlendioxyd aus und liefert beständige Salze. Charakteristisch ist das schwer lösliche, aus heissem Wasser gut krystallisirende Baryumsalz. Das Silbersalz, ein weisser, beständiger Niederschlag, enthält

	Ber. für $C_9H_6AgN_3O_2$	Gefunden
Ag	36.5	36.5 pCt.

Die Lösung des Ammonsalzes giebt ferner farblose Niederschläge mit Bleiacetat, Kupfersulfat, Mercuronitrat, Mangansulfat; Sublimat giebt keine, Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Die Lösung der freien Säure wird ebenfalls durch Silber-, Mangan-, Mercuro-, Ferrisalze gefällt, die Fällung mit Bleiacetat ist im Ueberschuss des letzteren löslich.

Die Säure ist beim Erhitzen für sich unzersetzt flüchtig. Ihr Silbersalz giebt bei der Destillation ein Oel, welches mit Alkohol und Natrium die Reaction des Methylphenyltriazons giebt und vermuthlich als Phenylosotriazon anzusprechen ist.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der die Säure im Gegensatz zum Osotriazon durch Natriumamalgam in der Kälte unter Bildung basischer Producte, darunter Anilin, gesprengt wird. Diese Reaction muss noch eingehender studirt werden. Nicht uninteressant erscheint es, hier hervorzuheben, dass die Festigkeit notorisch ringförmiger Gebilde gegen Reductionsmittel durch den Eintritt von Carboxylgruppen gelockert wird, und ich erinnere daran, dass in dieser Beziehung ein vollständiger Parallelismus zwischen Methylphenylosotriazon und der daraus entstehenden Carbonsäure einerseits und z. B. Picolin und Picolinsäure andererseits an den Tag tritt.

Hrn. Dr. A. Nieme spreche ich für die Unterstützung, welche er mir mit hingebendster Ausdauer gewährt hat, meinen besten Dank aus.

508. A. Grete: Titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Molybdänsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, welche zu dem Zweck angestellt war, die Bedingungen zu finden, unter denen der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon von constanter Zusammensetzung erhalten werden könnte, zeigte sich bei der Analyse von Knochenmehlen, in denen die organische Substanz nicht vollständig zerstört war, besonders nach Zusatz der ersten Tropfen der Molybdänsäurelösung eine weisse flockige Fällung, die bei fortgesetztem Zusatz sich in den gewöhnlichen gelben Niederschlag umzuwandeln schien.

Die Vermuthung, dass jener weisse Niederschlag durch Anwesenheit von Leim hervorgerufen sei, bestätigte sich vollkommen, da es gelang, die gesammte Phosphorsäure einer Lösung nach Zusatz von genügenden Leimmengen in Form dieses flockigen, bei grösserer Concentration der Lösungen käsigen Niederschlages auszufällen. Dagegen schlugen alle Versuche, in der Kälte auf diese Weise constant zusammengesetzte Niederschläge zu erhalten fehl; je mehr Leim vorhanden war, desto mehr nehmen sie offenbar davon auf. Auch in der Hitze

zeigte schon das Aeussere des Niederschlages dessen wechselnde Zusammensetzung bei verschiedenen Leimmengen.

Für die damals eingeschlagene Untersuchungsmethode (die darin bestand, die erhaltenen gelben Niederschläge in Ammoniak aufzulösen und das specifische Gewicht der Lösung zu bestimmen) musste demnach das Vorhandensein von Leim in Phosphorsäurelösungen hinderlich sein. Nach dieser neuen Methode, die anderen Orts ausführlicher besprochen werden soll, waren bei gewöhnlichen Phosphorsäurelösungen Zahlen gefunden, die dem anderweitig constatirten Phosphorsäuregehalt jeweils der Art entsprachen, dass aus dem gefundenen specifischen Gewicht der ammoniakalischen Lösung des gelben Niederschlages aus einer Tabelle direct der Gehalt der angewandten Lösung an Phosphorsäure abgelesen werden konnte.

Die ausserordentlich grosse Unlöslichkeit der Phosphorsäure-Molybdänsäure-Leimverbindung, sowie die Beobachtung, dass dieselbe unter gewissen Umständen in der Hitze ziemlich feinkörnig wird und sich sehr rasch in der klaren Flüssigkeit zu Boden setzt, veranlassten mich zu dem Versuch, die Schärfe jener Reaction titrimetrisch zu verwerthen.

Der Erfolg war so überaus günstig, dass ich nicht anstehe, schon jetzt die wichtigsten Resultate hier mitzutheilen.

Das Verfahren ist folgendes:

Eine abgemessene Menge einer Phosphorsäure haltenden Lösung wird im Becherglase unter Anwendung von Methylorange neutralisirt, ev. eine schwache Fällung mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder gelöst. Sodann fügt man ein der Phosphorsäurelösung etwa gleiches Volumen einer concentrirten Lösung von Ammonnitrat (75 procentig), sowie ungefähr 1 g Natriumsulfat nebst 1 ccm einer Leimlösung (siehe später) hinzu und erhitzt auf ca. 80—90°. Die so zubereitete Flüssigkeit wird nun mit der später beschriebenen Molybdatlösung unter häufigem Umschwenken direct titrirt, bis die klare Flüssigkeit nach Zufügen eines Tropfens keine Fällung in Form einer dunklen Wolke mehr zeigt.

Der bei Beginn der Titration erzeugte dicke weisse Niederschlag wird nach Zufügen grösserer Molybdänsäuremengen allmählich käsiger und gelber, so dass sich auf diesem Untergrunde neue Fällungen, die anfangs weiss sind, sehr gut abheben. Nach tüchtigem Umschwenken der Flüssigkeit probirt man von neuem, indem man von Zeit zu Zeit nur so lange wenig Leimlösung zufügt, als diese allein noch Trübung hervorruft, und erkennt an der abnehmenden Stärke der Reaction das herannahende Ende der Operation. Lässt sich eine Fällung durch Einfall der Titerflüssigkeit in die Phosphorsäurelösung nicht mehr von oben erkennen und ruft zugefügte Leimlösung keine weisse Trübung

mehr hervor, so erhitzt man die möglichst heiss gehaltene Flüssigkeit so lange unter Umrühren, bis der käsige Niederschlag feinkörnig wird. In der klaren Flüssigkeit lässt sich nun beim Hindurchsehen von der Seite selbst die geringste durch Molybdänlösung hervorgerufene Trübung beobachten, nach deren Entstehen jeweils die Flüssigkeit wieder durch Umschwenken geklärt wird.

Hat man aus Versehen viel Molybdänlösung einfliessen lassen, so kann nach Zufügen von einigen Cubikcentimetern Phosphorsäurelösung durch erneutes Hervorrufen der Endreaction der Fehler ausgebessert werden.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen ist hervorzuheben, dass Anwesenheit von Ammonnitrat in steigenden Mengen die Resultate erniedrigt, dass sie bei Anwendung der oben angegebenen Verhältnisse und bei mehr Ammonnitrat constant werden. Umgekehrt erhöhen schwefelsaure Salze die Resultate um etwas, bis sie schliesslich ebenfalls constant werden. In gleicher Weise wirken wechselnde Mengen Säure, die daher vorher abgestumpft werden muss, dagegen scheint die mit der Titerflüssigkeit hinzukommende Säure nicht die Vergleichbarkeit der Resultate zu stören, vielleicht weil deren Menge dem zugefügten Flüssigkeitsquantum proportional ist, event. zufällig nur so viel betrug, als zur Bildung des Niederschlages erforderlich war. Chlorverbindungen haben in geringer Menge keinen merklichen Einfluss auf das Resultat. Genaueres über diese Verhältnisse sowie über andere Einzelheiten zur Kenntniss der Methode muss ich einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Die nöthigen Lösungen.

1. Molybdänsäurelösung. 1 kg Ammonmolybdat in ammoniakalischem Wasser gelöst und 100 g Gelatine mit Wasser und wenig Salpetersäure einige Zeit gekocht, werden gemischt und die schwach alkalische, gelbe Flüssigkeit in ca. 3 Liter concentrirter Salpetersäure (Spec. Gewicht 1.2) gegossen. Die Mischung wird auf 10 Liter gebracht und mehrere Tage unter Umschütteln aufbewahrt. Es setzt sich bald ein phosphorsäurehaltiger, flockiger Niederschlag ab, nach dessen Entfernung die Lösung vollkommen klar und haltbar ist (während ohne Leimzusatz bekanntlich gelbe Ausscheidungen sich bilden).

2. Concentrirte Lösung von Ammonnitrat, 75 procentig, welche pro Liter ca. 40 g Natriumsulfat enthält.

3. Leimlösung. 100 g Gelatine werden mit Wasser und etwa 50 ccm Salpetersäure gekocht auf 1000 ccm aufgefüllt. Einige Cubikcentimeter dieser Lösung genügen zur Ausfällung von 0.1 g P_2O_5. Enthält die Leimlösung Phosphorsäure, wie sehr häufig, so muss diese vorerst entfernt werden.

Analytische Belege.

Die von mir benutzte Titerflüssigkeit vermochte im Mittel pro 1 ccm 0.00295 g Phosphorsäureanhydrid auszufällen, wie durch mehrfache Analysen einer Normallösung festgestellt war.

Bei den verschiedensten Lösungen von Phosphaten, die in meinem Laboratorium analysirt waren, wurden sehr gut stimmende Resultate erhalten, von denen ich einige hier wiedergebe:

	Angewendet ccm	Nach gewöhnlicher Molybdänmethode bestimmt P_2O_5 g	Mit Molybdänsäurelösung titrirt	
			Gebraucht ccm	entsprechend P_2O_5 g
1. Superphosphat .	25	0.2093	70.9	0.20915
2. Thomasphosphat	50	0.1796	60.85	0.1795
3. Kalkphosphat . .	25	0.0880	29.75	0.08776
»	25	0.0880	29.7	0.0876
4. Sommephosphat	25	0.1467	49.75	0.14676
5. Superphosphat .	50	0.0912	31.1	0.09174

Aus diesen wenigen Daten erhellt, dass die verbrauchte Anzahl der Cubikcentimeter den angewandten Phosphorsäuremengen proportional ist. Es ist dies, obwohl für die Genauigkeit der Methode nothwendig, um so auffallender, als keineswegs die gesammte Menge Molybdänsäure sich im Niederschlag findet, demnach der nicht unbedeutende Rest in Lösung bleibt. Bis jetzt konnte festgestellt werden, dass dieser letztere wenigstens sehr angenähert der Menge des Niederschlages proportional ist und zwar scheinbar auch bei wechselndem Flüssigkeitsquantum. Genaueres hierüber konnte bis jetzt auf Grund der ausgeführten Molybdänsäurebestimmungen jedoch noch nicht ermittelt werden.

Bei einiger Uebung lässt sich eine quantitative Bestimmung nach dieser Methode in 20 bis 30 Minuten ausführen, wobei es einer Vortitrirung bedarf. Da jeweils das Absitzenlassen des Niederschlages etwa 1 Minute erfordert, so lassen sich in angenähert der gleichen Zeit ganz gut mehrere Analysen ausführen.

Zürich, 13. August 1888. Laboratorium der Schweiz. agriculturchem. Untersuchungsstation.

509. H. Biltz: Ueber eine Methode, das Moleculargewicht flüchtiger Chloride zu bestimmen.

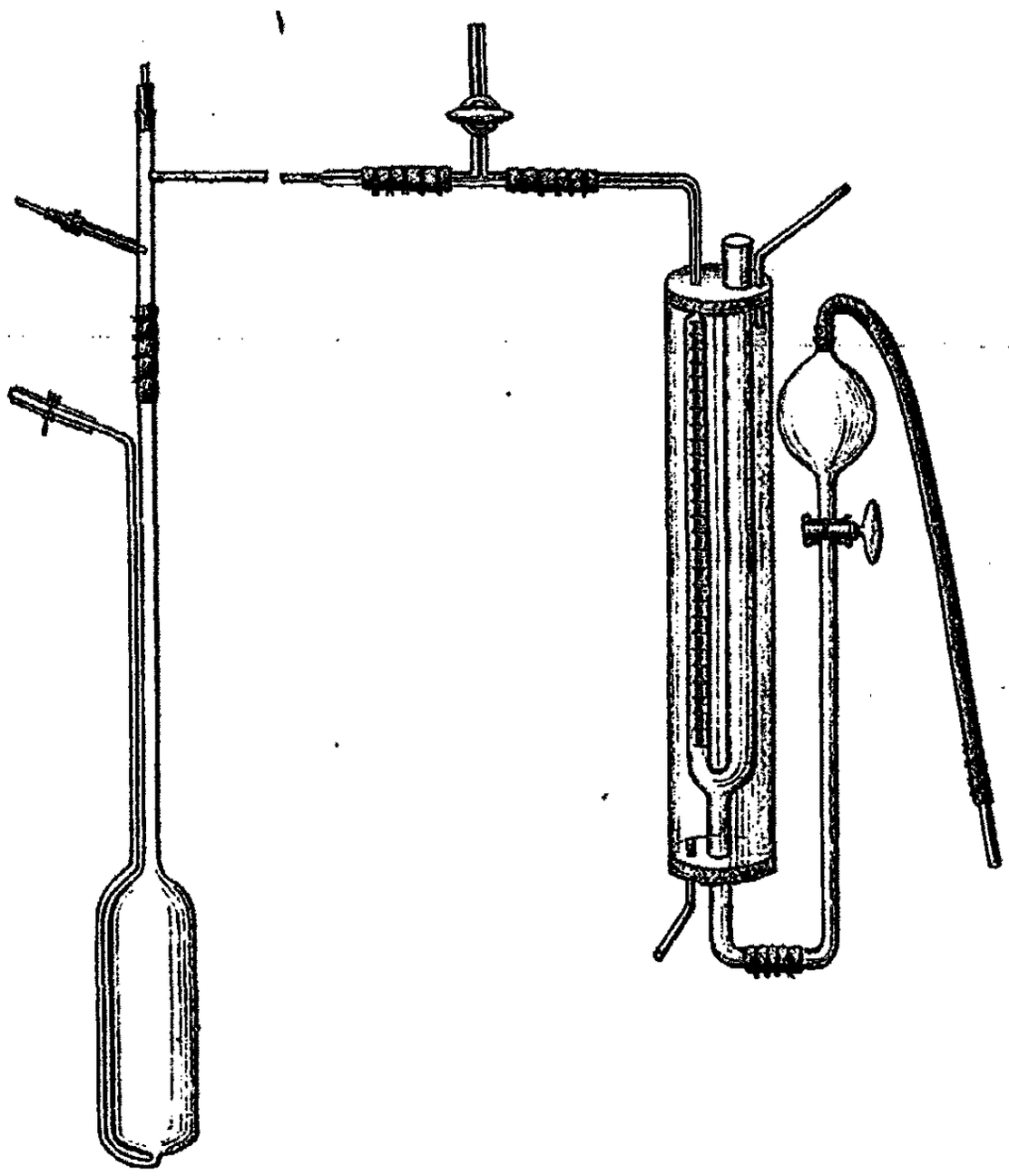
(Eingegangen am 10. August).

Das Abwägen flüchtiger Metallchloride zum Zwecke der Moleculargewichtsbestimmung ist wegen ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften eine zuweilen recht schwierige Operation. Es erschien lohnend zu versuchen, ob nicht die Gasverdrängungsmethode in der Art modificirt werden könne, dass statt zerfliesslicher Chloride wie Indiumchlorid, Aluminiumchlorid, Eisenchlorid u. s. w. die Metalle selbst abgewogen und in einer Chloratmosphäre, die zugleich den Stickstoff oder die Luft des Gasverdrängungsverfahrens ersetzt, verbrannt werden. Die Zahl der Methoden auf diesem Gebiete zu vermehren musste zudem besonders erwünscht erscheinen, seitdem Deville und Troost einerseits, Nilson und Petersson andererseits, endlich ganz neuerdings Friedel und Crafts — nach drei verschiedenen Methoden arbeitend — zu ganz verschiedenen Schlüssen bezüglich der Moleculargrösse des Aluminiumchlorids gekommen sind. Zu diesem Behufe unternahm ich auf Veranlassung des Hrn. Professor V. Meyer die folgende Untersuchung.

Bei der Verbrennung des Metalles in der Birne des V. Meyerschen Dichtebestimmungsapparats wird die zur Bildung des Chlorids nöthige Menge Chlor verbraucht und eine entsprechende Menge Dampf gebildet. Die dabei auftretende Volumenänderung führt zu einer Vermehrung desselben, wenn die Verbindung nur 1 Atom Chlor im Molekül enthält, zu einer Verminderung, wenn sie mehr als zwei Choratome enthält; unverändert bleibt das Volumen nur dann, wenn das Chlorid zwei Chloratome im Molekül, d. h. ebensoviel als das Chlor selbst enthält. Ist die Temperatur so hoch, dass die Umsetzung in der Birne schnell vor sich geht, so ist zu erwarten, dass zunächst eine Volumvermehrung auftrete, die sich durch die bei der chemischen Umsetzung frei werdende Wärme erklärt, und erst dann sich die der Dampfdichte entsprechende Volumenveränderung vollziehe; geht diese Umsetzung jedoch langsam von statten, so muss die bei der Bildung des Chlorids frei werdende Wärme gegenüber der durch die Verschiedenheit des verschluckten Gasvolumens und gebildeten Dampfvolumens verursachten verschwindend sein. Dass dies so war, zeigten die unten beschriebenen Versuche. Natürlich findet diese Methode ihre Grenzen, wo sich das Chlor zu dissociiren beginnt, also oberhalb der Rothglut.

Da es sich bei dieser Methode bald um eine Volumenvermehrung bald um eine Verringerung desselben handelt, so musste von der üblichen Weise, das Volumen der Dampfmenge bei dem Gasverdrängungsverfahren zu bestimmen, abgesehen werden. Statt dessen wurde die

für derartige Zwecke zuerst von Crafts empfohlene Gasbürette verwandt, die, wenn sie Schwefelsäure als Absperrungsflüssigkeit enthält, unbedenklich bei unserem Versuch mit Chlor benutzt werden kann. Die Anwendung des Apparates ergiebt sich aus nebenstehender Skizze.



Apparat zur Bestimmung des Moleculargewichtes flüchtiger Chloride.

Als Verdampfungsgefäss wurde ein etwas weites, womöglich kugelförmiges Gefäss verwandt, das, falls der Apparat aus Glas ist, mit der von V. Meyer und mir zuerst an derartigen Gefässen zur Zuführung von Gasen angebrachten dünnen Röhre versehen war, die an der Aussenseite der Birne und am Hals entlang nach oben führt. Wie üblich war sie durch Schlauch und Schraubenquetschhahn geschlossen. Als Fallvorrichtung diente die von V. Meyer und mir vorgeschlagene Aenderung[1]),

[1]) Nachrichten der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1888, pag. 24. Zeitschrift für physikalische Chemie 1888, pag. 189.

die aus der Figur ohne Weiteres verständlich ist. An diese war statt der zum Sperrwasser und Messcylinder führenden Capillaren zunächst ein Mittelstück dickwandigen Capillarrohrs, das an einer Seite ausgezogen war und zwar an dieser Seite mit Gummischlauch und Ligaturen befestigt. Das andere Ende war ebenso mit einem T-förmigen capillaren Glasrohr aus dickem Glase verbunden und zwar so, dass der Hahn sich im Seitenansatz befand. Das andere Ende des Rohres war mit dem Zuleitungsrohr zur Gasbürette verbunden. Die bei diesen Versuchen dienende Gasbürette war eine von denen, die in V. Meyer und C. Langer's pyrochemischen Untersuchungen beschrieben ist. Ihre Anordnung ist leicht ersichtlich. Durch den am Seitenrohr angebrachten Gummischlauch kann man nach Oeffnung des Hahnes durch Saugen oder Comprimiren der in der Kugel über der Schwefelsäure stehenden Luft leicht ein Gleichgewicht der Flüssigkeit in dem U-förmig gebogenen Rohr herstellen, so dass der Druck bei den verschiedenen Ablesungen stets der gleiche, nämlich der der Atmosphäre ist. Zur Vermeidung von Temperaturschwankungen ist das U-Rohr mit einem Kühlcylinder umgeben, in den oben Wasser einfliesst, während unten die entsprechende Menge abfliesst. Zur Ablesung der Temperatur taucht ein Thermometer in dies Wasser. Ausserdem wurde die Gasbürette durch einen Blechschirm vor der Ausstrahlung des Ofens geschützt.

Die Versuche werden folgendermassen angestellt. Während der Ofen angeheizt wurde, wurde der Chlorentwickler, ein Ballen voller Stücke ausgekochten und mit Salzsäure behandelten Braunsteins mit Salzsäure beschickt und erwärmt. Das sich entwickelnde Gas wurde mit Wasser gewaschen und mehrfach mit Schwefelsäure, zuletzt mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Durch das Zuleitungsrohr trat es in den Apparat ein, passirte denselben und trat durch den geöffneten Hahn des T-Rohres wieder aus, und wurde in Natronlauge geleitet. Durch mehrmaliges Steigen- und Sinkenlassen der Sperrflüssigkeit in der Bürette wurde das Messrohr derselben mit Chlor gefüllt, so dass somit der ganze abgeschlossene Theil des Apparates kein anderes Gas als Chlor enthielt. Während der Chlorstrom gemässigt wurde, wurde das Metall in den Warteraum geführt, der, falls eine frühzeitige Einwirkung des Chlors auf das Metall befürchtet werden musste, vorher nach Abstellung des Chlorstomes mit Kohlensäure gefüllt war. Die Einführung des Metalles geschah stets unmittelbar vor dem Versuch selbst. Gleichzeitig wurde die Flüssigkeit im Messrohr so hoch eingestellt, dass eine Volumenveränderung die Schwefelsäure nicht über die Scala trieb. Wurde nun der Warteraum geschlossen und war die Temperatur constant, so konnte der Versuch beginnen.

Dichte der schwefligen Säure (518°).

Zur Erprobung der Methode wurde zunächst ein Versuch mit Schwefel angestellt, wobei die Birne mit Sauerstoff gefüllt war, also eine Dichtebestimmung der schwefligen Säure nach dieser Methode. Gerade diese Verbindung wurde gewählt, weil die Umsetzung so leicht und sicher vor sich geht, dass sie als Vorlesungsexperiment vielfach Anwendung gefunden hat. Bei der Verbrennung darf natürlich keine bleibende Volumenveränderung vor sich gehen. Das Dichtebestimmungsgefäss wurde in üblicher Weise im Dampf siedenden Phosphorpentasulfids auf 518° erhitzt; es war 30 cm lang und 3.3 cm weit. Drei Versuche ergaben folgende Resultate:

Dichtebestimmung der schwefligen Säure.

Substanz g	Volumenverminderung ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0311	0.2	751.0	21.95	2.233
0.0293	0.1	751.0	21.95	2.224
0.0306	0.2	751.0	21.95	2.233

Die berechnete Dichte ist 2.219.

Die Dichte wurde nach den oben gegebenen Andeutungen berechnet.

Das beim Versuch verbrauchte Gewicht des gasförmigen Componenten der Verbindung, in unserem Fall des Sauerstoffes ist $\frac{s \cdot y}{x}$, wenn s die abgewogene Menge des festen Componenten, also des Schwefels ist und x die im Molekül vorkommende Menge der festen, y die des gasförmigen Bestandteiles der Verbindung ist. Wenn r das Gewicht eines Cubikcentimeters des verbrauchten Gases bei 0° C. und 760 mm ist, ist das Volumen des Gases unter denselben Bedingungen in Cubikcentimetern $\frac{s \cdot y}{x \cdot r}$; dieses Gasvolumen auf die Verhältnisse des Versuches[1]), d. h. auf die Temperatur der Messbürette = t und auf den bei Anwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit durch Berücksichtigung der Tension zu corrigirendem Barometerstand = b gebracht, werde mit A bezeichnet; dann ist

$$A = \frac{s \cdot y \cdot 760 \cdot (1 + 0.00367\, t)}{x \cdot r \cdot b}.$$

[1]) Die Temperatur der Birne braucht bei diesen Versuchen ebensowenig bekannt zu sein, wie bei dem gewöhnlichen Gasverdrängungsverfahren.

Statt dessen hat sich nun ein ensprechendes Volumen vom Dampf der Verbindung gebildet, das mit B bezeichnet werden soll. Die Differenz beider A — B sei C, wobei C natürlich, wenn es sich um eine Volumenvermehrung handelt, negativ ist; dieses C wird an der Bürette in Cubikcentimetern abgesehen. Es ist also B das dem Dampf entsprechende Volumen, = A — C. Da man A aus den gegebenen Daten nach der oben abgeleiteten Formel berechnen kann, C experimentell bestimmt wird, so steht der Berechnung der Dichte nach der gewöhnlichen Methode nichts mehr im Wege. Als Substanz wird natürlich das gebildete Volumen der Verbindung in Rechnung geführt, also $\frac{s.(x+y)}{x}$; die Tension des Wassers wird ebenso wie beim ersten Theil der Rechnung nur dann berücksichtigt, wenn Wasser als Sperrflüssigkeit gedient hat, nicht aber, wenn Quecksilber oder Schwefelsäure dazu verwandt worden ist.

$$D = \frac{s.(x+y).587800.(1+0.00367\,t)}{x.b.B}$$

Nach dieser Formel sind beim ersten Versuch 24.38, beim zweiten 22.97, beim dritten 23.99 ccm Sauerstoff mit Schwefel zu schwefliger Säure verbunden wurden und es habe sich im ersten Versuch 24.18, im zweiten 22.87, im dritten 23.98 ccm schweflige Säure gebildet. Darnach berechnet sich die Dichte zu 2.233, zu 2.224, zu 2.233 statt zu 2.219.

Dichte des Indiumchlorids.

Da die eben beschriebenen Versuche, die mit der Methode vertraut machen sollten, so günstig ausgefallen waren, versuchte ich die Dichte des Indiumchlorids nach dieser Methode zu bestimmen. Bisher lag nur eine einzige Bestimmung der Dichte der Substanz vor, die 1879 von V. und C. Meyer[1]) ausgeführt war. Sie hatte ergeben, dass bei beginnender Hellrothglut die Dichte dieses Chlorids 7.87 sei, während 7.60 dem Molekül $InCl_3$ entspricht.

Und gerade bei dieser Substanz war es von Werth, die Dichtebestimmung zu controlliren, da sie zu den zerfliesslichsten gehört. Mir gelang es nach der neuen Methode ohne jede Schwierigkeit die Dichte in folgender Weise zu bestimmen.

Die Anordnung der Apparate war dieselbe, wie in der Beschreibung der Methode angegeben ist. Als Verdampfungsgefäss diente einer von den von J. Mensching und V. Meyer beschriebenen Porzellanapparaten, die von der Berliner Königl. Porzellanmanufactur hergestellt waren. Der Apparat wurde in der Kälte mit Chlor gefüllt

[1]) Diese Berichte XII, 611.

und dann allmählich im Perrot'schen Ofen angewärmt und so jede Möglichkeit eines Eindringens von Luft ausgeschlossen. Die Umsetzung ging bei der Versuchstemperatur — der Ofen zeigte Hellrothglut — rapide vor sich und schon nach wenigen Augenblicken war das Volumen constant.

Dichtebestimmung des Indiumchlorids.

Substanz g	Volumenverminderung ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0218	2.35	744.5	26.3	7.565

Dichte des Eisenchlorids (518° C.)

Zur weiteren Prüfung der Methode wurden einige Versuche mit Eisenchlorid angestellt. Eisenchlorid bildet sich sehr leicht bei den Versuchsbedingungen; sein Verhalten bei der Dichtebestimmung in einer Chloratmosphäre ist durch die Untersuchung von W. Grünewald und V. Meyer[1]) klar gelegt wurde. Ihre Versuche hatten zunächst ergeben, dass die Dichte des Eisenchlorids bei 518° in einem mit Stickstoff gefüllten Bestimmungsapparat 9.569 im Mittel beträgt. Als sie in einer Chloratmosphäre (vergl. S. 699) das Chlorid sich vergasen liessen, erhielten sie annähernd denselben Werth. Chlorgas wirkte also wesentlich nicht anders als Stickstoff auf die Substanz ein. Die Versuche führte ich so aus, dass ich in die mit Chlor gefüllte Birne, die durch Phosphorpentasulfiddampf erhitzt wurde, ein gewogenes kleines Bündel Eisendraht fallen liess. Im Uebrigen wurde so verfahren, wie bei Bestimmung der Versuche mit schwefliger Säure angegeben ist.

Dichtebestimmung des Eisenchlorids bei 518°.

Substanz g	Volumenverminderung ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0203	7.8	750.5	21.7	9.210
0.0205	8.25	750.5	21.0	9.661
0.0201	7.9	748.0	21.2	9.281

im Mittel 9.388.

[1]) Diese Berichte XXI, 687.

Also auch beim Eisenchlorid erhält man nach der neuen Methode dieselben Werthe, wie nach der bisherigen, nur ist die Ausführung der Versuche bei Weitem bequemer, als bei dem älteren Verfahren.

Diese Methode ist einer Erweiterung behufs Untersuchung der Dichte des Eisenchlorürs fähig, welche bequem durch Einwerfen von Eisendraht in die glühende mit Salzsäuregas gefüllte Porzellanbirne zu prüfen sein wird. Hat dasselbe die Formel $FeCl_2$ so wird — völlige Vergasung des Chlorürs vorausgesetzt — keine Volumenänderung eintreten, entspricht die Moleculargrösse der Formel Fe_2Cl_4, so wird eine Contraction eintreten, bedingt durch die Ersetzung von 4 Moleküle Salzsäuregas durch 2 Moleküle Wasserstoff und und 1 Molekül Eisenchloriddampf.

Trotz dieser Vortheile, welche die Methode bietet, scheint indessen die Anwendung derselben nur dort am Platze, wo sie sich aus ganz besonderen Gründen empfiehlt; denn es ist nicht zu übersehen, dass die Volumina, um deren Messung es sich handelt, bedeutend kleiner sind als bei dem gewöhnlichen Gasverdrängungsverfahren und dass daher die in der Volumenmessung vorhandene Fehler einen beträchtlich grösseren Einfluss ausüben.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

510. H. Biltz: Ueber den Einfluss der Gestalt des Gefässes bei Dichtebestimmungen unvollständig vergaster Dämpfe nach dem Gasverdrängungsverfahren.

(Eingegangen am 10. August.)

Nachdem ich durch die Untersuchung über die Moleculargrösse des Schwefels [1]) gezeigt hatte, dass die Dampfdichte dieses Elements, bei 518° C. nach dem Gasverdrängungsverfahren bestimmt, unter völlig gleichen Bedingungen zwischen 4.5 und 7.1 schwanke, wenn man die Menge der Substanz innerhalb bedeutender Grenzen variiren lässt (0.1067—0.0450), erschien es wünschenswerth, die schon damals ausgesprochene Ansicht, dass bei unvollkommen vergasten Dämpfen auch die Gestalt des Verdampfungsgefässes von Einfluss auf die gefundene Dichte sei, experimentell zu prüfen. In einem schmalen und hohen Gefäss wird, zumal bei nicht allzuhoher Temperatur, die

[1]) In meiner Abhandlung über die Dichte des Schwefels (diese Berichte XXI, 2016) finden sich in der Tabelle einige unrichtige Zahlen, welche im Druckfehlerverzeichniss des 11. Heftes S. 2188 verbessert sind.

Vermischung des Dampfes mit der im Apparat befindlichen Luft- oder Stickstoffmenge in geringerem Umfang sich vollziehen als in einem Gefäss, dessen Form — wie etwa eine Kugel — dem Dampf der Substanz eine grosse Oberfläche und daher günstige Bedingungen gewährt, sich mit dem im Apparat befindlichen Gase (Stickstoff oder Luft) zu vermischen; demnach müssten die im engen Gefäss erhaltenen Dichtewerthe grösser sein als die im weiten Gefäss erhaltenen. Die experimentelle Untersuchung dieser Frage wurde mir von Hrn. Prof. V. Meyer übertragen.

Zu dieser Untersuchung wählte ich zwei Substanzen, den Schwefel und das Methylenbromid. Den ersteren nahm ich deshalb, weil er erst bedeutend, etwa 400° C. über seinem Siedepunkt ein normales Gas wird, also die uns interessirende Erscheinung innerhalb eines grossen Temperaturintervalls bietet, ferner deshalb, weil er eine feste, leicht rein darzustellende und leicht zu behandelnde Substanz ist, die unschwer in Stücke von bestimmtem Gewicht zu bringen ist, schliesslich, weil ich durch das eingehende Arbeiten mit ihm eine gewisse Sicherheit in seiner Behandlung erhalten habe. Die Untersuchung wurde so geführt, dass mit stets gleicher Substanzmenge bei gleicher Temperatur eine Reihe Dichtebestimmungen im engen und eine zweite Reihe im weiten Gefäss angestellt wurden. Als Versuchstemperatur benutzte ich beim Schwefel die des siedenden Phosphorpentasulfids, 518° C.

Die erste Versuchsreihe wurde ganz in der Weise angestellt wie es bei Dichtebestimmungen im Phosphorpentasulfiddampf üblich ist. Die Dimensionen der Birne waren folgende: Durchmesser 3.3 cm, Länge 30 cm.

Dichtebestimmungen des Schwefels im engen Gefäss bei 518° C.

Substanz g	Volumen ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0563	9.3	746.5	8.8	4.978
0.0504	8.4	746.5	8.8	4.934
0.0550	9.1	747.5	12.0	5.033
0.0544	9.2	747.5	12.0	4.926
0.0542	9.2	747.5	12.0	4.907
0.0570	9.4	750.5	12.0	5.029
0.0555	9.2	750.5	12.0	4.992
0.0539	9.5	750.5	22.1	4.934
0.0543	9.55	750.5	22.1	4.945
0.0528	9.1	750.5	22.1	5.046

Die zweite Versuchsreihe enthält die Versuche, die im weiten Gefäss angestellt wurden. Als solches wurde eine Glaskugel von 7.5 cm Durchmesser, deren Stiel etwa 26 cm lang war, verwandt; ein Zuleitungsrohr für die Füllung mit Stickstoff, wie ich es sonst verwandte, wurde nicht angebracht, weil das Schwefelstückchen gewöhnlich in dasselbe hineinfällt und im unteren Bogen der Capillare verdampft. Die in derselben verbleibende allerdings geringe Dampfmenge wird dadurch der verdünnenden Einwirkung des Stickstoffs entzogen. Die Fällung der Kugel mit Stickstoff geschah demnach in alter Weise durch eine Glascapillare, welche durch die Fallvorrichtung und den Halstheil eingeführt wurde. Das Phosphorpentasulfid wurde in einem grossen hessischen Tiegel ganz in derselben Weise zum Sieden gebracht wie das Zinnchlorür bei der Arbeit[1]) über die Siedepunktsbestimmung dieser Substanz. Die Dichtebestimmung ergab folgende Werthe:

Dichtebestimmungen des Schwefels im weiten Gefäss bei 518°.

Substanz g	Volumen ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0550	10.1	752.0	20.5	4.689
0.0552	10.67	744.0	18.5	4.461
0.0546	10.5	751.0	17.0	4.409
0.0552	10.5	749.5	18.5	4.498

Das Mittel der im engen Gefäss angestellten Versuche ist 5.0, das der im weiten Gefäss ausgeführten 4.5. Wenngleich auch der Unterschied nicht sehr bedeutend ist, so beweist doch die grosse Uebereinstimmung sämmtlicher Versuche, dass es sich im vorliegenden Falle nicht um Versuchsfehler handelt, sondern dass die verschiedene Gestalt der Birne die Abweichung verursacht hat.

Als zweite Substanz wählte ich für diese Untersuchung das Methylenbromid und zwar deswegen, weil eine seinen Siedepunkt nur wenig übersteigende Temperatur leicht und sicher zu erzielen ist. Der Siedepunkt des Methylenbromids liegt nämlich nur drei Grade niedriger als der des Wassers, und da man durch Wasserdampf ein enges Gefäss ebenso leicht auf 100° erhitzen kann als ein weites, so konnten der Ausführung nur geringe Schwierigkeiten im Wege liegen.

Die Dichtebestimmungen im engen Gefäss wurden, wie es bei diesen Temperaturgraden üblich ist, im Glasmantel vorgenommen. Die

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 1888, 184.

Birne war 2.2 cm weit und 27 cm lang; die Länge des Halstheils betrug 36 cm. Das Methylenbromid wurde im Hofmann'schen Fläschchen abgewogen.

Dichtebestimmungen des Methylenbromids im engen Gefäss bei 100° C.

Substanz g	Volumen ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0665	8.9	745.0	16.3	6.366
0.0665	8.8	745.0	16.2	6.319
0.0630	8.2	745.0	16.2	6.433
0.0713	9.4	745.0	16.2	6.351

Die Dichtebestimmungen im weiten Gefäss werden in derselben Kugel angestellt, in der die Bestimmungen der Schwefeldichte gemacht waren. Als Erhitzungsmantel diente ein 11 cm weiter, 30 cm hoher dickwandiger eiserner Cylinder, der etwa zu 5—7 cm mit Wasser gefüllt war; durch einen starken Brenner wurde das Wasser im lebhaften Sieden erhalten. Als Deckel des Cylinders diente eine mit Schlitz versehene Eisenplatte; der Schlitz wurde durch ein weiteres Blech verschlossen; die Mitte dieses Deckels wurde da, wo der Halstheil durchging, so gedichtet, dass nicht zu viel Wasserdampf durchdringe und den Halstheil zu stark wärme. Ein zweiter Deckel etwa 4 cm über dem ersten diente zu demselben Zweck. Als unter dieser Anordnung Dichtebestimmungen vorgenommen wurden, ergaben sie beinahe die normale Dichte 6.026.

Dichtebestimmungen des Methylenbromids im weiten Gefäss bei 100° C.

Substanz g	Volumen ccm	Druck mm	Temperatur °C.	Dichte
0.0684	9.5	745.0	17.0	6.156
0.0633	9.0	745.0	17.0	6.013
0.0619	8.7	742.0	17.0	6.107
0.0656	9.3	743.6	14.8	5.979
0.0656	9.2	743.6	14.8	6.045
0.0668	9.3	745.0	16.0	6.111

Somit ergab sich die Dichte des Methylenbromids drei Grad über seinen Siedepunkt im engen Gefäss zu 6.4, im weiten zu 6.1. Der Einfluss der Veränderung des Gefässes ist also derselbe wie beim Schwefel.

Diese Untersuchung ist für das Gebiet der Pyrochemie insofern von Bedeutung, als sie die Einflüsse abschliessend behandelt, denen ein noch nicht normal vergaster oder in Dissociation befindlicher Dampf beim Gasverdrängungsverfahren unterworfen ist. Während die Dichtewerthe beim völlig vergasten Dampfe von der Versuchstemperatur unabhängig sind, nehmen dieselben beim nicht vollkommenen vergasten Dampfe mit der Zunahme der Temperatur ab und wachsen mit einer Abnahme derselben. Während ferner die Grösse der Substanzmenge beim normal vergasten Dampfe ohne Bedeutung ist, wächst beim nicht normal vergasten Dampfe der Dichtewerth mit einer Vermehrung der Substanzmenge und nimmt mit einer Verringerung desselben ab. Und schliesslich erhält man bei diesen Verhältnissen im weiten Gefäss niedrigere Werthe als im engen, während es beim normal vergasten Dampfe auf die Gestalt der Birne nicht ankommt. Diese beiden letzten Fälle stehen einander insofern näher als sie sich auf die gleiche Ursache zurückführen lassen, nämlich den einer Temperaturerhöhung gleichen Einfluss der Verdünnung des Dampfes. Durch verschiedene Combinationen der drei Factoren, von denen die Dichtewerthe Functionen sind, kann man bei verschiedenen Temperaturen, oder bei verschiedenen Substanzmengen oder bei verschiedenen Gefässen gleiche Dichtewerthe erhalten oder durch anderweitige Combinationen fast jeden beliebigen Werth erhalten. Kommt es darauf an bei Dichtebestimmungen anormal vergasender oder dissociirender Substanzen gleiche Resultate zu erzielen, so muss man stets darauf achten, bei den einzelnen Versuchen unter gleichen Bedingungen zu arbeiten und bei allen derartigen Publicationen die Versuchstemperatur, die Substanzmenge, die Gestalt der Birne genau anzugeben. Anderseits geben Aenderungen dieser Verhältnisse ein gutes Mittel dafür ab, normale Gase von nicht normal vergasten Dämpfen zu unterscheiden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

511. W. Will und G. Bredig: Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin durch Basen.

Beitrag zur Kenntniss der Massenwirkung.

[Aus dem I. Berliner chemischen Laboratorium No. DCCXXVII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli 1888 von Hrn. W. Will).

I. Einleitung.

Sobald die bei chemischen Veränderungen wirksamen Kräfte, die »Affinitäten«, durch die Arbeiten von J. R. Mayer, v. Helmholtz, Thomson, Rankine und Anderen als eine den physikalischen Kräften gleichgeordnete Form der Energie erkannt wurden, konnte man es auch versuchen, die chemischen Kräfte, wie die physikalischen, mit den Einheiten der Masse, des Raumes und der Zeit zu messen. Wie die Physik mechanische, thermische und elektrische Constanten der einzelnen Körper fand, so hat man auch auf diesem Wege für die chemischen Individuen bezüglich ihrer Reactionsfähigkeit, ihrer Affinität, numerisch bestimmte, stets wirksame, specifische Constanten ermittelt.[1])

Das so sich ergebende Princip der modernen Affinitätslehre wird am besten von W. Ostwald in den Worten klargelegt, mit welchen er seine Studien zur chemischen Dynamik[2]) beginnt:

»In der Mechanik wird die Grösse einer Kraft definiert und gemessen durch die Geschwindigkeit, welche eine bestimmte Masse in bestimmter Zeit unter ihrem Einfluss erhält. Eine zweite Art der Kraftmessung besteht in der Herstellung eines Gleichgewichts zwischen der gegebenen Kraft und einer entgegengesetzt gerichteten von bekannter oder bestimmbarer Grösse; sie lässt sich als besonderer Fall des ersten, allgemeinen Verfahrens auffassen, bei welchem die durch die gegebene Kraft verursachte Geschwindigkeit mittelst einer gleichen und entgegengesetzt gerichteten auf Null gebracht wird. Die zweite Methode besitzt, obwohl sie eine abgeleitete ist, die wesentlichen experimentellen Vorzüge vor der allgemeinen, welche den Nullmethoden eigen sind, und ist deshalb die bei Weitem gebräuchlichere.

Die Messung der Intensität chemischer Kräfte lässt sich gleichfalls nach zwei Methoden bewerkstelligen, welche denen der allgemeinen Mechanik vollkommen analog sind. Die aus experimentellen Gründen gebräuchlichere ist die statische oder Gleichgewichtsmethode, bei welcher ein chemischer Process durch einen entgegengesetzt verlaufenden d. h. die ursprünglichen Körper aus den Producten wieder

---

[1]) Vergl. Zeitschrift f. physikal. Chemie, L. Meyer. I, 134.

[2]) Journ. prakt. Chem. 27, 1.

herstellenden, in bestimmten Verhältnissen beschränkt wird. Sie entspricht der Gleichgewichtsmethode der mechanischen Kraftmessung.

Mit der dynamischen oder Geschwindigkeitsmethode steht in Parallele das Verfahren, aus der Geschwindigkeit des Verlaufes eines chemischen Processes in der Zeit ein Maass für die Intensität der wirkenden Kräfte zu erlangen.

Beide chemische Methoden zeigen einen ähnlichen Zusammenhang, wie die mechanischen, da man das Gleichgewicht chemischer Vorgänge als aus der gegenseitigen Aufhebung numerisch gleicher, aber entgegengesetzt gerichteter Reactionsgeschwindigkeiten resultirend auffassen kann, wie dies zuerst von Pfaundler ausgesprochen und von Guldberg und Waage, sowie von van t'Hoff mathematisch formulirt worden ist.«

Diese Idee, die schon aus Berthollet's Theorien hervorschimmert, nämlich die chemischen Kräfte wie die anderen Ursachen natürlicher Vorgänge in Einheiten der Masse, des Raumes und der Zeit zu messen, lieferte bald eine Fülle greifbarer, numerischer Resultate über die Affinität. Die Gleichgewichtsmethode zur Bestimmung chemischer Affinitäten wurde in erfolgreicher Weise von verschiedenen Forschern angewendet: J. Thomson[1]) bestimmte die relativen Affinitäten auf thermochemischem, W. Ostwald[2]) auf volumchemischen Wege, auch andere Methoden, die aus den physikalischen Eigenschaften einer Lösung verschiedener Salze, wie aus Brechungsvermögen, Farbe u. s. w. einen Schluss auf deren chemischen Zustand gestatten, wurden verwerthet. Durch jene Arbeiten wurden zumeist die Verhältnisse für verschiedene Säuren bestimmt, nach welchen sie sich in eine Base theilen, wenn diese nicht in genügender Menge vorhanden ist, um beide zu sättigen. Auf diesem Wege fand Ostwald die nunmehr allgemein bestätigte Thatsache, dass die Wechselwirkung zwischen Säuren und Basen durch je zwei Coëfficienten bestimmt werde, deren einer von den Säuren, der andere von der Basis abhängt. Das Maass ihrer gegenseitigen Wirkung d. i. der chemischen Verwandtschaft zwischen Säuren und Basen musste dann durch das Product dieser beiden Coëfficienten gegeben sein[3]).

Jene zuerst aus den Theilungsverhältnissen für Säuren und Basen ermittelten Coëfficienten sind, wie Ostwald hervorhebt, massgebend für alle Wirkungen, welche die Säuren und Basen als solche ausüben, und man kann auf Grundlage dieses Satzes, dass also die Affinitätscoëfficienten der Säuren oder Basen unabhängig von der Natur der Stoffe sind, denen gegenüber sie sich bethätigen, auch

[1]) Poggendorff's Annalen 138, 65.
[2]) Poggendorff's Annalen Erg. VIII, 154.
[3]) Vergl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II, 605.

die im Eingange dieser Zeilen angedeuteten dynamischen Methoden zur Bestimmung der Affinitätscoëfficienten verwenden. Dazu braucht man eben nur die Geschwindigkeit solcher Reactionen zu messen, welche unter dem Einflusse der fraglichen Stoffe, Säuren oder Basen, stattfinden, und welche so langsam verlaufen, dass sie der Messung zugänglich sind. Ist der Ostwald'sche Satz von den specifischen Affinitätscoëfficienten richtig, so müssen die Geschwindigkeiten verschiedener Vorgänge, welche unter dem Einfluss derselben wirkenden Stoffe verlaufen, unter sich proportional sein. Die Guldberg-Waage'sche Theorie giebt unter Zuhilfenahme des genannten Ostwald-schen Satzes die Beziehung, dass die Reactionsgeschwindigkeiten unter dem Einfluss verschiedener Säuren resp. Basen den Quadraten der Theilungsverhältnisse proportional sein müssen, und die Erfahrung bestätigte diesen Satz. Dadurch hat die Clausius-Pfaundler-sche Theorie und insbesondere der Ostwald'sche Satz von der Existenz specifischer Affinitätscoëfficienten, die für die einzelnen Körper ebenso characteristisch und integrirend sind wie Moleculargewicht, Schmelzpunkt, Siedepunkt und andere physikalische und chemische Constanten, eine völlige experimentelle Bestätigung erlangt.

Hinsichtlich der Geschichte der chemischen Dynamik verweisen wir auf das Lehrbuch von Ostwald[1]). Wir erwähnen von den wichtigsten dieser Messungen nur Untersuchungen von Berthelot und Péan de St. Gilles[2]) über die Bildung neutraler Ester aus Säure und Alkohol, von Warder[3]) über die Verseifung von Essigäther durch Alkalien, vor Allem aber die Arbeiten von Ostwald[4]) über die Umwandlung von Acetamid durch Säuren[5]), über die Einwirkung der Säuren auf Methylacetat[6]), sowie über die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren[7]). Ueber den letzteren Gegenstand hatte schon im Jahre 1850 Wilhelmy[8]) erfolgreiche Untersuchungen angestellt. Alle diese Arbeiten erweisen die Gültigkeit der specifischen Affinitätscoëfficienten Ostwald's, da sie gleiche Werthe für dieselben liefern. Neuere Ar-

---

[1]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. II.

[2]) Ann. chim. phys. 65, 385; 66, 5; 68, 225.

[3]) Diese Berichte XIV, 1361.

[4]) Journ. für prakt. Chem. 27, 1.

[5]) Anmerkung: Bei dieser Gelegenheit sei angedeutet, dass die Acetamidreaction vielleicht auch in polaristrobometrischer Weise für optisch active Säuren und Säureamide zu dynamischen Messungen der Basen und Säuren verwendet werden kann.

[6]) Journ. für prakt. Chem. 28, 449.

[7]) Journ. für prakt. Chem. 29, 385.

[8]) Poggendorff's Annalen 81, 413, 499.

beiten von Arrhenius [1]) und Ostwald [2]) ergaben das Resultat, dass die elektrolytische Leitfähigkeit den nach obigen Methoden erhaltenen Geschwindigkeitscoëfficienten proportional sei.

Während so durch thermochemische, volumchemische, elektrische und andere physikalische Untersuchungen, sowie auf chemisch-analytischem Wege nach statischen und dynamischen Methoden die Affinitätscoëfficienten der Säuren erfolgreich bestimmt wurden, bemerkt man einen Mangel an ähnlichen Untersuchungen über die Basen, den man wohl experimentellen Schwierigkeiten, wie der Unlöslichkeit der meisten Metalloxyde, sowie dem Mangel an zu dynamischen Methoden geeigneten Reactionen der Basen zuzuschreiben hat. Immerhin existiren auch auf diesem Gebiete Gleichgewichtsuntersuchungen von Berthelot [3]) und Menschutkin [4]), eine dynamische Methode, welche auf der Verseifung von Essigäther beruht, wurde von R. Warder [5]) und Reicher [6]) ausgearbeitet und auch von Ostwald [7]) zur Aufstellung von Geschwindigkeitscoëfficienten verschiedener Basen (Lehrbuch II, 820) benutzt. Derselbe Autor giebt auch in seinen neueren elektrochemischen Messungen [8]) die bis jetzt umfassendsten Daten über die specifischen Affinitätscoëfficienten der Basen.

Bei dieser Sachlage ist es erwünscht, Reactionen ausfindig zu machen, welche es gestatten, jene Lücke in der dynamischen Affinitätsbestimmung der Basen auszufüllen. Dieselben müssen im Wesentlichen drei Erfordernissen entsprechen: sie müssen regelmässigen Verlauf zeigen, dieser Verlauf muss ferner sich auf physikalischem oder chemischem Wege durch analytische Beobachtungen controlliren lassen, drittens müssen die dabei wirksamen Affinitätsconstanten in einer nicht zu complexen und daher noch erkennbaren Beziehung zu den durch die Reaction sich ergebenden Beobachtungswerthen stehen. Da die für Säuren von Ostwald angewendete Acetamidreaction auch unter dem Einfluss von Basen stattfindet, so wird sie vielleicht auch einmal zu dem eben genannten Zweck verwendet werden können, was den Vorteil mit der elektrischen Methode gemein hätte, für Säuren und Basen Werthe aus derselben experimentellen Grundlage zu ziehen und beide Reihen so direct von demselben

---

[1]) Bijhang till k. Svensk. Vet. Ak. Hand 8, No. 13 und 14. 1884.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 30, 93,
[3]) Ann. chim. phys. 6, 442.
[4]) Compt. rend. 96, 256, 348, 381; nach Ostwald's Lehrbuch II, 818.
[5]) Amer. Chem. Journ. 3, 5, 1882.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 228, 257.
[7]) Journal für prakt. Chemie 35, 112.
[8]) Journ. für prakt. Chem. 33, 352.

Gesichtspunkte zu betrachten. Dasselbe gilt von der Inversion des Rohrzuckers, welche ausser von den Säuren, auch noch durch Basen hervorgerufen wird. Die bei Säuren verwendbare Inversionsmethode erscheint uns als das genaueste dynamische Verfahren zur Bestimmung von Affinitätsgrössen, und zwar hauptsächlich wegen der optisch-analytischen Vorzüge jener Methode, sowie wegen der Entbehrlichkeit jedes störenden mechanischen Eingriffes in das einmal in Reaction gekommene System. Als daher der Eine von uns bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über Atropin und Hyoscyamin [1]) die Umwandlung des letzteren Alkaloides in das isomere Atropin unter dem Einflusse von Alkalien in der Kälte beobachtete, die sich gleichzeitig in einer starken Abnahme des specifischen Rotationsvermögens der beobachteten Lösung äusserte, stellte er sich die Frage, ob sich diese Reaction nicht in einer der Zuckerinversion analogen Weise zur Affinitätsbestimmung der Basen verwerthen lasse.

Dass der Verlauf der Reaction ein regelmässiger sei, geht schon aus den in jener Arbeit angeführten Daten [2]) hervor, die erste der oben aufgestellten Forderungen für unsere Methode scheint also erfüllt. Die zweite Forderung, die analytische Controlle der Reaction, war erfüllt, wenn die specifischen Drehungen des Hyoscyamins und Atropins bekannt waren. [3]) Man konnte sodann aus dem jeweilig beobachteten Drehungswinkel, den die Lösung einer bestimmten Menge Hyoscyamin im Polaristrobometer nach verschiedenen Zeiten unter dem Einfluss der Base zeigte, den entsprechenden Gehalt der Lösung an unverändertem Hyoscyamin und schon gebildetem Atropin [4]) berechnen und so das jeweilige Stadium der Reaction nach beliebiger Reactionsdauer erkennen. Die specifische Drehung des Hyoscyamins wurde schon in der genannten Abhandlung des Einen von uns gegeben, die des Atropins war nach allen darüber vorliegenden Nachrichten sehr zweifelhaft [5]) und wegen des ihr zukommenden, sicher sehr minimalen numerischen Werthes mit unseren Mitteln sehr schwierig zu messen. Wir haben aus einigen im Verlauf dieser Arbeit erhaltenen und weiter unten angegebenen Daten den Werth der specifischen Drehung des Atropins $[\alpha]_D = -1.89$ annäherungsweise bestimmt. Inwieweit

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1717.

[2]) Diese Berichte XXI, 1725.

[3]) Der durch die Voraussetzung, dass die Gegenwart des einen Alkaloides auf die specifische Drehung des anderen keinen verändernden Einfluss ausübe, vielleicht gemachte Fehler wäre wohl sehr gering. Untersuchungen über diesen Punkt sind in Aussicht genommen. Vergl. Landolt, Diese Berichte XXI, 208.

[4]) Diese Berichte XXI, 208.

[5]) Vergl. E. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 208, 207 u. f.

derselbe Zutrauen verdient, wird an der betreffenden Stelle erörtert werden. Diese Daten waren nur in Verbindung mit der dritten oben aufgestellten Frage zu erhalten. Wird die oben erwähnte dritte Forderung an eine zur Affinitätsbestimmung zu verwendende Reaction erfüllt, so müssen auch schwächere Basen jene Reaction hervorbringen und zwar in Geschwindigkeiten, die den auf anderen Wegen für diese Basen gefundenen Wirkungswerthen entsprechen. Weiter unten zu gebende Daten werden auch diese Forderung wenigstens annähernd erfüllen. Es sei noch erwähnt, dass wir erst im Laufe dieser Arbeit auf andere Untersuchungen aufmerksam wurden, welche von Jellet[1]) und Gladstone[2]) über die Affinitätsgrösse der Säuren ebenfalls mit Hilfe der optischen Activität von Alkaloïden ausgeführt wurden. Als auf Gleichgewichtsbestimmungen beruhende statische Versuche haben dieselben zu vorliegender Arbeit keine Beziehung.

Als Material für unsere Beobachtungen lag uns ein von der Direction der chemischen Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in freigebigster Weise gütigst zur Verfügung gestelltes Präparat vor, wofür wir derselben an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Dieses aus der Belladonnawurzel dargestellte Hyoscyamin hatte den Schmelzpunkt 108°—109° und gab ein bei 162° schmelzendes Goldsalz. Zu den polaristrobometrischen Versuchen diente ein Halbschattenapparat[3]) nach Laurent, dessen Kreistheilung am Nonius Minuten ablesen liess. Die einzelnen Ablesungen differiren nur um wenige Kreis-Minuten, bei ungünstigen Verhältnissen beträgt diese Differenz höchstens 5 Minuten.

Als Lösungsmittel für das Hyoscyamin wurde eine Mischung von 2 Volumen absoluten Alkoholes[4]) und 1 Volumen Wasser verwendet.

II. Massenwirkungen.

Natur der Reaction. Nebenreaction.

War überhaupt die zu prüfende Reaction geeignet, Aufschluss über die Affinitätskonstanten zu geben, so musste sie zunächst einfache dynamische Beziehungen, d. h. einfache Beziehungen zwischen chemischer Masse und Reactionsgeschwindigkeit erkennen lassen.

---

[1]) Trans. Roy. Irish. Akad. 25, 371. Vergl. Ostwald, Lehrbuch II, 580, 771.

[2]) Journ. prakt. Chem. 88, 449. Journ. Chem. Soc. 15, 302. Vergl. Ostwald, Lehrbuch II., 580, 771.

[3]) von Schmidt & Haensch in Berlin.

[4]) In einer Lösung von Hyoscyamin in absolutem Alkohol entstand beim Vermischen mit wässeriger, kohlensäurefreier Natronlauge eine Trübung, deren Ursache noch nicht völlig aufgeklärt ist.

Wir gingen daher zunächst daran, den Einfluss der Massen der aufeinander wirkenden Substanzen auf die Geschwindigkeit der Reaction zu prüfen. Die für diese Untersuchung anzuwendende Methode findet sich in knapper mathematischer Form schon in Wilhelmy's Arbeit über die Inversion des Rohrzuckers [1]) angegeben. Die etwas umfangreichere Fassung der folgenden Darstellung sei dadurch entschuldigt, dass wir die rein mathematische Form, wie man sie in den für unseren Gegenstand mustergiltigen Arbeiten von Wilhelmy und Ostwald findet, an dieser Stelle zu vermeiden suchen.

In erster Reihe beobachteten wir den Einfluss einer gleichen Menge Alkali auf verschiedene Mengen Hyoscyamin: Zu diesem Zwecke versetzte man je 15 ccm einer wässerig-alkoholischen Hyoscyaminlösung, welche in 100 ccm 6.6667 g Hyoscyamin enthielt, und je 15 ccm einer doppelt so starken Hyoscyaminlösung, die also die doppelte Menge Hyoscyamin enthielt, mit je 1 ccm einer Normalnatronlauge. Derselbe Versuch wurde wiederholt, indem man statt eines Cubikcentimeters Normalnatronlauge einen Cubikcentimeter 4. normaler Natriumhydratlösung anwendete. Zur Darstellung der Natronlösung wurde ein aus Alkohol umkrystallisirtes, reines Natriumhydrat verwandt. Dieselbe wurde stets in der Weise mit der Hyoscyaminlösung zusammengebracht, dass man die Hyoscyaminlösung in einem kleinen graduirten Cylinder bis zu einer bestimmten Marke, welche 15 ccm entsprach, auffüllte und sodann aus einer Pipette möglichst mit einem Male 1 ccm Natronlösung zufliessen liess, während man gleichzeitig den Zeitpunkt der Mischung von einer Taschenuhr ablas. Die Flüssigkeit wurde dann in dem kleinen Cylinder rasch umgeschüttelt und sofort im Polaristrobometer in einem Rohr von 2.2 dcm Länge beobachtet. In einer Minute konnten im Durchschnitt 1—2 Ablesungen gemacht werden, zu jeder Einstellung wurde die zugehörige Zeit notirt. Aus dem Mittel der Ablesungen und der zugehörigen Zeiten wurden die betreffenden Werthe aufgestellt. Die Zahl der zu einem Werthe vereinigten Einstellungen ist je nach der Geschwindigkeit der Reaction verschieden.

In beiliegender Tafel I sind die beobachteten Daten über den Einfluss der Massen bei der vorliegenden Reaction tabellarisch zusammengestellt. Je zwei benachbarte, senkrechte Spalten, den Drehungswinkel und die zugehörige Zeit angebend, bilden das experimentelle Resultat von 4 Versuchen, von denen jeder eine andere Anordnung der Massenverhältnisse erhielt. Ferner finden sich in Tafel I die beobachteten Drehungswinkel in $^1/_{60}$-Graden als Ordinaten aufgetragen, die entsprechende Zeitdauer der Reaction vom Augenblicke der

[1]) Pogg. Ann. 81, 413 u. f.

Mischung bis zu dem der Beobachtung ist in Minuten als Abscisse verzeichnet. Die so erhaltenen Curven drücken die Veränderungen des Drehungswinkels aus, den er in bestimmten Zeiten unter dem Einfluss der Base, hier des Natriumhydrates, erleidet. Die Anfangspunkte der Curven wurden bestimmt, indem man je 15 ccm der verwendeten Hyoscyaminlösung statt mit 1 ccm wässeriger Natronlauge je mit einem Cubikcentimeter Wasser nach der obigen Methode mischte und den Drehungswinkel dieser Lösungen im 220 mm-Rohr beobachtete. In den Momenten, in denen 2 Hyoscyaminlösungen derselben Concentration (also je die beiden Curven I und II, sowie das Curvenpaar III und IV) denselben Drehungswinkel erreichen, ist das Verhältniss von noch vorhandenem Hyoscyamin zu schon gebildetem Atropin (mag letzteres optisch activ sein oder nicht) in beiden dasselbe, d. h. ist die Reaction in dasselbe Stadium getreten. 2 Hyoscyamin-Lösungen, von denen die eine die doppelte Concentration der anderen besitzt, wie z. B. die Curvenpaare (I, III) und (II, IV), haben dann dasselbe Stadium der Reaction erreicht, wenn die Lösung doppelter Concentration den doppelten Drehungswinkel zeigt, wie die Lösung einfacher Hyoscyaminconcentration. In letzterem Falle ist allerdings die Annahme gemacht, dass die specifische Drehung des Atropins und Hyoscyamins von der Concentration nicht wesentlich verändert wird, eine Thatsache, die sich für das Hyoscyamin aus den früheren Versuchen des Einen von uns wenigstens annähernd genau ergiebt und auch für alkoholische Lösungen durch die uns gütigst mitgetheilten Versuche von Hrn. Hammerschmidt bestätigt wird. Die von diesem Herrn im Laboratorium von Hrn. Landolt angestellten Versuche ergaben nämlich, dass in alkoholischer Lösung die Concentration (innerhalb der Werte 1 bis 12) keinen wesentlichen Einfluss auf die specifische Drehung hat, wie die angegebene Gleichung:

$$[\alpha]_D^{20} = -21.016 - 0.0154\,c$$

zeigt.

Immerhin muss es auffallen, dass der Anfangswinkel für doppelte Concentration des Hyoscyamins von uns nicht genau doppelt so gross gefunden wurde, wie der für einfache Concentration. Dieser Umstand wird entweder dadurch hervorgerufen, dass die Concentration in wässeriger Lösung wohl Einfluss auf die specifische Drehung des Hyoscyamins hat, oder es liegen Mischungsfehler vor. Der erste Punkt soll eingehender in später zu gebenden Messungen untersucht werden, die zweite Möglichkeit ist wahrscheinlicher. Indessen hielt uns dieser Umstand nicht ab, unsere Beobachtungen auszuwerthen, da wir in diesen nur provisorisch angestellten Vorversuchen selbst aus nicht ganz genauen Werthen allgemeinen Aufschluss über die Natur der vorliegenden Reaction zu finden hofften.

Tafel I. Beobacte Werthe.

Menge des Hyoscyamins = 1.
Je 15 ccm einer Hyoscyaminlösung.
(6.6667 g in 100 ccm Lösung.)

+ 1 ccm Normal-Natron		+ 1 ccm 4. Normal-Natron	
ergaben in: der Zeit t von	den Drehungswinkel α von	der Zeit t_1 von	den Drehungswinkel α von
0 Minuten	162.3 Minuten (1/60 Graden)	0 Minuten	162.3 Minuten
7 »	111 Minuten	6 »	72.6 »
9 »	102 »	8 »	66.6 »
10 »	100.6 »	9 »	64 »
12 »	92.6 »	10 »	53.6 »
13 »	88 »	13.5 »	43.2 »
15.5 »	83.8 »	18 »	32.9 »
22 »	74.3 »	23.5 »	24.2 »
36.5 »	57.9 »	30.5 »	16.6 »
45.5 »	44.5 »	42 »	13 »
67 »	36 »	78.5 »	12.4 »
101.5 »	30 »	263 »	11.8 »
111.5 »	27.5 »		
156 »	21.1 »		
256 »	19.8 »		
335 »	18 »		
Endwerth: (nach 8 Tagen)	18 »	Endwerth:	12 »

Curve I: ⊙------⊙ Curve II: ⊡------⊡

Menge des Hyoscyamins = 2.
Je 15 ccm einer Hyoscyaminlösung.
(2 × 6.6667 g in 100 ccm. Lösung.)

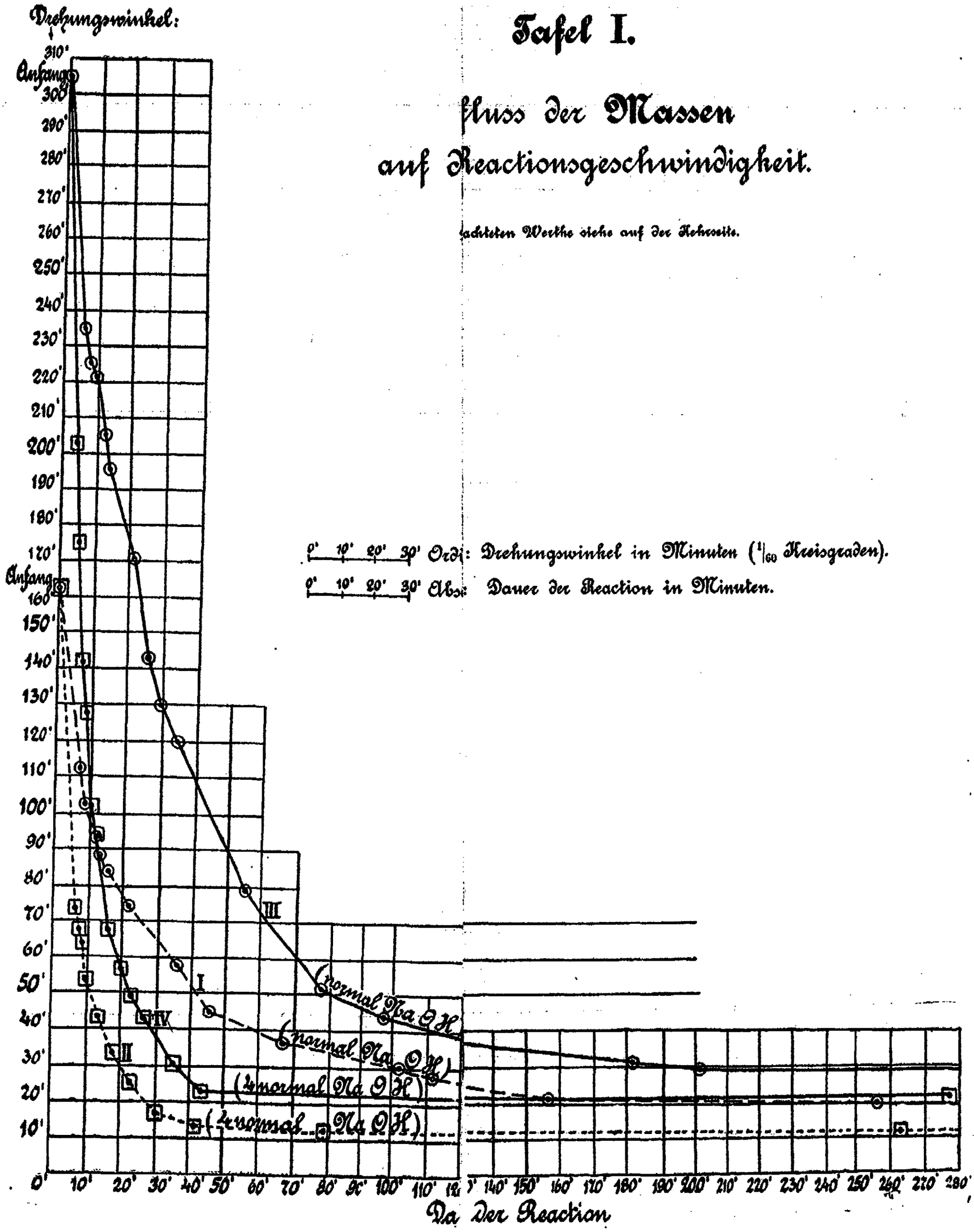
ccm Normal-Natron		+ 1 ccm 4. Normal-Natron	
ben in: Zeit t von	den Drehungswinkel β von	der Zeit t_1 von	den Drehungswinkel β von
Minuten	304.2 Minuten	0 Minuten	304.2 Minuten
»	234.5 »	4 »	203 »
»	225.4 »	5 »	175.3 »
.5 »	220.6 »	7 »	140.8 »
.5 »	204.9 »	8.5 »	128 »
3.6 »	195.6 »	10.5 »	104.5 »
0.5 »	171.1 »	12.5 »	93.8 »
6 »	143.4 »	16 »	67.8 »
9.5 »	130.4 »	19.5 »	56.5 »
4.5 »	119.6 »	22.5 »	48.5 »
5 »	79 »	27 »	43 »
7 »	51.8 »	35.5 »	29.8 »
6.5 »	44.1 »	43.5 »	23.4 »
7 »	37 »	376 » (interpolirt)	20.5 »
1.5 »	30.7 »		
1 »	28.8 »	851 Minuten	17.2 »
2.5 »	28.3 »		
Endwerth:	28.3 »	Endwerth:	17.2 »

Curve III: ⊙——⊙ Curve IV: ⊡——⊡

Tafel I.

fluss der Massen auf Reactionsgeschwindigkeit.

achteten Werthe siehe auf der Kehrseite.



Durch Vergleichung der Zeiten also, in welchen verschiedene Mengen Hyoscyamin (in der Volumeinheit) von derselben Basenmenge (Natronhydrat) in dasselbe Stadium übergeführt werden, haben wir ein directes Maass für den Einfluss der in Reaction tretenden Hyoscyaminmenge auf die Geschwindigkeit der Reaction:

Curve I und III (Tafel I) giebt uns zunächst darüber Aufschluss:

Dieselbe Menge Alkali, 1 ccm einer normalen Natronlösung, brachte 15 ccm Hyoscyaminlösung von der Concentration 13.3333 in derselben Zeit auf den doppelten Drehungswinkel, wie 15 ccm einer Hyoscyaminlösung von der halb so grossen Concentration 6.6667.

Nachstehende Tabelle diene zur Erläuterung:

Tabelle 1.

A. Je 1 ccm normaler Natronlösung (⊙) gab:

In der Zeit t von Minuten	Mit 15 ccm Hyoscyaminlösung: von der einfachen Concentration (6.6667) den Winkel α (Curve I) von Minuten ($^1/_{60}$ Graden)	Mit 15 ccm Hyoscyaminlösung: von der doppelten Concentration (13.3333) den Winkel β (Curve III) von Minuten ($^1/_{60}$ Graden)	$\frac{\beta}{\alpha}$ = Const.
0	162.3	304.2	1.87
5	125	250	2.00
10	100	218	2.18
20	77	170	2.21
30	65	130	2.00
40	52	109	2.10
50	43	89	2.07
60	39	74	1.90
70	35	60	1.71
80	33	50	1.52
90	31	46	1.48
100	30	43	1.43
125	25	37	1.48
150	22	34	1.55
175	20	31	1.55
200	20	29	1.45
300	19	28	1.47

B. Dasselbe Verhältniss zeigt sich, wenn man obigen Versuch mit 4. normaler Natronlösung wiederholt: (Curve II und IV)

Je 1 ccm 4. normaler Natronlösung (|⊡|) gab:

In der Zeit t_4 von Minuten	Mit 15 ccm Hyoscyaminlösung		$\frac{\beta}{\alpha}$ = Const.
	von der einfachen Concentration (6.6667) den Winkel α (Curve II) von Minuten ($^1/_{60}$ Graden)	von der doppelten Concentration (13.3333) den Winkel β (Curve IV) von Minuten ($^1/_{60}$ Graden)	
0	162.3	304.2	1.87
5	93	181	1.95
10	55	110	2.00
20	30	56	1.87
30	18	37	2.06
40	13	26	2.00
50	13	23	1.77
100	12	22	1.83
200	12	21	1.75
300	12	21	1.75

Anmerkung. Diese Werthe wurden durch Ablesung an einer grösseren Curvenskizze interpolirt. Dieselbe kann hier, um Raum zu sparen, nur in verkleinertem Maassstabe als »Tafel I« wiedergegeben werden.

Die Tabelle 1 ergiebt folgendes Resultat:

Unter dem Einflusse derselben Natronhydratmenge in der Volumeneinheit erreichen verschiedene Mengen von Hyoscyamin in gleichen Zeiten dasselbe Reactionsstadium. Die Reactionsgeschwindigkeit ist also bei gleicher Natronmenge für verschiedene Hyoscyaminmengen dieselbe.

In diesem Umstande ist eine wesentliche und charakterisirende Eigenschaft der vorliegenden Reaction gegeben, die diesen Vorgang mit der von Wilhelmy[1]) studirten Inversion des Rohrzuckers völlig auf eine Stufe stellt. Auch bei der Inversion des Rohrzuckers ist bei gleicher Säuremenge die Reactionsgeschwindigkeit für verschiedene Zuckermengen in der Volumeinheit dieselbe. Wilhelmy zieht aus dieser von ihm ebenfalls erst experimentell ermittelten Thatsache auf rein mathematischem Wege den sicheren Schluss[2]), dass die ange-

[1]) Poggendorff's Ann. 81, 413. [2]) loc. cit. pag. 415—418, ebenso 426.

wendete Säuremenge durch die Reaction in keiner Weise modificirt und dadurch theilweise unwirksam werde.

In völlig analoger Weise können wir aus derselben soeben an unserer Reaction für Hyoscyamin und Natronhydrat constatirten Thatsache den Schluss ziehen, **dass die angewendete Basenmenge durch die Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin in keiner Weise modificirt** und dadurch theilweise unwirksam werde, sondern während des ganzen Vorganges in ihrer Menge völlig intact bleibt. Da unsere obige durch das Experiment nachgewiesene Voraussetzung für diese Schlusskette völlig identisch ist mit der von Wilhelmy für die Zuckerinversion ermittelten Grundlage seiner Behauptung, da Wilhelmy selbst an genanntem Orte[1]) diese Behauptung mathematisch beweist, so brauchen wir nur auf diese seine Deduction hinzuweisen, aus der man durch Ersetzung der Begriffe Zucker und Säure durch die in unserem Falle analogen Begriffe Hyoscyamin und Base zu dem obigen für die Hyoscyaminreaction aufgestellten Satze[2]) gelangt.

Durch dieses Ergebniss unserer Versuche wird die vorliegende Umwandlung des Hyoscyamins in das Atropin unter dem Einflusse der Basen in die Reihe derjenigen Reactionen gestellt, welche Berzelius unter dem Namen der »katalytischen oder Contacterscheinungen«[3]) im engsten Sinne zusammenfasst. In vielen Fällen erklären sich jene Erscheinungen durch die vorläufige Bildung von Zwischenproducten, welche sich ihrerseits wieder unter Neubildung der Contactsubstanz zersetzen. Zumeist wurde hierbei eine Aufnahme oder veränderte Anordnung der Elemente des Wassers beobachtet, die Arbeiten von Kraut, Lossen, Ladenburg, über die Spaltungsproducte des Atropins[4]) und Hyoscyamins deuten in Combination mit unserer Beobachtung auf einen analogen Vorgang[5]). Dieser Punkt soll in einer späteren Arbeit erörtert werden.

Von Belang hierfür ist eine Beobachtung, die gleichzeitig auch die geringen, nur für ungefähr $^1/_5$ der Reaction auftretenden, aber in einem Sinne stattfindenden Abweichungen von $\frac{\beta}{\alpha}$ in Tabelle 1 erklärt: Als man, um möglichst hyoscyaminfreies Atropin zur polaristrobo-

---

[1]) Pogg. Ann. 81, 415—418.

[2]) Im Verlaufe dieser Arbeit wird sich ergeben, dass dieser allgemeine Satz für die letzten Stadien der Reaction nicht in vollem Umfange durch die Drehungsabnahme ausgedrückt wird. Vergl. pag. 2788, 2792.

[3]) Vergl. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 28, 449.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 128, 280; 37, 148, 236; 131, 43; 138, 230; 206, 274; diese Berichte XII, 981; XIII, 104, 373; vergl. auch XXI, 1718.

[5]) Wir finden in unseren Versuchsergebnissen über die stattfindende Nebenreaction bemerkenswerthe Analogien mit Oswald's Untersuchungen über die Acetamidreaction. Vergl. Journ. f. prakt. Chem. 27, 24—34 mit den folgenden Beobachtungen.

metrischen Untersuchung zu erhalten, eine alkoholische Hyoscyaminlösung mit einer etwas grösseren Menge 4. normaler Natronlauge, als bei Curve IV verwendet wurde, 24 Stunden in der Kälte digerirte, erhielt man beim Ausfällen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether ein schwer krystallisirendes Oel mit eigenthümlichem Blumengeruch, das sich bei näherer Untersuchung als zum grössten Theil aus Tropin bestehend erwies. Aus der schwach angesäuerten Lösung nahm Aether einen weissen Körper auf, welcher identisch ist mit der Tropasäure.

Der Schmelzpunkt lag bei 117°. — Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$	Gefunden
C	65.06	64.90 pCt.
H	6.02	6.35 »

Statt bei der gewünschten Atropinbildung stehen zu bleiben, war also unter dem Einflusse stärkerer Alkalilösung die Reaction weiter gegangen und schon in der Kälte die Spaltung in jene Säure und in Tropin eingetreten, welche von den genannten Beobachtern unter Anwendung höherer Temperatur schon früher constatirt wurde. Aus den früheren Untersuchungen des einen von uns[1]) und aus der in Tabelle 1 ersichtlichen Uebereinstimmung der Werthe $\frac{\beta}{\alpha}$ für den weitaus grössten Theil der Reaction kann man schliessen, dass diese Spaltung in den beobachteten, mit geringeren Alkalimengen angestellten Versuchen nur äusserst langsam und erst dann in merklicher Weise auftritt, wenn die Umwandlung in Atropin, unsere eigentliche zu prüfende Hauptreaction, nahezu vollzogen ist. Es war also Hoffnung vorhanden, auch die übrigen dynamischen Eigenschaften dieser Hauptreaction, welche auf Grund ihrer constatirten katalytischen Natur aus dem Guldberg-Waage'schen Massengesetze[2]) hervorgehen, bestätigt zu sehen.

Das Verfahren zur Prüfung auch dieser Frage war uns in der erwähnten Arbeit Wilhelmy's gegeben. Für eine Reaction der oben definirten katalytischen Natur geht nämlich die Guldberg-Waage'sche Formel in die von Wilhelmy[3]) aufgestellte Gleichung über. Dieselbe beruht auf der jetzt allgemein anerkannten und von ihm erwiesenen Annahme, dass unter sonst gleichbleibenden Umständen die Menge der in einem Zeitelement sich umwandelnden Substanz[4]) proportional der eben vorhandenen Menge derselben unveränderten Substanz sei. Sei A die ursprünglich vorhandene Hyoscyaminmenge, und sei zur Zeit t die Menge x in Atropin umgewandelt[5]), sei C die Geschwindig-

[1]) Diese Berichte XXI, 1725.

[2]) Vergl. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 27, 24, sowie dessen Lehrbuch f. allgem. Chem. II, 628, 593. [3]) Pogg. Ann. 81, 413.

[4]) In jenem Falle die des Zuckers, in unserem Falle die des Hyoscyamins.

[5]) Die Menge des gleichzeitig vorhandenen Hyoscyamins ist sodann (A—x).

keitsconstante, welche nach dem Ostwald'schen Satze je nach der Natur der Base eine verschiedene sein muss, und sei B die Menge der wirksamen Base in der Volumeneinheit, so erhält man in völliger Analogie mit Wilhelmy die Gleichung:

$$\lg\left(\frac{A}{A-x}\right) = BCt.$$

Ist ceteris paribus B viermal grösser, so wird nach dieser Gleichung t viermal kleiner. Ist dieselbe also in unseren an Natronhydrat in Tafel I beobachteten Werthen gültig so muss sich in ihnen auch nach Massgabe ihrer Genauigkeit die eben genannte Eigenschaft der Gleichung ausdrücken, d. h. dieselben Mengen Hyoscyamin müssen von einer einfachen Menge Natronhydrat in der Volumeinheit in der vierfachen Zeit in dasselbe Reactionsstadium gebracht werden, wie von der vierfachen Menge Natronhydrat. Dieselben Mengen Hyoscyamin in der Volumeinheit haben dann gleiches Reactionsstadium erreicht, wenn sie im Polaristrobometer in Schichten gleicher Länge denselben Drehungswinkel zeigen. Daher geben die in Tafel I verzeichneten Curven directe Auskunft über die Giltigkeit der obigen Gleichung, indem man in ihr je für ein Curvenpaar gleicher Hyoscyaminconcentration [(I, II) und (III, IV)] die zur Erlangung desselben Winkels erforderlichen Zeiten abliest. Man erhält auf diese Weise

Tabelle 2.

A. Je 15 ccm Hyoscyaminlösung derselben Concentration 6.6667 (⊡···⊙) gaben:

Einen Winkel α von Minuten (ab Graden)	Mit 1 ccm 4. normaler Natronlösung in einer Zeit t_4 (Curve II) von Minuten	Mit 1 ccm normaler Natronlösung in einer Zeit t (Curve I) von Minuten	$\frac{t}{t_4}$ = Const.
162.3	0	0	—
73 [1])	6	23	3.83
70	7	26	3.71
60	9	35	3.89
50	11	42	3.82
40	15	58	3.87
35	17	69	4.06
30	20	98	4.90
25	24	129	5.38
20	28	156	5.57

[1]) Vergl. Anmerkung zu Tabelle 1 B., 2786. Die zwischen 162.3' und 73' liegenden Werthe konnten der Steilheit der Curven I und II wegen nicht mit

B. Derselbe Versuch, mit doppelter Hyoscyaminmenge angestellt, zeigt dasselbe Ergebniss noch genauer:

Je 15 ccm Hyoscyaminlösung derselben Concentration 13.3333 ([illegible]) gaben:

Einen Winkel β von Minuten ($\frac{1}{60}$ Graden)	Mit 1 ccm 4. normaler Natronlösung in einer Zeit t_4 (Curve IV) von Minuten	Mit 1 ccm normaler Natronlösung in einer Zeit t (Curve III) von Minuten	$\frac{t}{t_4}$ = Const.
304.2	0	0	—
185	5	17	3.40
180	5	18	3.60
170	5	20.5	4.10
160	6	23	3.83
150	6.5	25	3.85
140	7	27	3.86
130	8	30	3.75
120	9.5	34	3.58
110	10	39	3.90
100	11.5	44	3.83
90	13	49	3.77
80	14.5	54	3.72
70	16	62.5	3.91
60	18.5	71	3.84
50	22	81	3.68
40	29	115	3.97
35	32.5	142.5	4.38
30	35.5	187	5.27

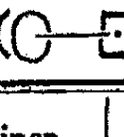
Da die Giltigkeit der obigen Gleichung unabhängig von der Natur der wirkenden Base sein muss, so wurde derselbe Versuch, wie mit dem Natronhydrat, auch mit einer schwachen Base, mit dem Dimethylamin, ausgeführt. Die bezüglichen experimentellen Daten finden sich in Tafel III verzeichnet, woselbst auch die zugehörigen Curven mit einer grösseren Zeiteinheit als Abscisse eingetragen sind.

---

genügender Sicherheit interpolirt werden. Da der mittlere Theil der Curve stimmende Werthe ergiebt, so scheint uns für den ersten Theil der Reaction der Einfluss der besprochenen Nebenreaction ausgeschlossen. Dasselbe gilt für Tabelle 2 B.

Wie beim Natronhydrat erhält man auch beim Dimethylamin folgendes Resultat:

Tabelle 3.

Je 15 ccm Hyoscyaminlösung derselben Concentration 6.6667 () gaben:

Einen Winkel α von Minuten ($\frac{1}{60}$ Graden)	Mit 1 ccm 4. normaler Dimethylaminlösung in einer Zeit t_4 (Curve III) von	Mit 1 ccm normaler Dimethylaminlösung in einer Zeit t (Curve II) von	$\frac{t}{t_4}$ = Const.
162.3	0 × 30 Minuten	0 × 30 Minuten	—
155	2.5 »	21 »	(8.4) [1]
150	7 »	31 »	4.43
145	11 »	42 »	3.82
140	15 »	60 »	4.00
135	20 »	80 »	4.00
130	25 »	98 »	3.92
125	31 »	123 »	3.97
120	37 »	158 »	4.27
115	42 »	192 »	4.57
110	49 »	225 »	4.59
105	57 »	238 »	4.18
100	70 »	252 »	3.60
95	83 »	323 »	3.89
90	95 »	365 »	3.84
85	107 »	413 »	3.86
80	120 »	460 »	3.83

Durch Tabelle 2 und 3 wird also der obige aus der Gleichung abgeleitete Satz über den Einfluss der Menge des Alkalis bei gleicher Menge Hyoscyamin in der Volumeneinheit für den grössten Theil der

[1]) Bei den beiden Dimethylamincurven herrscht, wie aus Tafel III ersichtlich, ein Mischungsfehler von ungefähr fünf Minuten ($^1/_{60}$ Graden). Daher erklären sich die ganz im Anfange viel zu hohen Werthe von $\frac{t}{t_4}$. Der weitere Verlauf von $\frac{t}{t_4}$ zeigt, dass dieser Fehler sehr rasch verschwindet, während t und t_4 wachsen. Zeiteinheit ist eine halbe Stunde. Die beigegebene Tafel III ist ebenfalls nur eine wegen Raummangel bedeutend verkleinerte Reproduction derjenigen Curvenskizze, aus welcher obige Werthe interpolirt wurden.

Reaction bestätigt. Gleichzeitig aber bemerkt man doch eine in einem Sinne verlaufende Veränderung des Werthes $\frac{t}{t_4}$. Dieselbe findet ebenfalls ihre Erklärung in der oben erwähnten, erst gegen Ende der Curve merklich hervortretenden Nebenreaction, in der Spaltung in Tropasäure und Tropin. Dieselbe übt gleichzeitig einen beschleunigenden und einen hemmenden Einfluss auf die Abnahme des Drehungswinkels: Einerseits wird durch die entstehende Tropasäure die Menge der wirkenden Base doch modificirt werden und so die Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin verlangsamt. Andererseits wird durch die Spaltung des Atropins eine, wie später gezeigt werden wird, optisch active Substanz zerstört und so das Drehungsvermögen der Lösung rascher vermindert. Je nach dem Stadium der Hauptreaction wird der eine oder andere Umstand den grösseren Einfluss auf das Drehungsvermögen der Lösung ausüben. Da ferner die Geschwindigkeit der Spaltung des Atropins nach der Guldberg-Waage'schen Theorie sowohl von der jedesmal vorhandenen Menge Atropin, wie von der der Base abhängig sein muss, und die nach einer gewissen Reactionsdauer vorhandene Atropinmenge nach der für die Hauptreaction giltigen Gleichung abhängig ist von der specifischen Geschwindigkeitsconstanten der Base, so ist letztere Geschwindigkeitsconstante der wirkenden Base auch maassgebend für die aus der Atropinspaltung resultirende Beschleunigung und Hemmung der Drehungsabnahme.

Je nach der Natur der Base wird daher die Hemmung oder Beschleunigung der Drehungsabnahme das Uebergewicht gewinnen und sich auch durch eine Abweichung von $\frac{t}{t_4}$ = Const. in dem einem oder anderen Sinne bemerklich machen, zumal durch die Spaltung des Atropins die Concentration der freien Base geändert wird und dadurch nach den Messungen Wilhelmy's[1]), Ostwald's[2]) und anderer auch die Geschwindigkeitsconstante beeinflusst werden kann. Aus dieser etwas complexen Beziehung der Drehungsabnahme zu der Geschwindigkeitsconstanten erklärt es sich wohl, dass gerade bei der starken Base Natron der Werth $\frac{t}{t_4}$ mit fortschreitender Reaction (Tabelle 2) zunimmt, während er unter sonst gleichen Umständen bei der mit einer schwächeren Wirkungsconstanten[3]) begabten Base Dimethylamin (Tabelle 3) eine Abnahme erleidet.

[1]) Poggendorff's Ann. 81, 500 ff.

[2]) Journ. für pract. Chem. 31, 307. Vergl. auch Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. II, 825, 838.

[3]) Wie aus anderen Messungen erhalten wurde.

Tafel II. Beobachtete Werthe[1]).

Je 15 Cubikcentimeter derselben Hyoscyaminlösung (von der Concentration 6.6667) gaben mit je 1 Cubikcentimeter von:

normaler Kaliumhydratlösung		normaler Tetramethylammoniumhydroxydlösung		normaler Dimethylaminlösung[2])		11. normaler Ammoniaklösung[2])	
in der Zeit t von:	den Drehungswinkel α von:	in der Zeit t von:	den Drehungswinkel α von:	in der Zeit t von:	den Drehungswinkel α von:	in der Zeit t_{11} von:	den Drehungswinkel α von:
0 Minuten	162.3 Minuten (1/60 Grade)	0 Minuten	162.3 Minuten	0 Minuten:	? (Mischungsfehler)	0 Minuten	162.3 Minuten?
7 »	116.5 Minuten	6.5 »	147.4 »	13.5 »	166.9 Minuten	11 »	154.8 »
9 »	109 »	9.5 »	140.3 »	38.5 »	166.3 »	325 »	153.6 »
11 »	103.8 »	12 »	133.6 »	136.5 »	164.3 »		
13 »	98.5 »	14.5 »	126.8 »	245.5 »	161.7 »		
15.5 »	93 »	18 »	116.7 »	398 »	159 »		
22 »	81.6 »	23 »	107.3 »	geht nach 235 Stunden zu 78 Minuten		geht nach 262 Stunden zu 96 Minuten	
38.5 »	62.4 »	28 »	98.1 »				
46.5 »	54.9 »	31.5 »	88.6 »				
68 »	44.3 »	34 »	82.9 »				
98 »	35.4 »	38 »	77.2 »				
146.5 »	30.5 »	51.5 »	58.4 »				
245 »	26.5 »	58 »	53.8 »				
331 »	24.1 »	88 »	34.8 »				
418.5 »	23.1 »	96.5 »	30.3 »				
		135 »	24.1 »				
		179 »	19.6 »				
		270.5 »	17.2 »				
		344 »	17.2 »				
Endwerth: (nach 8 Tagen)	18.1 »	Endwerth: (nach 8 Tagen)	12.9 »	Endwerth nicht beobachtet		Endwerth nicht beobachtet	
Curve II:		Curve III:		Curve IV.		Curve V:	

[1]) Die Werthe für Curve I wurden aus Tafel I Curve I entnommen.

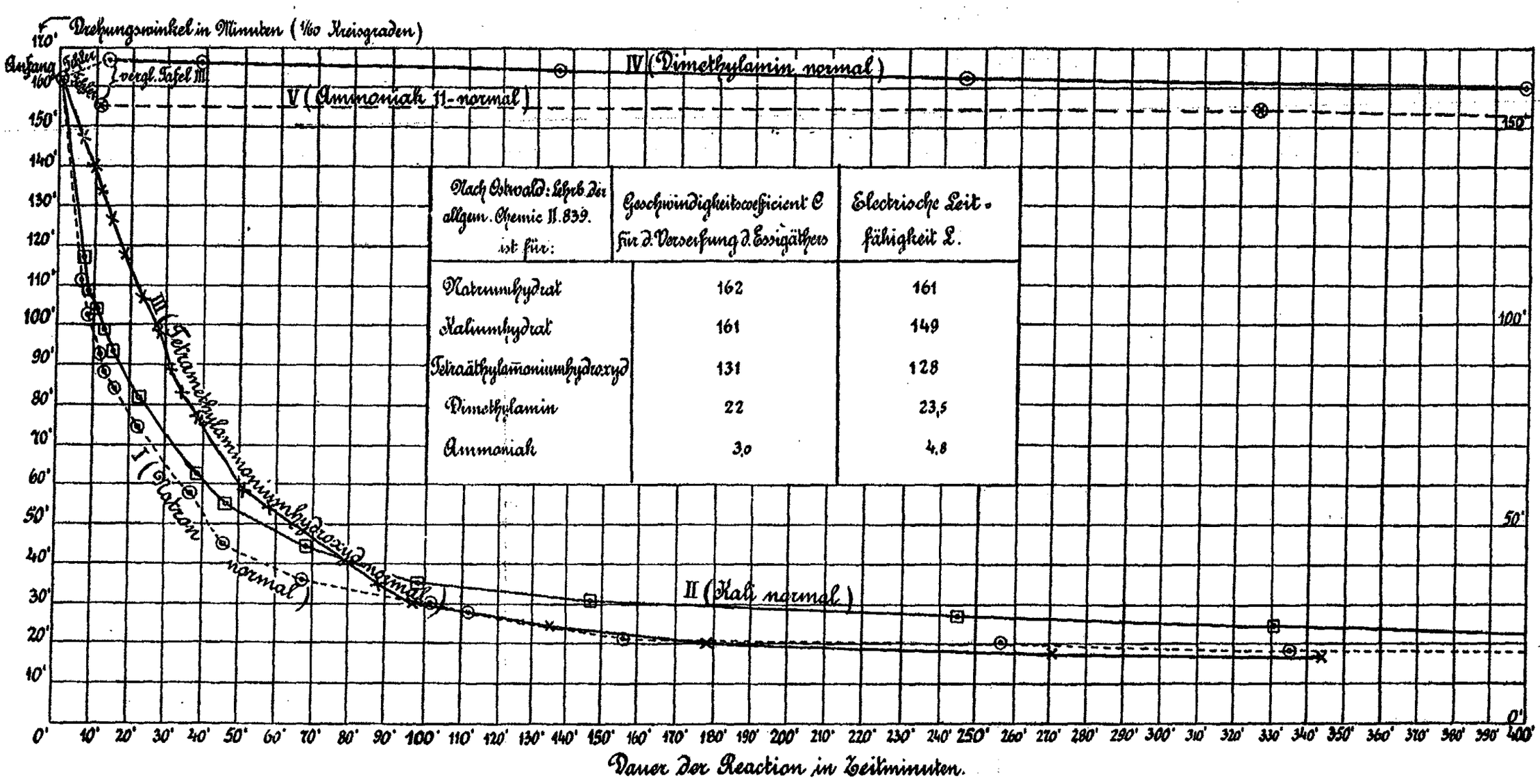
[2]) Vergl. Curve II und IV auf Tafel III.

[Zu S. 2793.]

Tafel II.

Einfluss der Natur der Base auf die Reactionsgeschwindigkeit.

Die beobachteten Werthe siehe auf der Kehrseite.



Nach Ostwald: Lehrb. der allgem. Chemie II. 839. ist für:	Geschwindigkeitscoefficient C für d. Verseifung d. Essigäthers	Electrische Leitfähigkeit L.
Natriumhydrat	162	161
Kaliumhydrat	161	149
Tetraäthylammoniumhydroxyd	131	128
Dimethylamin	22	23,5
Ammoniak	3,0	4,8

Tafel III. Beobachtete Werthe.

Je 15 Cubikcentimeter derselben Hyoscyaminlösung (von der Concentration 6.6667) gaben mit je 1 Cubikcentimeter von:

normaler Natriumhydratlösung[1]		normaler Dimethylaminlösung		4. normaler Dimethylaminlösung		11. normaler Ammoniaklösung	
in der Zeit t von:	den Drehungswinkel α von:	in der Zeit t von:	den Drehungswinkel α von:	in der Zeit t_4 von:	den Drehungswinkel α von:	in der Zeit t_{11} von:	den Drehungswinkel α von:
0 halben Stunden	162.3 Minuten (1/60 Graden)	0 halb. Stunden	? (Mischungsfehler)	0 halb. Stunden	162.3 Minuten	0 halb. Stunden	162.3 Minuten?
0.5 » »	84 Minuten	0.5 » »	166.4 Minuten	0.5 » »	161 »	0.5 » »	154.8 »
1 » »	59 »	1 » »	166 »	3 » »	154 »	11 » »	153.6 »
2 » »	36 »	4 » »	164 »	6.5 » »	151 »	37.5 » »	151 »
3 » »	30 »	8 » »	162 »	13 » »	141.5 »	106 » »	138 »
5 » »	21 »	13.5 » »	159 »	41 » »	117 »	274 » »	108 »
7.5 » »	19.5 »	42 » »	144.5 »	55 » »	106 »	524 » »	96 »
11 » »	18 »	107 » »	127 »	155 » »	65.5 »		
		224 » »	110 »	203 » »	57 »		
		253 » »	99 »	254 » »	43.5 »		
		303 » »	96 »	304 » »	38 »		
		469 » »	78 »	353 » »	30.5 »		
				400 » »	29.8 »		
Endwerth:	18 »	Endwerth nicht beobachtet		Endwerth nicht beobachtet		Endwerth nicht beobachtet	
Curve I:		Curve II:		Curve III:		Curve IV:	

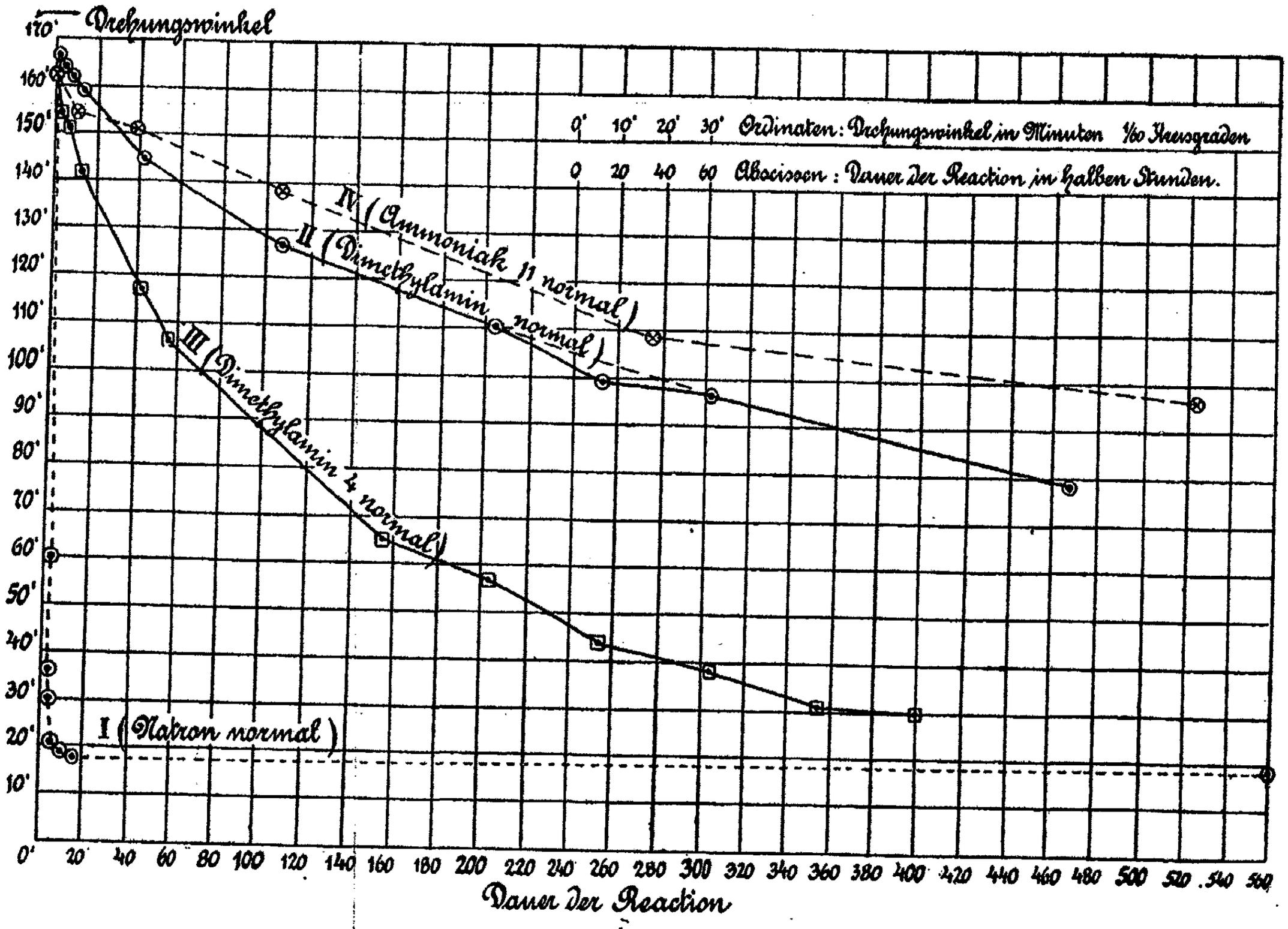
[1] Diese Werthe wurden aus Tafel I Curve I umgerechnet.

[Zu S. 2793.]

Tafel III.

Reaction der schwachen Basen.

Die beobachteten Werthe siehe auf der Kehrseite.



I. Reactionsverlauf bei verschiedenen Basen. Ist Atropin optisch activ? Einfluss der Nebenreaction auf die Berechnung der Geschwindigkeitsconstante.

Durch die Besprechung der störenden Nebenreaction sind wir zur Erörterung des dritten auf pag. 2780 gestellten Postulates gelangt. Um eine Antwort auf jene Frage zu erlangen, wurde die Drehungsabnahme derselben Menge Hyoscyamin unter dem Einflusse gleicher oder in bekanntem Verhältniss stehender Aequivalentmengen verschiedener Basen beobachtet. Zu diesen Versuchen wurden Normallösungen von Natriumhydrat, Kaliumhydrat, Tetramethylammoniumhydrat, Dimethylamin, sowie eine vierfache Normallösung von Dimethylamin und eine frisch bereitete 11fache Normallösung von Ammoniak gegen dieselbe Normalsäure eingestellt und davon je 1 ccm mit je 15 ccm einer Hyoscyaminlösung derselben Concentration vermischt. Im Uebrigen wurde in der schon angedeuteten Weise verfahren.

Die erhaltenen Daten sind in den Tafeln II und III verzeichnet. Ein Blick auf dieselben lehrt, dass Dimethylamin und Ammoniak eine bedeutend langsamere Wirkung ausüben, als Natriumhydrat, Kaliumhydrat und Tetramethylammoniumhydroxyd. Während jene schon aus anderen allgemeineren Wirkungen und genaueren Messungen als »schwach« bekannten Basen eine erst in mehreren Tagen merkliche Wirkung zeigen, nimmt in Gegenwart der letztgenannten »starken« Basen der Winkel α innerhalb des Zeitraumes von $1^1/_2$ Stunde um $^4/_5$ seines Werthes ab. Auch die Reihenfolge der Grösse der Wirkung ist die aus anderen Messungen bekannte. Am steilsten fällt die Natroncurve (Tafel II Curve I), weniger steil die Kalicurve (Curve II), flacher schon, aber doch noch den beiden ersten ziemlich nahe ist die Tetramethylammoniumcurve (Curve III). Sehr wenig zur Abscissenachse geneigt ist die Dimethylamincurve (IV), nahezu horizontal verläuft in Tafel II die mit der 11fachen Ammoniakmenge aufgestellte Curve V[1]). Zur Vergleichung sind die nach anderen Messungen erhaltenen Wirkungswerthe[2]) der Basen in Tafel II verzeichnet. Tafel II und III scheint uns auch über die vieldiscutirte Frage nach der optischen Activität des Atropins näheren Aufschluss zu geben:

Um hyoscyaminfreies Atropin zu erhalten, versuchten wir das bei 139° schmelzende Golddoppelsalz eines möglichst reinen, bei

---

[1]) Anmerkung: Dass die Ammoniakcurve in Tafel II der Abscissenachse näher zu liegen kommt, als die Dimethylamincurve, findet offenbar in einem Mischungsfehler Erklärung. Derselbe verschwindet beim Fortschreiten der Reaction, wie aus Tafel III ersichtlich, durch verschiedene Neigung der Curven zur Abscissenachse.

[2]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chem. II, 839.

115.5° glatt schmelzenden Atropinpräparates bis zur Constanz des Schmelzpunktes aus salzsaurem Wasser wiederholt umzukrystallisiren. Statt dessen bemerkten wir, dass durch diese Operation der Schmelzpunkt des Goldpräparates sogar bis 158° stetig stieg. Ueber die Ursache dieser Erscheinung sind Untersuchungen im Gange. Jedenfalls konnte man auch auf diesem Wege kein hyoscyaminfreies Atropin erhalten.

Auch diese Methode also gab kein reines Atropin. Trotzdem scheint uns doch durch unsere dynamischen Versuche der gewünschte Aufschluss über die optische Natur des Atropins erhalten zu sein:

In der Anwendung der Wilhelmy'schen Arbeit auf unsere Untersuchungen zeigt sich der Werth mathematischer Deductionen und dynamischer Messungen auch für die darstellende und beschreibende Chemie: Aus der mathematisch definirten katalytischen Natur der Zuckerinversion zieht Wilhelmy[1]) den unabweisbaren Schluss, dass bei Gegenwart von Säure die Menge des nicht invertirten Zuckers stets in endlicher Zeit gleich Null werden muss. In wiederum völlig analoger Weise können wir auf Grund der constatirten katalytischen Natur des Ueberganges von Hyoscyamin in Atropin annehmen, dass bei Gegenwart von Basen in endlicher (und je nach der Grösse des Wirkungscoëfficienten geringerer) Zeit die Menge des vorhandenen Hyoscyamins gleich Null wird.

Dieses Stadium tritt bei den von uns beobachteten starken Basen schon nach 3—4 Stunden ein, wie aus Tafel II ersichtlich ist, in welcher die Curven I, II und III während jener Zeit innerhalb der durch Mischung etc. verursachten Versuchsfehler denselben Endwerth erreichen:

Eine Hyoscyaminlösung einfacher Concentration (6.6667) erreichte unter dem Einflusse von

Normalnatron	den Winkel	— 0°18′	Mittel: — 0°19′
Normalkali	» »	— 0°22′	
Tetramethylammoniumhydrat	» »	— 0°18′	

$[\alpha]_D$ — 2.18.

Dementsprechend erreichte eine Hyoscyaminlösung doppelter Concentration (vergl. Tafel I, Curve III) mit derselben Menge von Natriumhydrat den Winkel[2]) . . . . — 0°28′ . . . | — 1.6.

[1]) loc. cit. 417 unten.

[2]) Derselbe wäre wohl genau doppelt so gross als — 0° 19′, wenn sich bei der grösseren Menge Atropin nicht die Spaltung, sowie der Mischungsfehler bemerklicher machte. Bei der 4fachen Menge Alkali tritt diese Spaltung natürlich rascher ein und so erhält man aus Curve II und IV (Tafel I) kleinere Endwerthe. Ueber eine optische Activität des Tropins fanden wir bisher keinerlei Angaben in der Litteratur. Auch dieser Punkt wird vielleicht von uns genauer geprüft werden.

Da sich die gefundenen Werthe von α innerhalb längerer Zeit (über 8 Tage) nicht wesentlich änderten, so ist in der That anzunehmen, dass sie den Endzustand der Reaction bezeichnen, in welchem alles Hyoscyamin in Atropin übergegangen ist. Wir sind also innerhalb der Genauigkeit unserer Versuche berechtigt, die für das Mittel jener Werthe berechnete specifische Drehung der Lösung von $[\alpha]_D = -1.89$ als die der Wahrheit nahekommende specifische Drehung des Atropins aufzufassen[1]). Das Atropin ist also eine sehr schwach linksdrehende, optisch active Substanz, wie schon durch die Mehrzahl der Litteraturangaben wahrscheinlich gemacht wurde[2]). Genauere Versuche über diesen Punkt sollen später mitgetheilt werden.

Nachdem so die specifische Drehung des Atropins annähernd bekannt war, konnten wir den Versuch machen, aus den in Tafel II und III gegebenen Werthen nach der obigen Wilhelmy'schen Gleichung die Constante C für die Hauptreaction bei verschiedenen Basen zu berechnen, für die sich ausser der schon jetzt zweifellosen Uebereinstimmung der Reihenfolge auch eine Annäherung an die auf anderem Wege gefundenen relativen Werthe der in Ostwalds Lehrbuche[3]) verzeichneten Wirkungsconstanten ergeben sollte. Eine von uns ausgeführte Rechnung ergab das Resultat, dass die so berechneten Werthe von $C = \frac{1}{Bt} \cdot \lg \left(\frac{A}{A-x}\right)$ selbst innerhalb derselben Curve für verschiedene Basen nicht constant blieben, sondern noch dem Einflusse der von uns constatirten Nebenreaction unterworfen sind[4]), da die Abweichungen gewöhnlich beim Fortschreiten der Reaction in einem Sinne verlaufen. Nur eine Curve (III auf Tafel II), zeigt eine Constanz von C, welche der Uebereinstimmung einer von Wilhelmy[5]) angegebenen Zahlenreihe ungefähr gleichkommt; dieselbe ist hier für Intervalle von 10 zu 10 Kreisminuten wiedergegeben:

C =	C =
0.0070814	0.0100753
0.0070303	0.0102079
0.0085040	0.0100875
0.0088332	0.0097150
0.0087600	0.0100767
0.0092260	0.0090272
0.0098080	—

[1]) Durch die schon erwähnten freundlichen Mittheilungen von Herrn Hammerschmidt werden unsere Resultate bestätigt.

[2]) Vergl. E. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 208, 208.

[3]) Siehe Tafel II.

[4]) Wenn man von den vorhandenen Mischungsfehlern absieht.

[5]) loc. cit. 427.

Beim Tetramethylammoniumhydroxyd scheinen sich also die erörterten beschleunigenden und hemmenden Wirkungen der Nebenreaction nahezu aufzuheben und so fast nur die reine katalytische Hauptreaction in der Drehungsabnahme der Lösung zum Ausdruck zu kommen. Bei den übrigen Basen ergiebt sich je nach der Grösse der zu bestimmenden Geschwindigkeitsconstanten eine beschleunigende oder hemmende Abweichung von der Constanz. In der That erhalten wir bei den schwachen Basen zu kleine, bei den starken Basen zu grosse relative Werthe der Geschwindigkeitsconstanten, was bei den schwachen Basen eine Verzögerung, bei den starken Basen eine Beschleunigung der Drehungsabnahme durch die Nebenreaction anzeigt. Wir verzichten daher vorläufig auf die Wiedergabe der so erhaltenen Werthe, da sie bei der Ungenauigkeit der hier ausdrücklich nur als Vorversuche zu charakterisirenden experimentellen Grundlage sowie ihrem vorläufig negativen Resultate kein Interesse bieten.

Mit dieser Thatsache ist denn auch die in der Einleitung aufgestellte dritte Forderung an unsere optisch-dynamische Methode zur Bestimmung der Affinitätsgrösse der Basen zum Theil erfüllt: In grossen Zügen, in der Reihenfolge, sind die Geschwindigkeitsconstanten der Basen aus den experimentellen Daten erkennbar. Auch der Einfluss der Nebenreaction zeigt einen in den Versuchsergebnissen sichtbaren Zusammenhang mit jenen zu bestimmenden Constanten.

In diesem Umstande und dem gegebenen Nachweise, dass die Hauptreaction sich nach der von Wilhelmy angegebenen Gleichung vollzieht, begründen wir unsere Hoffnung, auch den Zusammenhang der Nebenreaction mit den Versuchsdaten ermitteln zu können und so durch geeignete Eliminirung oder experimentell bestimmte Correctionen[1]) zu den eigentlich wirksamen Geschwindigkeitsconstanten der Basen zu gelangen. Dies wird natürlich nur unter Anwendung möglichst grosser experimenteller Genauigkeit gelingen. Die Genauigkeit der polaristrobometrischen Ablesungen muss durch Anwendung einer längeren Beobachtungsschicht, sowie eines feineren Apparates verschärft, der Einfluss der Temperatur auf specifische Drehung[2]), Concentration und Reactionsgeschwindigkeit durch thermostatische Vor-

---

[1]) Die für diesen Zweck anzuwendende Methode scheint uns ebenfalls, wie oben in der Arbeit Wilhelmy's, so hier in den Arbeiten Ostwald's über die Acetamidreaction angedeutet. Vergl. loc. cit. u. S. 2788, 2792 u. folg. vorliegender Arbeit.

[2]) Nach den Versuchen von Hrn. Hammerschmidt fällt die specifische Drehung des Hyoscyamins bei einer Temperaturerhöhung von 9° von 21.23 auf 20.43, also ziemlich stark. Die Schwankungen der Curven auf Tafel III werden wohl hauptsächlich aus dem wechselnden Einfluss der Tagestemperatur auf die Reaction zu erklären sein.

richtungen regulirt, auch das specifische Gewicht und Concentration der Lösungen genauer berücksichtigt werden. Ferner ist die Art und Geschwindigkeit der Nebenreaction unter verschiedenen Umständen zu studiren.

Die Hauptresultate dieser Mittheilung sind denn hiernach folgende:

1. Die Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin unter dem Einflusse von Basen ist eine katalytische Wirkung, wie die Inversion des Rohrzuckers, im Sinne der Definition von Berzelius.

2. Neben jener katalytischen Umwandlung findet sehr langsam, bei stärkerer Concentration der Basen rascher eine Nebenreaction statt, welche in der Spaltung des Atropins in der Kälte (in Tropasäure und Tropin) besteht.

3. Das Atropin ist eine optisch active, schwach linksdrehende Substanz. Annähernd ist $[\alpha]_D = -1.89$. Um möglichst hyoscyaminfreies Atropin zu erhalten, behandelt man dasselbe am besten mit sehr verdünnter Alkalilösung in der Kälte bis zur Constanz seines optischen Drehungsvermögens. Umkrystallisiren des Goldsalzes ist hierzu weniger zweckmässig.

4. Die Guldberg-Waage'schen Massenwirkungen kommen bei der geprüften Reaction in der Drehungsabnahme zum Ausdruck.

5. Ebenso ist die Reihenfolge der Affinitätsgrössen der Basen in den polaristrobometrischen Daten erkennbar.

6. Die Störungen der Hauptreaction durch die Nebenreaction scheinen in einer nicht zu complexen Beziehung zu den Affinitätsgrössen der Basen zu stehen, da die Reihenfolge der Geschwindigkeiten gewahrt bleibt. Darnach ist:

7. Aussicht vorhanden, durch eingehendere Messungen die Wirkungsconstanten der Basen auch mit Hilfe dieser Methode zu bestimmen. Wir gedenken dies zu versuchen.

8. Für die Fabrikation von Hyoscyamin und Atropin dürfte es von Interesse sein, dass auch das Natriumcarbonat die Ueberführung von Hyoscyamin in Atropin bewirkt und dass Ammoniak jene Veränderung am langsamsten von allen hierauf untersuchten Basen vollzieht. Die Geschwindigkeit der Reaction für das Natriumcarbonat[1]) ist ungefähr die der äquivalenten Menge Dimethylamin, also ziemlich gering.

---

[1]) Wir gedenken auch die Wirkungen anderer basischer Salze, sowie den Einfluss von Neutralsalzen zu studiren.

512. R. Stierlin: Berichtigung.

(Eingegangen am 10. August.)

Im 11. Heft dieses Jahrgangs der »Berichte« S. 2120 habe ich neben anderen Derivaten des Benzoylessigesters auch zwei Verbindungen von den Formeln $C_{14}H_{12}N_2O$ (Schmelzpunkt 129°) und $C_{15}H_{12}N_2O_3$ (Schmelzpunkt 142°) beschrieben. Inzwischen wurde ich von Hrn. E. Bamberger durch eine Privatmittheilung freundlichst darauf aufmerksam gemacht, dass er diese beiden Körper mit denselben Eigenschaften bereits vor 3 Jahren (Ber. XVIII, S. 2564) erhalten hat. Leider war mir aber die Arbeit des genannten Forschers entgangen, und ich erlaube mir daher an dieser Stelle mein Versehen zu berichtigen.

Göttingen, August 1888.

Nächste Sitzung: Montag, 10. September 1888, Abends 7 ½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45/46.